



UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO - UFOP
ESCOLA DE MINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS - DEMIN



PEDRO HENRIQUE JUNQUEIRA RESENDE

**CARACTERIZAÇÃO DAS FASES TRANSFORMADAS A PARTIR DE PIRITA
FRAMBOIDAL**

OURO PRETO – MG
2024

PEDRO HENRIQUE JUNQUEIRA RESENDE

CARACTERIZAÇÃO DAS FASES TRANSFORMADAS A PARTIR DE PIRITA
FRAMBOIDAL

Projeto submetido à apreciação da banca examinadora de graduação em Engenharia de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte dos requisitos necessários para a obtenção de grau de Bacharel em Engenharia de Minas.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Martins Graça.

Coorientador: Doutor Henrique Nogueira Soares.

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

R433c Resende, Pedro Henrique Junqueira.
Caracterização das fases transformadas a partir de pirita framboidal.
[manuscrito] / Pedro Henrique Junqueira Resende. - 2024.
47 f.: il.: color., gráf., tab., mapa.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Martins Graça.
Coorientador: Dr. Henrique Nogueira Soares.
Monografia (Bacharelado). Universidade Federal de Ouro Preto.
Escola de Minas. Graduação em Engenharia de Minas .

1. Sulfeto de ferro - Pirita. 2. Caracterização mineral. 3. Sedimentação e depósitos - Formação Gramame (PB). I. Graça, Leonardo Martins. II. Soares, Henrique Nogueira. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU 551.351

Bibliotecário(a) Responsável: Sione Galvão Rodrigues - CRB6 / 2526



FOLHA DE APROVAÇÃO

Pedro Henrique Junqueira Resende

CARACTERIZAÇÃO DAS FASES TRANSFORMADAS A PARTIR DE PIRITA FRAMBOIDAL

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Minas

Aprovada em 19 de fevereiro de 2024.

Membros da banca

Dr Leonardo Martins Graça - Orientador - Universidade Federal de Ouro Preto
Dr Ricardo Augusto Scholz Cipriano - Universidade Federal de Ouro Preto
Dr Henrique Nogueira Soares - Universidade Federal de Ouro Preto

Dr Leonardo Martins Graça, orientador do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito na Biblioteca Digital de Trabalhos de Conclusão de Curso da UFOP em 14/03/2024



Documento assinado eletronicamente por **Leonardo Martins Graça, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 14/03/2024, às 14:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0684360** e o código CRC **BE3E141E**.

Dedico este trabalho ao meu pai Geraldo
Magno de Resende e minha mãe Heloísa
Helena Carvalho Junqueira

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao meu orientador científico Professor Doutor Leonardo Martins Graça, pelo acompanhamento, disposição e dedicação durante todo o semestre.

Registro também minha gratidão aos meus colegas de curso Vitor Brito Neri Pereira e Henrique Nogueira pelo apoio na execução deste trabalho.

Agradeço aos professores do DEMIN pela excelente didática e comprometimento em passar o aprendizado durante toda minha graduação. Aos meus amigos de minha cidade natal em Lavras – MG e aos meus familiares da família Resende e Junqueira.

Por fim, agradeço à eterna e gloriosa República Aquarius pelo convívio e amizade durante todos estes anos.

RESUMO

A pirita é um sulfeto de ferro que se cristaliza em diferentes ambientes geológicos. Quando seus agregados de cristais mostram uma morfologia esférica é denominada de pirita framboidal. Esses agregados são frequentemente relacionados a ambientes marinhos com matéria orgânica e fluidos hidrotermais. Dados texturais marcam o registro com informações referentes ao processo de cristalização no ambiente geológico. Além disso, esse agregado com presença de polimorfo pode alterar para outras fases minerais, o que ocorre com a pirita framboidal da Formação Gramame. O projeto investiga as fases transformadas a partir de pirita framboidal da bacia do Paraíba, mais precisamente da Formação Gamame em João Pessoa. Por meio de estereomicroscópio, difração de raios X e microscopia eletrônica serão caracterizadas as fases minerais resultantes da transformação da pirita framboidal.

Palavras-chave: Pirita framboidal, química mineral, sulfato.

A B S T R A C T

Pyrite is an iron sulfide that crystallizes in different geological environments. When its crystal aggregates show a spherical morphology, it is called framboidal pyrite. These aggregates are often related to marine environments with organic matter. Textural data record information regarding the crystallization process in the geological environment. Furthermore, this aggregate with the presence of polymorphs can change to other mineral phases, which occurs with framboidal pyrite from the Gramame Formation. The project investigates the phases transformed from framboidal pyrite from the Paraíba basin, more precisely from the Gamame Formation in João Pessoa. Using a stereomicroscope, X-ray diffraction and electron microscopy, the mineral phases resulting from the transformation of framboidal pyrite will be described.

Keywords: Framboidal pyrite, mineral chemistry, sulfate

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Cella unitária da pirita (FeS ₂) As esferas no centro e vértices das faces da cela unitária cúbica, são átomos de Fe. Cada átomo de Fe está no centro de um octaédrico ligeiramente distorcido, com sulfetos presentes nos vértices (MINDAT, 2023).	12
Figura 2: Cella unitária de marcassita, onde as esferas vermelhas representam átomos de ferro e as amarelas representam átomos de enxofre (MINDAT, 2023).	13
Figura 3: Cella unitária da estrutura do enxofre, em que a cor amarelo representa seus átomos (MINDAT, 2023).	14
Figura 4: Cella unitária de melanterita, onde as esferas vermelhas, marrons, amarelas e azuis representam átomos de oxigênio, ferro, enxofre e tungstênio, respectivamente (MINDAT, 2023).	15
Figura 5: Cella unitária de greigita, onde as esferas marrons e amarelas representam átomos de ferro e enxofre, respectivamente (MINDAT, 2023).	15
Figura 6: Cella unitária de mackinawita, onde as esferas marrons e amarelas representam átomos de ferro e enxofre, respectivamente (MINDAT, 2023)	16
Figura 7: Cella unitária de pirrotita, onde as esferas marrons e amarelas representam átomos de ferro e enxofre, respectivamente (MINDAT, 2023)	17
Figura 8: Cella unitária de hematita, onde as esferas marrons e vermelhas representam átomos de ferro e oxigênio, respectivamente (MINDAT, 2023)	18
Figura 9: Cella unitária de gipsita, onde as esferas verdes, vermelhas e amarela representam átomos de cálcio, oxigênio e enxofre, respectivamente (MINDAT, 2023)	18
Figura 10: Equação proposta pelo autor e esquema mostrando a diferença entre as reações do tipo I e as reações do Tipo II	24
Figura 11: Mapa de localização e compartimentação da Bacia da Paraíba e Bacias vizinhas. (Modificada de (SOBRAL, 2018).	27
Figura 12: Carta estratigráfica das litologias da Bacia da Paraíba (Extraído de (BARBOSA <i>et al.</i> , 2003; BARBOSA; <i>et al.</i> , 2006)	27
Figura 13: Estereomicroscópio utilizado no Laboratório de Microscopia do DEGEO - UFOP	29
Figura 14: Gral e pistilo de ágata, laboratório de Gemologia - UFOP	30
Figura 15: Difratorômetro de raios X - Laboratório de Microscopia Ótica e Difração o de raios X (DEMIN - UFOP)	31
Figura 16: Descrição macroscópica da amostra de pirita com morfologia globular. A) Amostra natural que ilustra a os minerais amarelo e branco. B) Sessão da pirita framboidal exposta a umidade natural as fases em amarelo e branco	32
Figura 17: Imagem de Microscópio eletrônico referente a área 1, com os pontos referentes aos espectros 1,2 e 3	33
Figura 18: Espectros 1,2 e 3, obtidos da área 1	34
Figura 19: Imagem de Microscópio eletrônico referente a área 2, com os pontos referentes aos espectros 7,10,11 e 13	35

Figura 20: Espectros 7,10,11 e 13, obtidos da área 2.....	35
Figura 21: Imagem de Microscópio eletrônico referente a área 3, com os pontos referentes aos espectros 15,16,17 e 22.....	35
Figura 22: Espectros 15,16, 17 e 22, obtidos da área 3.....	36
Figura 23: Imagem de Microscópio eletrônico referente a área 4, com os pontos referentes aos espectros 24,25 e 26.....	36
Figura 24: Espectros 24,25 e 26, obtidos da área 4.....	37
Figura 25: Difratoograma de raios X da amostra de pirita. Fonte: análise de DRX.....	38
Figura 26: Difratoograma de raios X da amostra de pirita. Fonte: análise de DRX.....	38

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	Objetivos	10
1.1.1	Objetivo Geral.....	10
1.1.2	Objetivos Específicos	11
1.2	Justificativa.....	11
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1	Sulfetos Investigados.....	12
2.2	Pirita	12
2.3	Marcassita.....	13
2.4	Enxofre nativo	14
2.5	Melanterita.....	14
2.6	Greigita.....	15
2.7	Mackinawita	16
2.8	Pirrotita.....	16
2.9	Hematita	17
2.10	Gipsita	18
2.11	Gênese da Pirita.....	19
2.12	Formação da Pirita Framboidal	19
2.13	Fases transformadas da pirita	20
2.14	Aproveitamento de rejeito piritoso de minas de carvão no Brasil.....	26
2.15	Formação Gramame	26
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1	Estereomicroscópico.....	29
3.2	Preparação das amostras para difração de raios X.....	30
3.3	Microscópico Eletrônico de Varredura	31
4	RESULTADOS	32
4.1	Descrição macroscópica	32
4.2	Resultados do Microscópio Eletrônico de Varredura.....	33
4.3	Resultado da Difração de raios X.....	37
5	DISCUSSÃO	39
5.1	Consequências das transformações da pirita em minas no Brasil	41
6	CONCLUSÃO	42
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

1 INTRODUÇÃO

Minerais da classe dos sulfetos ocorrem tanto em rochas ígneas quanto metamórficas e sedimentares, muitas vezes com estreita relação com elementos químicos de importância econômica como Ag, Pb, Cu, Hg, Sb, Ni, As, Mo e Zn, (BOWLES *et al.*, 2011; REDDY & HOUGH, 2013; VAUGHAN & CORKHILL, 2017; FONTBOTÉ *et al.*, 2017). Em ambiente sedimentar ocorre sob condição redutora de S^{2+} e podem ocorrer como agregados de pirita. Quando registra a morfologia esférica constituída por microcristais equidimensionais ou apresenta um ordenamento distinto com diferentes padrões de empacotamento é chamada de pirita framboidal (RICKARD & BUTLER, 2000). Esse tipo de agregado cristalino tem sido relacionado a rochas carbonáticas, magmáticas e em sedimentos marinhos com matéria orgânica abundante. Além disso, em ambientes lacustres e colunas de água anóxida. Os processos geradores desse tipo específico de pirita são robustos e não estão restritos a apenas condições físicas e químicas (OHFUJI & AKAI, 2002; SAWLOWICZ, 1993; WILKIN & BARNES, 1997). As características texturais desses agregados refletem as condições do ambiente geológico que foi submetido durante a sua cristalização e traz importantes informações referentes à sua gênese. Além disso, específicos framboides como os da Formação Gramame registram minerais secundários resultantes de transformações químicas quando expostos a condições de pressão e temperatura atmosférica. Por sua vez, esses minerais secundários, podem ter importante papel na indústria da mineração. Nessa linha de pesquisa a investigação será conduzida a partir de estereomicroscópio para obter o registro de imagens das distintas fases observadas além da pirita. A partir do microscópio eletrônico de varredura e difração de raios X serão realizadas análises para determinação das fases minerais secundárias. Com as fases minerais determinadas as reações químicas para as novas fases transformadas serão caracterizadas, descritas e associadas as fases descritas em minas sulfetadas bem como no seu processo industrial.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Caracterizar a pirita da Formação Gramame e as fases geradas a partir de transformação ocorrida quando a amostra foi exposta em contato com a umidade natural.

1.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos foram:

- obter o registro de imagens das distintas fases transformadas a partir da pirita com estereomicroscópio;
- registrar as equações químicas relacionadas a transformação de pirita quando exposta à umidade natural;
- realizar análises para identificação das fases transformadas utilizando microscópio eletrônico de varredura e difração de raios X;
- descrever a reação química relacionada a amostra investigada;
- associar a reação química descrita com as registradas na literatura relacionada a exploração de sulfetos.

1.2 Justificativa

O trabalho de Sweeney e Kaplan (1973) sintetiza a formação e característica desse sulfeto em sedimentos marinhos. Já o trabalho de Rickard e Butler (2000) relaciona as mudanças de fases minerais e condições termoquímicas para sua ocorrência. A partir desse conhecimento já registrado na literatura, o projeto visa corroborar com o conhecimento no que se refere as transformações posteriores, em condições de ambiente natural de temperatura e pressão que podem ocorrer com este sulfeto em questão. Caracterizar as novas fases decorrentes de uma transformação em condições de ambiente natural pode abrir portas para novas possibilidades de compostos químicos a partir de transformações naturais com novas aplicações na ciência dos materiais. Além disso, associar essas transformações com mineralizações de sulfeto, já que existe pirita framboidal como a de Marrocos que não mostra essa similaridade na transformação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Sulfetos Investigados

A amostra investigada é um sulfeto e refere-se a um agregado de pirita. Especificamente, para essa investigação os sulfetos de interesse são a pirita do sistema isométrico e o seu polimorfo de estabilidade em temperaturas menores, a marcassita, que pertencente ao sistema ortorrômbico. Além dessas fases, constata-se na literatura outros minerais que podem estar associados à ocorrência da pirita, como marcassita, enxofre nativo, melanterita, greigita, mackinawita, pirrotita, hematita e gipsita, que serão detalhados a seguir.

2.2 Pirita

A pirita é um sulfeto de ferro (FeS_2) que apresenta quando puro, teores de 46,6 % de ferro e 53,4 % de enxofre. Pertence ao sistema cristalino isométrico, de grupo espacial $\text{Pa}\bar{3}$, com parâmetro de cela $a = 5,417 \text{ \AA}$ e volume de cela igual a $158,96 \text{ \AA}^3$ (BAYLISS, 1977). Os átomos de Ferro (Fe) estão localizados nos vértices e centrados nas faces do cubo. Os átomos de enxofre situam-se nos vértices dos octaedros que coordenam os átomos de Fe. A Figura 1 ilustra a posição espacial dos átomos de Fe e S presentes na cela unitária da pirita (SUN *et al.*, 2011; VAUGHAN & CORKHILL, 2017).

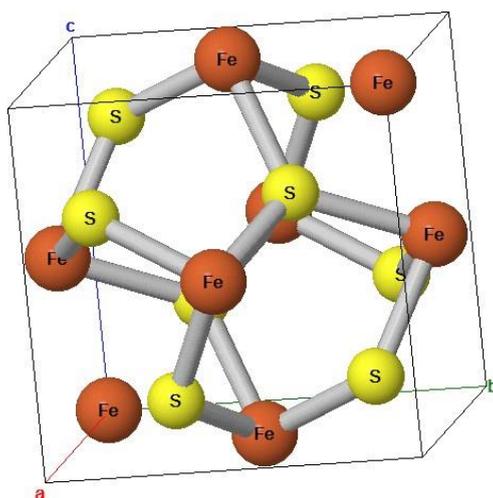


Figura 1: Cela unitária da pirita (FeS_2) As esferas no centro e vértices das faces da cela unitária cúbica, são átomos de Fe. Cada átomo de Fe está no centro de um octaédrico ligeiramente distorcido, com sulfetos presentes nos vértices (MINDAT, 2023).

A pirita ocorre com hábito cúbico, piritoedro, pentadodecaedro ou octaédrico e pode possuir a macla cruz de ferro desenvolvida a partir da penetração de um cristal rotacionados em 180° ao redor do eixo de zona [110] em relação ao outro cristal. Se cristaliza tanto em temperaturas menores que 150° C, quanto em temperaturas superiores 500° C. Pode resultar de diferenciação magmática, como acessório em rochas ígneas, em metamorfismo de contato e veios hidrotermais. Além disso, ocorre como mineral primário e secundário em rochas sedimentares (MUROUWCHICK & BARNES, 1987; WILKIN & BARNES, 1996; KLEIN & DUTROW, 2012; RICKARD & LUTHER, 2007).

2.3 Marcassita

A marcassita (FeS₂) é um polimorfo da pirita com uma estrutura cristalina do sistema ortorrômbico com parâmetros de célula $a = 3.37\text{Å}$, $b = 4.44\text{Å}$, $c = 5.39\text{Å}$ e podem se formar em temperaturas abaixo de 100° C e em ambientes ácidos (BUERGER, 1931; SCHOONEN & BARNES, 1991). A cela unitária da marcassita é representada conforme Figura 2.

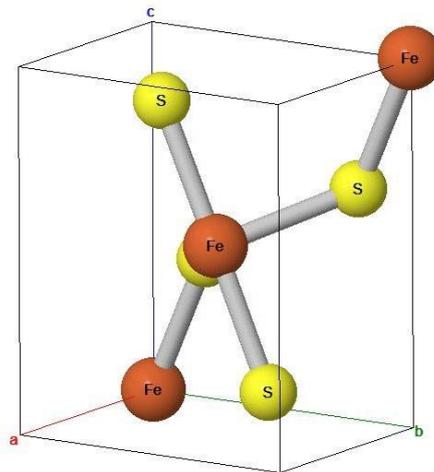


Figura 2: Cela unitária de marcassita, onde as esferas vermelhas representam átomos de ferro e as amarelas representam átomos de enxofre (MINDAT, 2023).

A marcassita apresenta cristais de cor amarelo e quanto a diáfaneidade são opacos e brilho metálico. É frequentemente encontrado em rochas sedimentares e camadas de carvão (HOWIE, 2006). A pirita, forma mais estável de FeS₂, se forma sob condições de temperaturas mais altas e menor acidez ou em ambientes alcalinos. A diferença entre pirita e marcassita é essencialmente uma ligação diferente dessas unidades, ao mesmo tempo que satisfaz a coordenação octaédrica, coordenação 6, e tetraédrica, coordenação 3, requeridas pela cela unitária.

2.4 Enxofre nativo

A cela unitária do sistema ortorrômbico do enxofre nativo é composta por 16 desses anéis. Constituído por oito átomos que formam moléculas de S_8 ligadas. Estes anéis são ligados uns aos outros pelas forças de Van der Waals com um espaçamento relativamente grande entre os anéis (KLEIN & DUTROW, 2012). Os parâmetros da cela unitária são definidos como $a = 10,468 \text{ \AA}$, $b = 12,870 \text{ \AA}$, $c = 24,49 \text{ \AA}$. As estruturas cristalinas mais comuns são ortorrômbicas (enxofre α) e o prisma monoclinico (enxofre β). A temperatura de transição entre essas formas é de $95,5^\circ \text{ C}$. Em ambos os casos o enxofre nativo registra moléculas cíclicas S_8 (BITTENCOURT, 2018). A cela unitária do enxofre nativo é demonstrada na Figura 3.

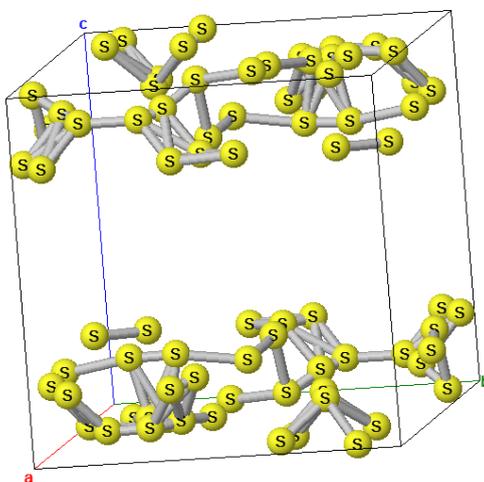


Figura 3: Cela unitária da estrutura do enxofre, em que a cor amarelo representa seus átomos (MINDAT, 2023).

2.5 Melanterita

A melanterita é um sulfato de ferro, de fórmula molecular $Fe^{2+}(H_2O)_6SO_4 \cdot H_2O$ formado após a decomposição da pirita ou de outros minerais devido à ação das águas superficiais e que se cristaliza em temperatura ambiente (ATENCIO & HYPOLITO, 2011). Apresenta sistema cristalino monoclinico, com parâmetros de cela $a = 14,077 \text{ \AA}$, $b = 6,509 \text{ \AA}$, $c = 11,054 \text{ \AA}$, $\beta = 105,6^\circ$. A Figura 4 demonstra a cela unitária da melanterita.

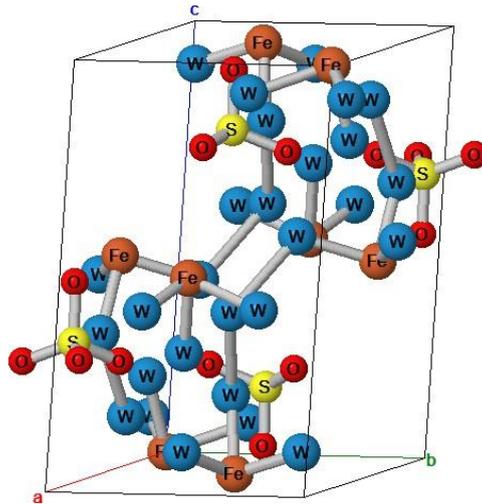


Figura 4: Cella unitária de melanerita, onde as esferas vermelhas, marrons, amarelas e azuis representam átomos de oxigênio, ferro, enxofre e tungstênio, respectivamente (MINDAT, 2023).

2.6 Greigita

A greigita é um sulfeto de ferro de fórmula química Fe_3S_4 , de hábito cúbico, parâmetro de célula $a = 9,876 \text{ \AA}$ e grupo espacial $Fd3m$. O mineral é de cor preta, opaco, isotrópico, fortemente magnético; possui estabilidade térmica entre 238°C e 282°C . (SKINNER *et al.*, 1964). A Figura 5 ilustra a célula unitária da greigita com distribuição espacial dos elementos químicos Fe e S.

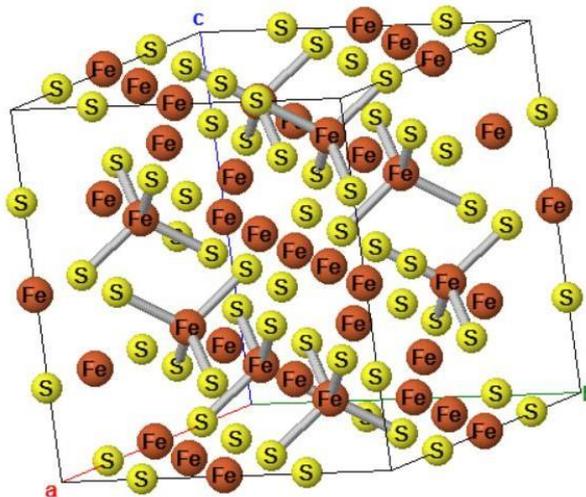


Figura 5: Cella unitária de greigita, onde as esferas marrons e amarelas representam átomos de ferro e enxofre, respectivamente (MINDAT, 2023).

2.7 Mackinawita

A mackinawita é um mineral da classe sulfeto com fórmula química FeS. Apresenta cor bronzado, de brilho metálico e transparência opaco; possui dureza aproximada de 2 na escala de Mohs e densidade 4,17 g/cm³. Seu sistema cristalino é tetragonal, possui parâmetros de célula $a = 3,67\text{Å}$, $c = 5,03\text{Å}$, e grupo espacial P4/nmm. Sua temperatura máxima de estabilidade é aproximadamente 266° C (LENNIE *et al.*, 1995). A Figura 6 a seguir demonstra sua cela unitária.

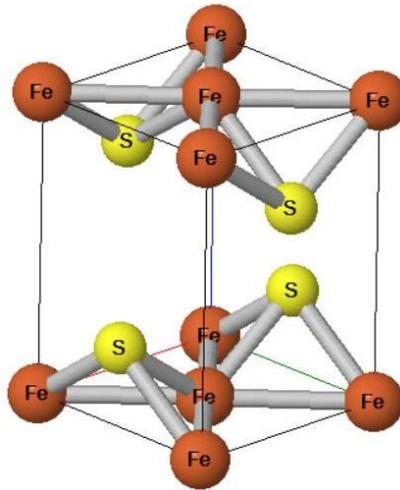


Figura 6: Cella unitária de mackinawita, onde as esferas marrons e amarelas representam átomos de ferro e enxofre, respectivamente (MINDAT, 2023).

2.8 Pirrotita

A pirrotita é um mineral da classe dos sulfetos de fórmula química Fe_{1-x}S. Apresenta cor marrom bronze, vermelho bronze ou marrom escuro, com brilho metálico, transparência opaco, dureza entre 3 e 4 na escala de Mohs e densidade entre 4,58 e 4,65 g/cm³. Pode demonstrar sistema de cristal monoclínico com parâmetros de célula $a = 11,88\text{Å}$, $b = 6,87\text{Å}$, $c = 22,79\text{Å}$ $\beta = 90,47^\circ$ (Pirrotita-4C de fórmula Fe₇S₈), $a = 6,8673(4)\text{Å}$, $b = 28,6536(9)\text{Å}$, $c = 6,8592(4)\text{Å}$ $\beta = 119,975(7)$ (Pirrotita-5C de fórmula Fe₉S₁₀) e $a = 6,8973(15)\text{Å}$, $b = 11,954(3)\text{Å}$, $c = 17,602(4)\text{Å}$ $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 101,302(4)$, $\gamma = 90$ (Pirrotita-6C de fórmula Fe₁₁S₁₂); ortorrômbico com parâmetros de célula $a = 3,433(9)\text{Å}$, $b = 5,99(2)\text{Å}$, $c = 5,7432(5)\text{Å}$ $\beta = 90^\circ$ (Pirrotita-11C de fórmula Fe₁₀S₁₁) e hexagonal, de fórmula Fe₁₀S₁₁ (Pirrotita-11H) e Fe₉S₁₀

(Pirrotita-7H) (TOKONAMI *et al.*, 1972). Sua cela unitária é representada pela Figura 7 a seguir.

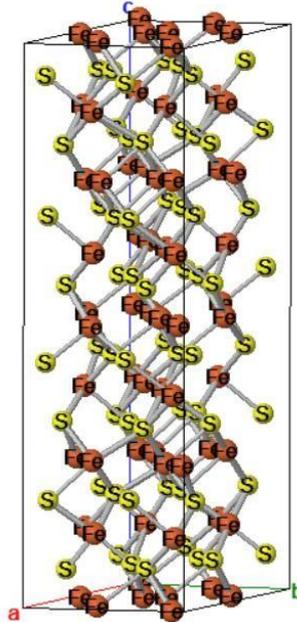


Figura 7: Cela unitária de pirrotita, onde as esferas marrons e amarelas representam átomos de ferro e enxofre, respectivamente (MINDAT, 2023).

A pirrotita é encontrada com pentlandita em rochas ígneas básicas, veios e rochas metamórficas. Também é frequentemente encontrado com pirita, marcassita e magnetita. Possui poderes magnéticos variados, dependendo do número de vagas de Fe na estrutura cristalina.

2.9 Hematita

A hematita é um mineral da classe óxidos de fórmula química Fe_2O_3 . Possui cor do cinza aço ao preto. Quanto a diafanidade é opaco e seu traço é vermelho-ferrugem brilhante em materiais terrosos, de brilho metálico, submetálico, opaco e terroso com transparência opaco; dureza entre 5 e 6 na escala de Mohs. Apresenta sistema de cristal trigonal com parâmetros de célula $a = 5,038(2)\text{Å}$, $c = 13,772(12)\text{Å}$ e grupo espacial $R3c$ (FINGER & HAZEN, 1980). A Figura 8 a seguir representa sua cela unitária.

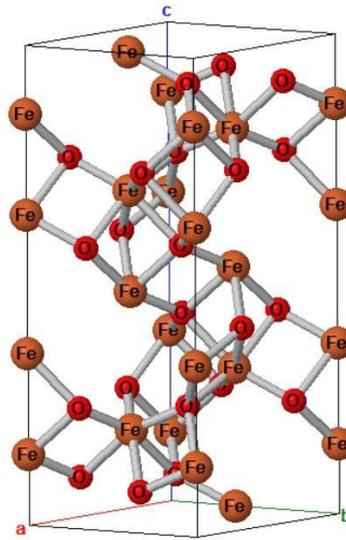


Figura 8: Cella unitária de hematita, onde as esferas marrons e vermelhas representam átomos de ferro e oxigênio, respectivamente (MINDAT, 2023).

2.10 Gipsita

A gipsita é um mineral da classe dos sulfatos de fórmula química $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. É incolor a branco e transparente, translúcido ou opaco; com densidade 2,312 a 2,322 g/cm^3 . Seu sistema de cristal é monoclinico com parâmetros de célula $a = 5,679(5) \text{ \AA}$, $b = 15,202(14) \text{ \AA}$, $c = 6,522(6) \text{ \AA}$ $\beta = 118,43^\circ$. Sua morfologia se dá por cristais tabulares finos a grossos, também prismático, robusto a acicular, com a zona do prisma frequentemente estriada. Os cristais podem ter superfícies deformadas ou podem estar dobrados ou torcidos. Aglomerados de cristais lenticulares em forma de roseta são comuns (WOOSTER, 1936). Sua célula unitária é representada pela Figura 9 a seguir.

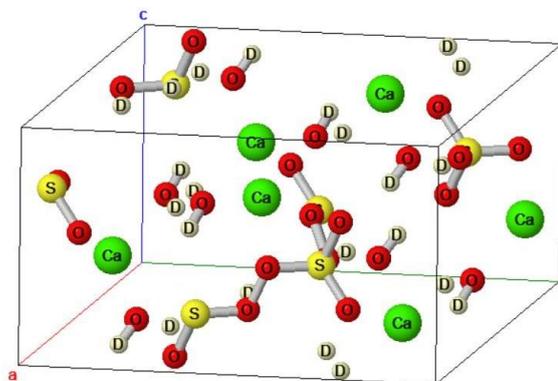
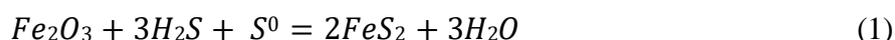


Figura 9: Cella unitária de gipsita, onde as esferas verdes, vermelhas e amarela representam átomos de cálcio, oxigênio e enxofre, respectivamente (MINDAT, 2023).

Encontrado como material maciço, incluindo a variedade de alabastro; e cristais transparentes, a variedade selenita; e, fibroso paralelo, a variedade de longarina de cetim.

2.11 Gênese da Pirita

A pirita é o principal mineral da classe do sulfeto que ocorre na crosta terrestre. Os sulfetos nos sedimentos são formados principalmente de produtos de bactérias redutoras de sulfato. Esses microrganismos liberam H_2S em suas reações de redução conforme demonstrado pela Equação 1 (RICKARD *et al.*, 2017)



A pirita (FeS_2) é formada por meio da precipitação de sulfetos em sistemas hidrotermais, que pode ser desencadeada pela desestabilização de complexos de enxofre contendo metais em ambientes de temperatura entre $500^\circ C$ e $100^\circ C$. O enxofre em seu estado reduzido é um fator fundamental para formação do mineral. (FONTBOTÉ *et al.*, 2017).

2.12 Formação da Pirita Framboidal

Quando a pirita registra a morfologia esférica constituída por microcristais equidimensionais ou apresenta um ordenamento distinto com diferentes padrões de cristalização é chamada de pirita framboidal (RICKARD & BUTLER, 2000). O desenvolvimento e a consistência dos framboides são impactados por diversos elementos como a química disponível, a estrutura dos microcristais, bem como a tensão superficial, os efeitos eletrostáticos e as influências do campo magnético. Os framboides podem ocorrer durante a transformação do precipitado inicial de sulfeto de ferro em greigita (SAWLOWICZ, 1993).

Segundo Wilkin e Barnes (1997) a sequência no grau de agregação dos microcristais de sulfetos de ferro é explicada como sendo um resultado de quatro etapas: a) nucleação e crescimento de microcristais de sulfeto de ferro b) transformação dos microcristais em greigita (Fe_3S_4); c) agregação dos cristais de tamanho uniforme de greigita (no crescimento do frambóide); e d) substituição dos frambóides de greigita por pirita.

Segundo Schoonen e Barnes (1991) a sequência de formação seria representada por uma fase rica em S, fase Fe-S:

FeS amorfo ($\text{Fe}_{1,11}\text{S} - \text{Fe}_{1,09}\text{S}$) \rightarrow mackinawita ($\text{FeS}_{0,93} - \text{FeS}_{0,96}$) \rightarrow greigita (Fe_3S_4) \rightarrow pirita (FeS_2).

Em um passo subsequente, no processo de agregação dos microcristais, a teoria descrita por Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek, conhecida com DLVO, esclarece que a formação de aglomerados é influenciada por diversas forças que atuam sobre cada partícula, tais como gravidade, interações magnéticas e cinética de agregação. Assim, como pelas forças interparticuladas com as interações elétricas e força de van der Waals. Por fim, a formação da pirita framboidal é uma consequência direta da formação da greigita, uma vez que, sendo termodinamicamente instável, sua transformação em pirita ocorre para que a estrutura framboidal alcance estabilidade termodinâmica (WILKIN & BARNES, 1997).

2.13 Fases transformadas da pirita

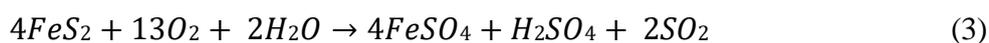
Serão apresentados nessa seção as transformações químicas relacionadas ao objeto de estudo. Os principais produtos dos quais a pirita pode ser precursora são: enxofre, ácido sulfúrico (H_2SO_4), hematita, dióxido de enxofre (SO_2), fertilizantes (após formação de ácido sulfúrico), sulfatos ferrosos (várias hidratações) (PETERSON, 2008)

Segundo Azevedo e Lama (2013), na presença de oxigênio, tanto a pirita quanto a marcassita decompõem-se em sulfato de ferro (FeSO_4) e dióxido de enxofre. Além disso, quando exposta em um ambiente que há presença de água (alta umidade relativa $> 60\%$), há também formação de ácido sulfúrico. Tais ocorrências são mais propícias a ocorrerem quando não estão bem cristalizadas, na forma de microesferas. As reações que ocorrem com a oxigenação da pirita e da marcassita estão representadas a seguir:

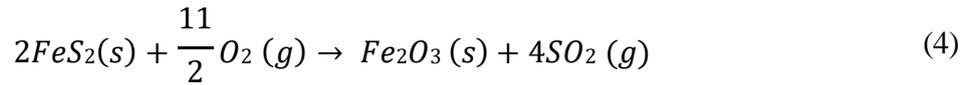
a) Em contato com o ar atmosférico:



b) Em contato com ambiente com alta UR:



Segundo Peterson *et al.*, (2004) a reação de oxidação da pirita em atmosfera oxidante isenta de H_2O ocorre da seguinte maneira:



Este processo ocorre a partir de 350° C e é conhecido como ustulação e em atmosferas ricas em oxigênio há a formação de dióxido de enxofre e hematita (Fe₂O₃). O autor também revela que o rejeito piritoso gerado pela mineração de carvão, seguindo tais métodos, pode ser transformado em:

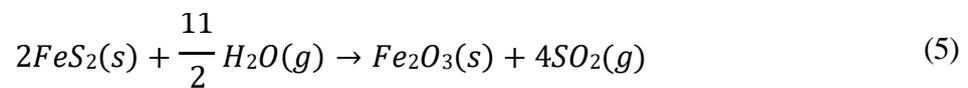
a) Enxofre elementar através de eletrodeposição.

b) Sulfato ferroso mono e hepta hidratado a partir de um processo térmico, onde a solubilização em água a 70° C e posterior filtração, que retira os elementos nocivos. Nesse momento pode-se escolher qual tipo de sulfato ferroso será gerado, monohidratado (FeSO₄.H₂O) ou heptahidratado (FeSO₄.7H₂O).

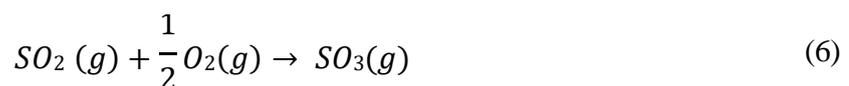
c) Ácido Sulfúrico e Hematita:

O SO₂ (g) gerado na oxidação direta da pirita com O₂(g) pode ser utilizado para a produção de ácido sulfúrico a partir de contato. O processo ocorre da seguinte forma:

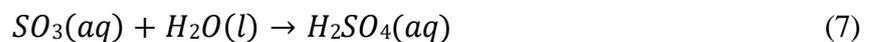
1. Ustulação da pirita:



2. Oxidação do SO₂(g) a SO₃ (g):

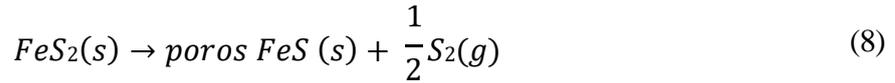


3. Reação do SO₃(g) com H₂O(g):



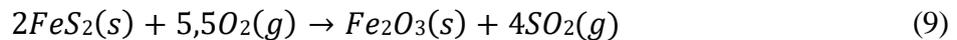
d) Hematita para indústria de corantes a partir de processo térmico, onde na mesma reação de ustulação ocorre a formação de Fe₂O₃ (s).

Também é possível a transformação da pirita e formação de uma estrutura de pirrotita (Fe_{1-x}S) e enxofre gasoso em uma atmosfera inerte, pode ser representada pela equação 8 (HANSEN *et al.*, 2003):

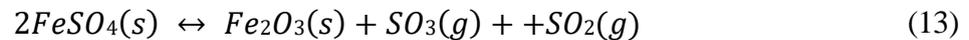
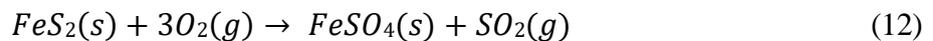
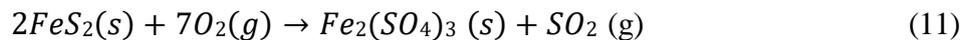


Em uma atmosfera que contém oxigênio, a decomposição da pirita pode manifestar-se por meio de diversos mecanismos. Dependendo das condições de temperatura, concentração de oxigênio, fluxo e tamanho das partículas, pode ocorrer a oxidação de maneira direta, envolvendo a formação e decomposição de sulfatos, ou em condições específicas em duas etapas. Na primeira etapa, ocorre a decomposição térmica da pirita, como em uma atmosfera inerte. Na segunda etapa, ocorre a oxidação da pirrotita formada (HU *et al.*, 2006).

Oxidação direta I.

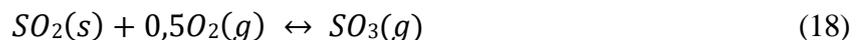
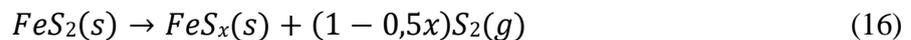


a) Formação e decomposição de sulfatos

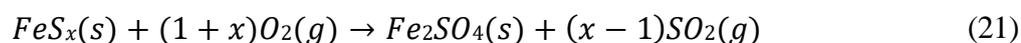
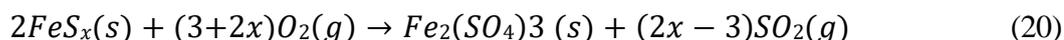
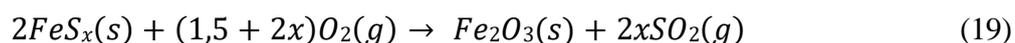


b) Oxidação indireta III.

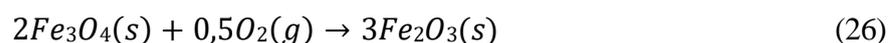
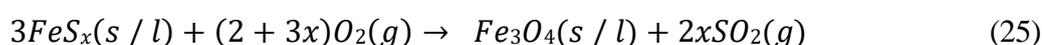
Decomposição térmica da pirita e oxidação do gás de enxofre:



Oxidação da pirrotita a aproximadamente 900 a 1000°C e possível formação e decomposição de sulfatos até 650°C:



V. Oxidação da pirrotita a temperaturas maiores que 900-1000°C:



Segundo Guevremont *et al.* (1998), que realizou um estudo mais detalhado da adsorção de água sobre a superfície da pirita a partir de PAX (do inglês- Photoemission of Adsorbed Xenon), a água é adsorvida em diferentes sítios sobre a superfície e a maioria das moléculas de água são adsorvidas molecularmente na superfície do mineral à temperatura ambiente, mas uma pequena parte da água apresenta-se dissociada.

Kendelewicz *et al.* (2004) investigou a interação de água com a pirita utilizando análises de XPS em sincrotron e levantaram que nenhum produto da oxidação do enxofre quando a superfície é exposta apenas à água, enquanto a exposição a uma atmosfera (1atm) de gás oxigênio leva a oxidação dos enxofres na superfície.

Buckley e Woods (1987) investigaram a reatividade da superfície da pirita gerada por uma amostra natural. Usando XPS, foi mostrado que após 14 dias expondo a amostra ao ar atmosférico ocorre a formação de quantidades significativas de SO_4^{2-} e que o ferro se apresenta na forma de hidróxido de ferro (II) hidratado ou na forma de sulfato de ferro (II). Também foi especulado que o sulfato de ferro é o produto majoritário no processo oxidativo.

De forma semelhante, Nesbitt e Muir (1994) utilizaram uma amostra da superfície fraturada da pirita expondo-a ao ar atmosférico por 24 horas. Pela análise dos dados de XPS obtidos, os autores assumiram que a superfície estaria coberta por OH^- , H_2O e O^{2-} e que é formado Fe^{3+} na superfície da pirita. Os sulfatos só foram detectados após 9 dias de exposição.

Usher *et al.*, (2004) investigou a reação da pirita exposta a água e oxigênio individualmente, e na mistura O₂/H₂O. Os experimentos indicaram três diferentes comportamentos de oxidação da pirita: (1) quando a pirita é exposta apenas à água, não ocorre a oxidação com formação de sulfatos, (2) quando exposta à apenas o oxigênio, ocorre uma pequena formação de sulfatos no meio, (3) e quando exposta à mistura O₂/H₂O ocorre a maior formação de sulfatos no meio.

Segundo Santos (2015), foi proposto dois tipos diferentes de reações que ocorrem sobre a superfície da pirita: Tipo I envolvendo dois sítios de ferro, e Tipo II envolvendo um sítio de ferro e um sítio de enxofre, demonstradas pela Figura 10 abaixo.

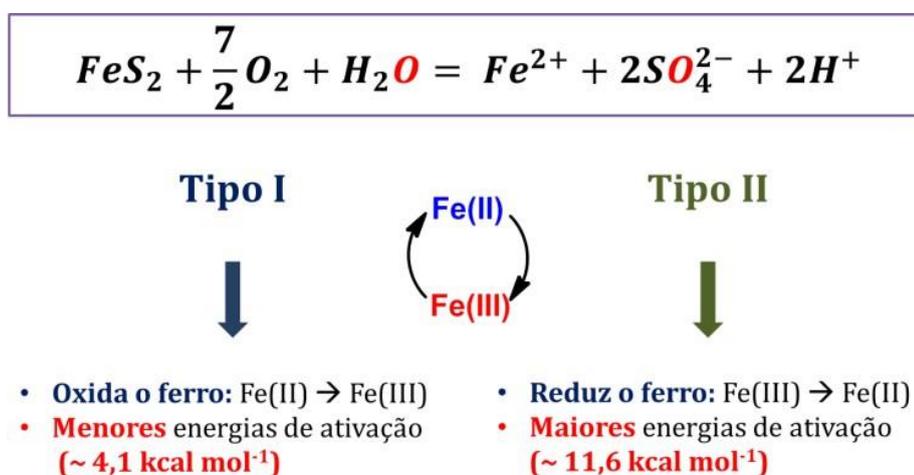


Figura 10: Equação proposta pelo autor e esquema mostrando a diferença entre as reações do tipo I e as reações do Tipo II.

As reações do Tipo I consomem as moléculas de água para formar os grupos Fe(III)-OH. Por outro lado, as reações do Tipo II ocorrem regenerando as moléculas de água na superfície. Para que isso ocorra, os grupos Fe(III)-OH reagem formando os grupos Fe(II)-OH₂ na superfície e, portanto, regenerando as moléculas de água na superfície. Outro aspecto importante, também evidenciado na equação, é que no final do processo oxidativo os ferros na superfície são liberados no meio na forma de íons Fe(II). Foi mostrado neste trabalho que a adsorção da molécula de oxigênio e as reações do Tipo I oxidam os sítios de ferro na superfície para Fe(III). As reações do Tipo II, por sua vez, reagem com um grupo ligado a um sítio de Fe(III), e após a reação ocorrer este mesmo sítio é reduzido para Fe(II), o que sugere fortemente que para formar sulfatos no meio os sítios de ferro na superfície devem voltar ao estado de oxidação inicial, +2.

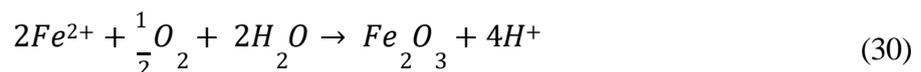
Nesbitt *et al.*, (1998) sugeriu um possível cenário químico, onde no momento da clivagem da pirita ocorre a quebra da ligação S-S do dímero S_2^{2-} , formando a espécie monossulfeto sobre a superfície. Baseado nisso, os autores sugeriram duas possibilidades para justificar as diferentes espécies de enxofre sobre a superfície clivada. A primeira possibilidade seria que, devido a presença de Fe^{2+} na superfície, poderia ocorrer a redução do íon S^+ para S^{2-} , representado pela reação química abaixo:



Ou, em uma segunda possibilidade, foi sugerido a seguinte reação, que não ocorre oxidação do Fe^{2+} :



Segundo Campo e Aguayo (1996), associações mineralógicas de gesso, óxidos de Fe e alguns oxi-hidróxidos como a melanterita ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) podem ser encontradas como produto da alteração da pirita em regiões sedimentares típicas de áreas de climas árido, assim como outros sulfatos hidratados. Tal processo é resultado da oxidação dos sulfetos presentes, resultando principalmente em ácido sulfúrico e óxidos de ferro, demonstrado pela seguinte equação:



Além disso, é importante relacionarmos também as análises termogravimétricas da pirita, cuja amostra é proveniente do rejeito da mineração de carvão sul catarinense. Após passar por análise termogravimétrica em atmosfera inerte indicou dois picos de temperatura, um a $115^\circ C$, atribuído a perda de água e outro a $538^\circ C$, relacionada à reação de liberação de S_2 . Quando realizada sob atmosfera de ar houve a presença de dois picos característicos, o primeiro a $122^\circ C$, referente a perda de água contida na amostra e o segundo pico à $433,21^\circ C$ que representa a reação de oxidação da pirita. (SOUZA *et al.*, 2012).

2.14 Aproveitamento de rejeito piritoso de minas de carvão no Brasil

Frasson (2018) buscou avaliar o potencial de desenvolvimento de material precursor dos resíduos da mineração de carvão em matrizes álcali ativadas., tendo como objetivo a realização de pré-tratamentos nos resíduos (moagem e calcinação). Além disso, buscou realizar estudo preliminar em pastas à base de rejeitos de mineração de carvão, avaliando o potencial de endurecimento, ganho de resistência e rigidez, assim como o estudo de pastas otimizadas, avaliando os produtos de reação formados durante os processos de álcali ativação e o ganho de resistência mecânica. Assim, a autora buscou produzir argamassas para a análise do comportamento mecânico e físico, visando identificar o potencial de produção de um produto aplicável.

Machado (2018) buscou a síntese de nanopartículas de sulfato ferroso a partir da biotransformação de rejeitos da mineração de carvão. Outra alternativa foi estudada por Oliveira (2018) que realizou pesquisas para incorporação do rejeito piritoso para obtenção de tijolo ecológico.

2.15 Formação Gramame

A bacia sedimentar costeira da Paraíba está situada no nordeste do Brasil e é delimitada ao norte pela falha de Mamanguape em João Pessoa e ao sul pela zona de cisalhamento de Pernambuco, nas proximidades de Recife (BARBOSA *et al.*, 2003). A estrutura da bacia é dividida em sub-bacias denominadas Olinda, Alhandra e Miriri, demarcadas por falhas no embasamento pré-cambriano. A Figura 11 expõe sua localização:



Figura 11: Mapa de localização e compartimentação da Bacia da Paraíba e Bacias vizinhas. (Modificada de (SOBRAL, 2018).

A estratigrafia da bacia é composta por cinco unidades: Barberibe, Itamaracá, Gramame, Maria Farinha e Barreiras, representada pela Figura 12 (BARBOSA *et al.*, 2006).

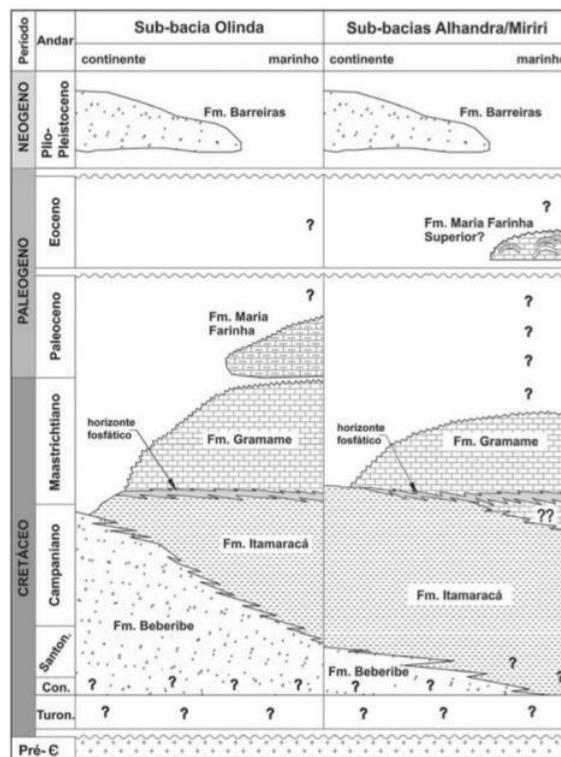


Figura 12: Carta estratigráfica das litologias da Bacia da Paraíba (Extraído de (BARBOSA *et al.*, 2003; BARBOSA; *et al.*, 2006).

A formação Gramame (Maastrichtiano), sedimentada em uma plataforma carbonática continental rasa, sob condições tectônicas relativamente tranquilas, é composta por calcários e margas intercaladas com argilas (MAURY, 1930; BEURLEN, 1967; BARBOSA *et al.*, 2006; BARBOSA *et al.*, 2007). Essa formação é rica em fósseis de organismos com carapaças e conchas, originados a partir de organismos soterrados devido a correntes de tempestades, que também causaram o retrabalho do substrato carbonático (BARBOSA, 2004; BARBOSA *et al.*, 2006). Registra-se a presença de pirita nas camadas de calcários e margas, assim como substituindo os icnitos de habitação em forma de tubos (BARBOSA *et al.*, 2006).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente será realizada uma revisão bibliográfica relacionada a pirita no que se refere aos polimorfos, as estruturas, as transformações químicas e fases minerais possíveis (etapa 1). Posteriormente, será realizada a descrição macroscópica da amostra e serão obtidas imagens para distinguir as fases e descrevê-las a partir das características morfológicas possíveis de serem observadas ao estereomicroscópio (etapa 2). A etapa posterior será destinada a preparação das amostras para análise ao microscópio eletrônico e por difração de raios X, das distintas fases distinguidas (etapa 3). Finalmente os dados químicos obtidos serão tratados e as reações químicas definidas para a interpretação e elaboração do manuscrito final (etapa 4). Além disso, os resultados obtidos serão associados as reações que ocorrem em minas que geram rejeitos piritosos no Brasil.

3.1 Estereomicroscópico

Para obtenção das imagens a partir da amostra foi utilizado o estereomicroscópio da marca Zeiss, localizado no Laboratório de Microscopia do DEGEO - UFOP. O equipamento é ilustrado pela Figura 13.



Figura 13: Estereomicroscópio utilizado no Laboratório de Microscopia do DEGEO - UFOP

3.2 Preparação das amostras para difração de raios X

Para que fosse possível a análise da amostra de pirita a partir de Difração de raios X, foi necessário adequá-la à granulometria correta. Dessa forma, a amostra foi devidamente pulverizada manualmente com o auxílio de um gral e pistilo de ágata no laboratório de gemologia do DEGEO - UFOP. A Figura 14 demonstra o equipamento utilizado.

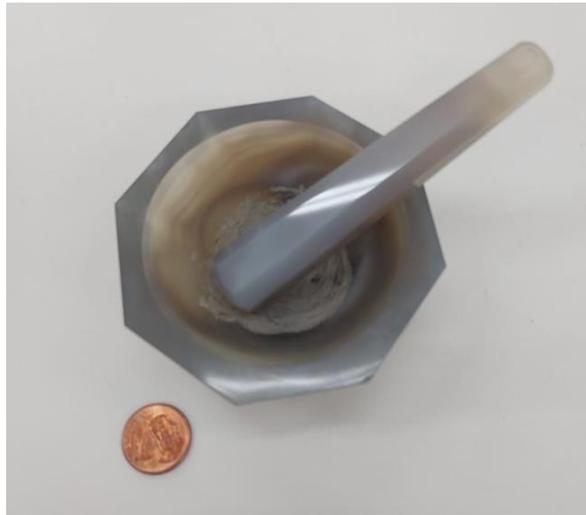


Figura 14: Gral e pistilo de ágata, laboratório de Gemologia - UFOP.

A identificação dos minerais foi realizada a partir da técnica de difração de raios X, método do pó total, utilizando o difratômetro com tubo de cobre (PanAnalytical, modelo X'Pert³ Powder) com semiquantificação das fases minerais identificadas, utilizando o software HighScore Plus, do Laboratório de Microscopia Ótica e Difração de raios X (DEMIN – UFOP). A Figura 15 ilustra o equipamento utilizado.

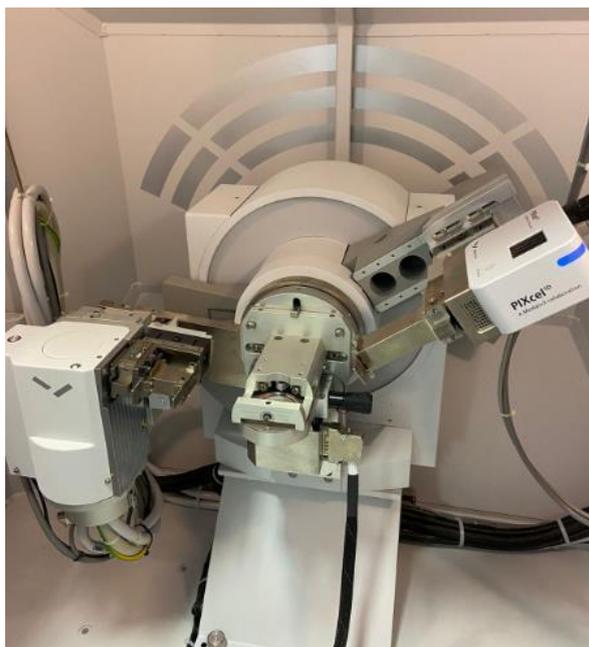


Figura 15: Difratorômetro de raios X - Laboratório de Microscopia Ótica e Difração o de raios X (DEMIN - UFOP).

3.3 Microscópio Eletrônico de Varredura

As análises por meio de microscópio eletrônico de varredura (MEV – EDS) foram realizadas no laboratório NANOLAB vinculado ao Departamento de Metalurgia da UFOP. Os parâmetros experimentais foram: aumento de 250x, tensão de aceleração 20kV, e uso dos elétrons retroespalhados na obtenção das imagens. As imagens de campo luminoso virtual serviram para a visualização das fases minerais. O Espectrômetro de raios X por Dispersão de Energia (EDS) auxiliou na análise química pontual para a identificação dos minerais e suas associações.

As amostras analisadas referem-se a porções naturais obtidas da pirita framboidal, as quais foram fixadas a partir de uma fita condutora em *stub* do próprio equipamento.

4 RESULTADOS

Esse capítulo refere-se aos resultados obtidos da investigação mineralógica. As abordagens foram feitas a partir de estereomicroscópio para identificação e caracterização das fases transformadas tornando possível a separação das fases para as análises posteriores, microscópico eletrônico de varredura com módulo de dispersão de energia (MEV-EDS) para obtenção dos percentuais em óxidos para corroborar os resultados de difração de raios X, que por sua vez tornou possível identificar as fases transformadas.

4.1 Descrição macroscópica

A amostra investigada ilustra a morfologia globular marcada por uma superfície de alteração. A pirita caracterizada pela cor amarelo latão e traço preto. Além disso, observa-se na superfície, material produto da alteração que registra aglomerados de cor branca e de cor amarela, conforme pode ser observado na Figura 16A).

Uma sessão polida de uma pirita framboidal a umidade relativa do ar, durante o período de 6 meses, também apresentou transformação nas fases de cor branca e amarela (Figura 16B).

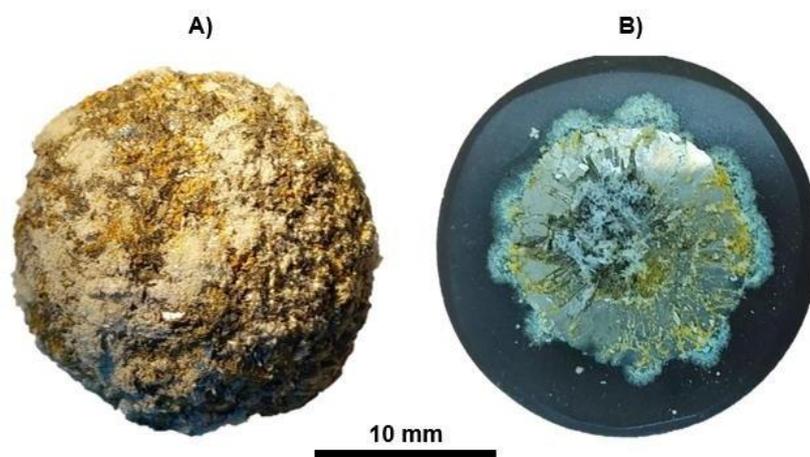


Figura 16: Descrição macroscópica da amostra de pirita com morfologia globular. A) Amostra natural que ilustra a os minerais amarelo e branco. B) Sessão da pirita framboidal exposta a umidade natural as fases em amarelo e branco.

4.2 Resultados do Microscópio Eletrônico de Varredura

Foram analisadas quatro áreas, onde foi possível determinar os elementos compostos por cada espectro. As Figuras 17, 19, 21 e 23 ilustram essas áreas, enquanto as imagens 18, 20, 22 e 24 ilustram os respectivos picos identificados nos principais espectros.

Foram identificados na área 1 os elementos Fe, O, S e Al, enquanto na área 2 apenas Fe, O e S. Já na área 3 os elementos Fe, O, S e Na foram evidenciados. Na área 4 os elementos mais evidentes são Fe, O e S, assim como na área 2.



Figura 17: Imagem de Microscópio eletrônico referente a área 1, com os pontos referentes aos espectros 1,2 e 3.

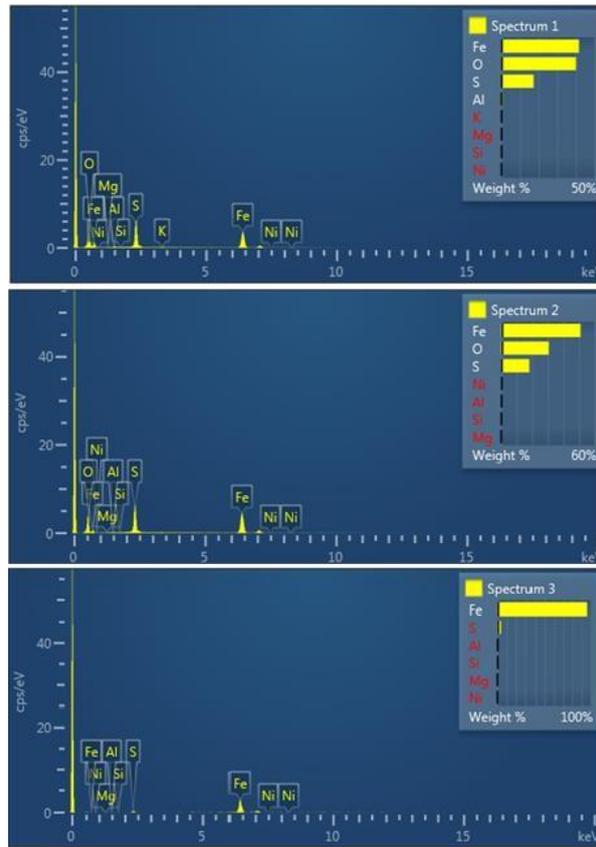


Figura 18: Espectros 1,2 e 3, obtidos da área 1.

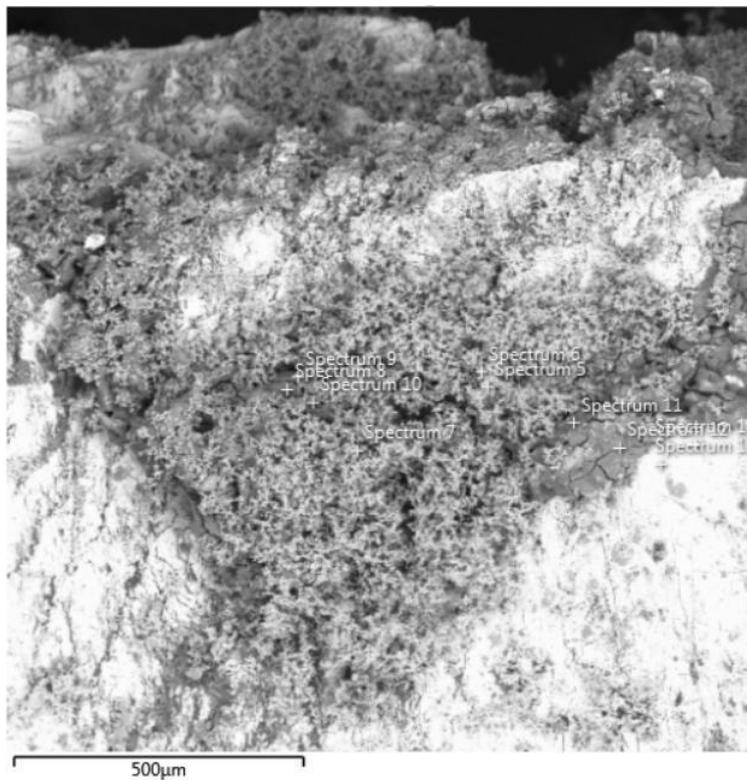


Figura 19: Imagem de Microscópio eletrônico referente a área 2, com os pontos referentes aos espectros 7,10,11 e 13.

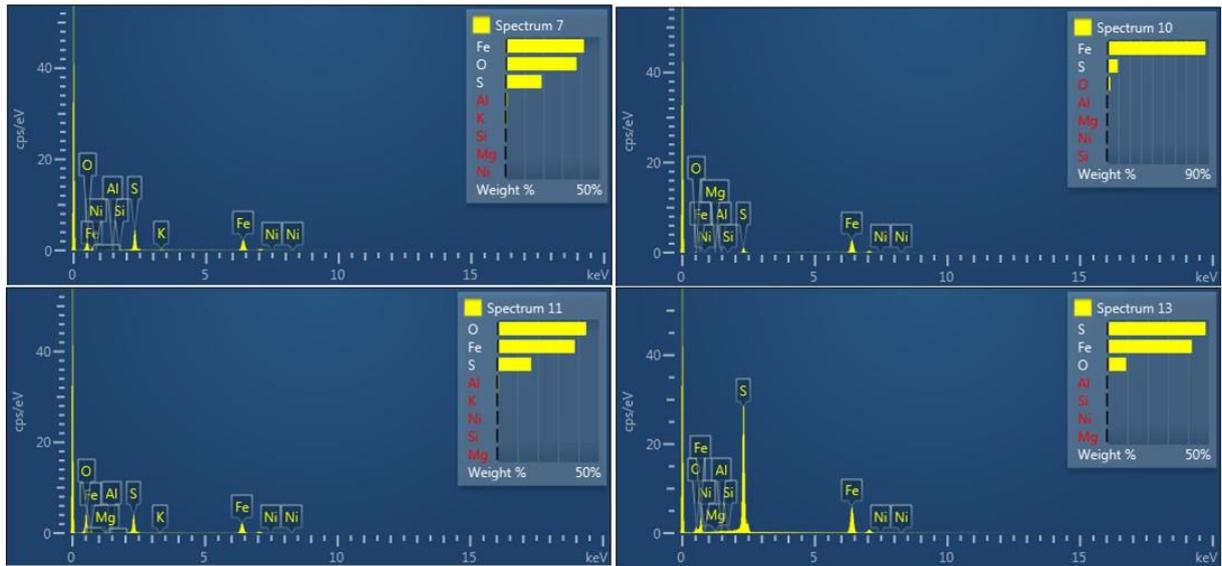


Figura 20: Espectros 7,10,11 e 13, obtidos da área 2.

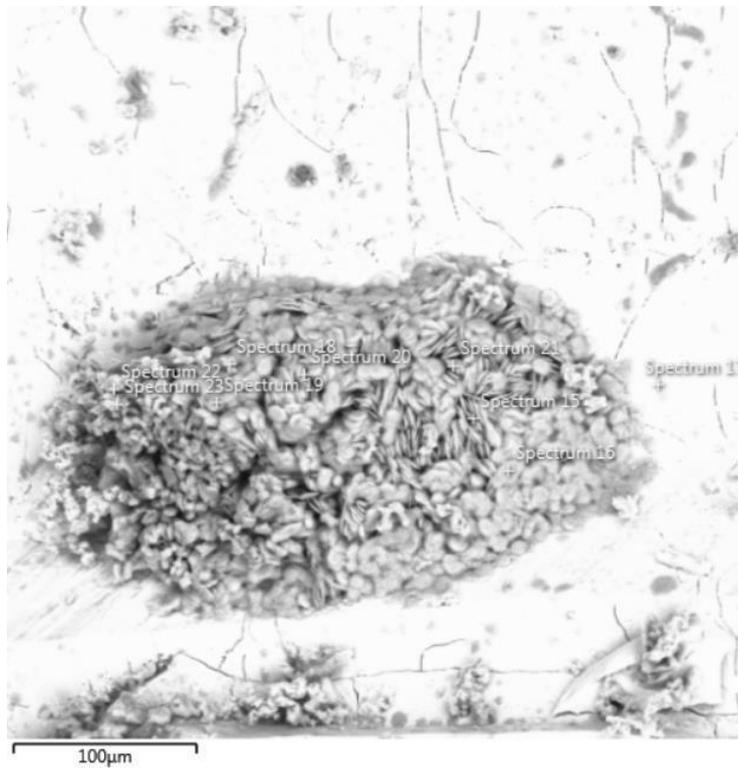


Figura 21: Imagem de Microscópio eletrônico referente a área 3, com os pontos referentes aos espectros 15,16,17 e 22.

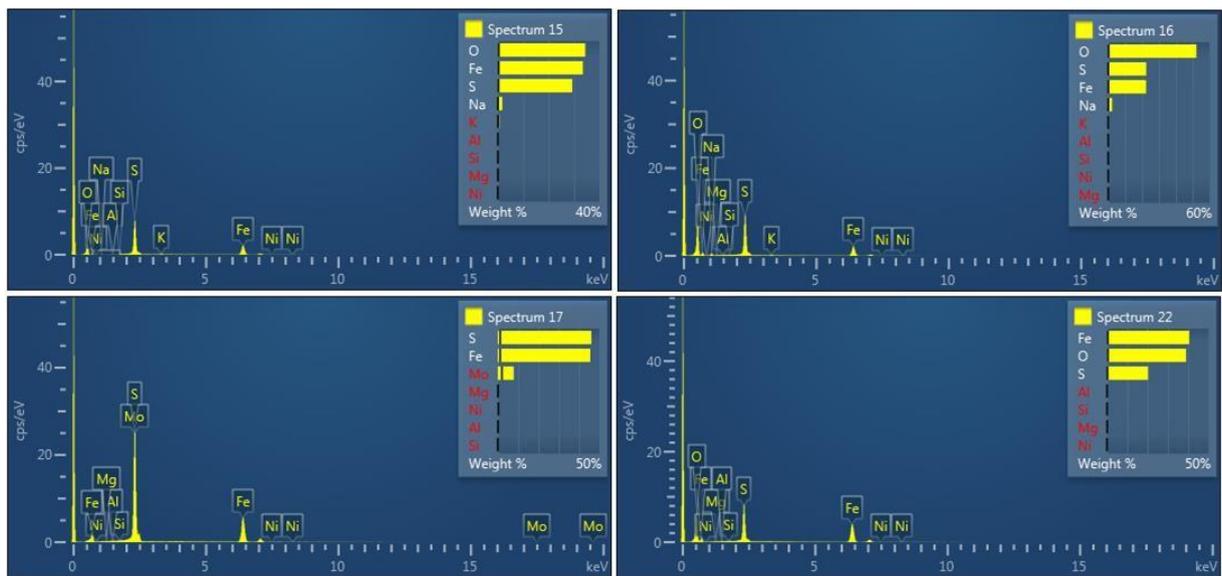


Figura 22: Espectros 15,16, 17 e 22, obtidos da área 3.

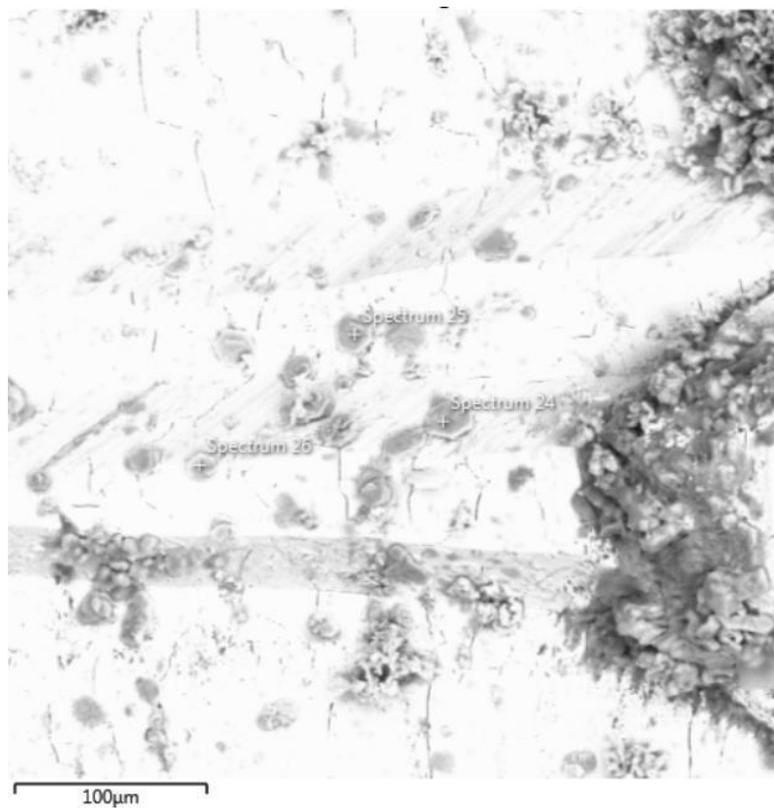


Figura 23: Imagem de Microscópio eletrônico referente a área 4, com os pontos referentes aos espectros 24,25 e 26.

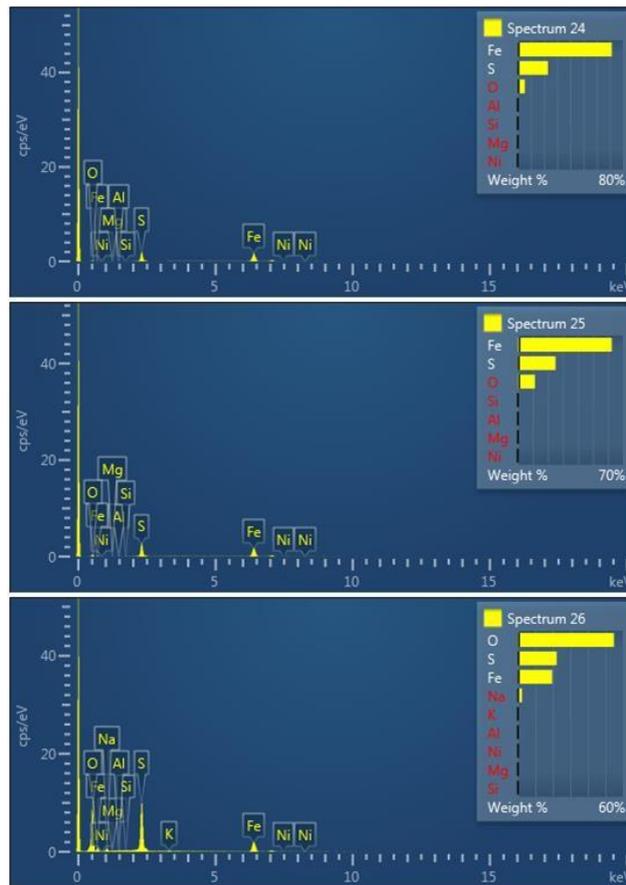


Figura 24: Espectros 24,25 e 26, obtidos da área 4.

4.3 Resultado da Difração de raios X

Com os resultados obtidos da análise realizada no Laboratório de Microscopia Ótica e Difração de raios X (DEMIN – UFOP), foi possível identificar as fases transformadas a partir da pirita, tendo como evidência a melanterita e um precipitado enxofre nativo, demonstrado pela Figura 25 e pela Figura 26.

As fases minerais de quartzo, calcopirita também estão presentes, contudo, não representam a transformação da pirita.

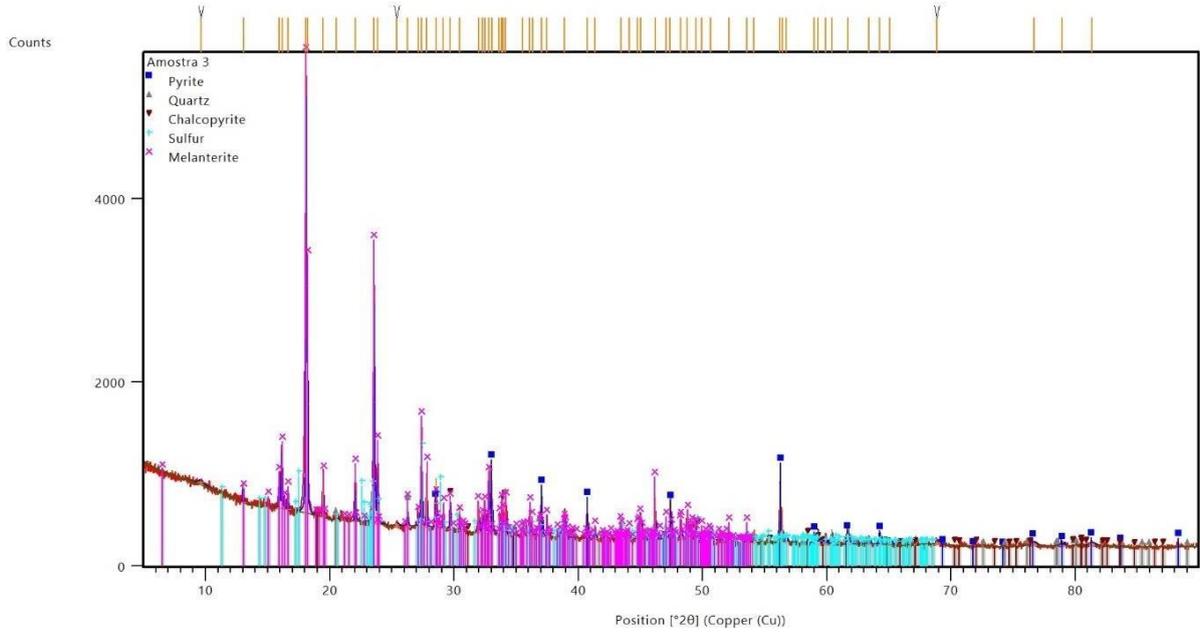


Figura 25: Difratoograma de raios X da amostra de pirita. Fonte: análise de DRX.

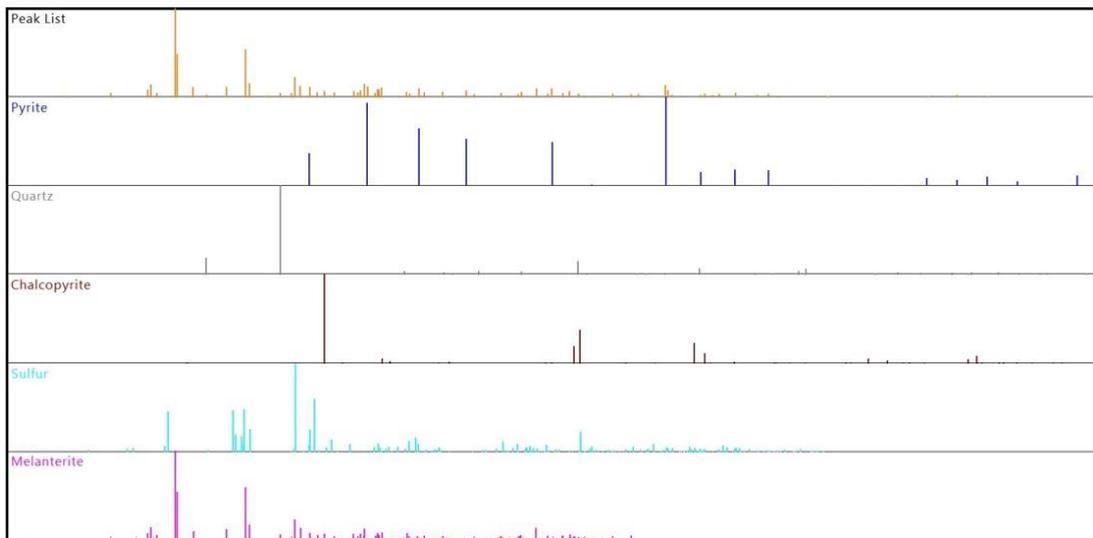


Figura 26: Difratoograma de raios X da amostra de pirita. Fonte: análise de DRX.

5 DISCUSSÃO

Conforme a bibliografia pesquisada, as principais transformações químicas obtidas a partir da pirita podem gerar o enxofre, ácido sulfúrico, hematita, dióxido de enxofre, fertilizantes e sulfatos ferrosos. Ao longo de décadas, diversas técnicas de estudo foram aperfeiçoadas para a investigação da pirita, assim como sua superfície e sua reatividade a partir de diferentes moléculas e, entre elas, podemos evidenciar a presença de oxigênio e de água. Dessa forma, é importante destacar que na natureza, em relação à pirita, na superfície, ocorre transformação de fase com presença de outros minerais associados ou de bactérias podem influenciar em seu processo de oxidação (PETERSON, 2008).

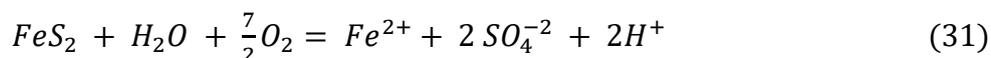
O oxigênio possui um papel fundamental para a oxidação inicial da pirita. Tal composto atua oxidando os sítios de ferro da sua superfície para formar as espécies O_2^- , O_2^{2-} e O^{2-} , as quais podem reagir com as moléculas de água para formar as ligações S-O sobre a superfície. (SANTOS, 2015).

Buckley e Woods (1987) investigaram a reatividade da superfície da pirita gerada por uma amostra natural e constataram que após 14 dias expondo a amostra ao ar atmosférico, ocorreu a formação de quantidades significativas de sulfatos e que o ferro se apresentava na forma de hidróxido de ferro (II) hidratado ou na forma de sulfato de ferro (II).

Usher *et al.* (2004), em um de seus trabalhos, investigaram, a reação da pirita exposta a água e oxigênio individualmente e em mistura H_2O/O_2 . Os experimentos indicaram três diferentes comportamentos de oxidação da pirita: (1) quando a pirita é exposta apenas à água, a oxidação com formação de sulfatos não ocorre, (2) quando é exposta à apenas o oxigênio, ocorre uma pequena formação de sulfatos no meio e (3) quando exposta à mistura H_2O/O_2 , ocorre a maior formação de sulfatos no meio.

Já Santos (2015), em sua dissertação, mostrou que a molécula de oxigênio pode adsorver sobre dois sítios de enxofre na superfície para formar duas ligações S-O, também na superfície. Além disso, propôs dois tipos diferentes de reações que ocorrem sobre a superfície da pirita. Tipo 1, envolvendo dois sítios de ferro, onde as reações consomem moléculas de água para formar os grupos Fe(III) a partir da oxidação do Fe(II) e Tipo 2, envolvendo um sítio de ferro e um sítio de enxofre, onde as reações ocorrem regenerando as moléculas de água na superfície, reduzindo o Fe(III) para Fe(II), o que sugere fortemente que para formar os sulfatos no meio, os sítios de ferro na superfície devem voltar ao estado de oxidação inicial. Dessa

forma, o autor sugeriu que a reação química final responsável pela transformação da pirita em sulfatos é dada por:



Partindo das informações bibliográficas citadas, podemos fazer relação com os resultados obtidos por meio das análises realizadas por estereomicroscópio, MEV - EDS e DRX. A partir das imagens obtidas por estereomicroscópio, foi possível identificar dois materiais de produto da alteração da pirita, de cor amarelo e branco, o enxofre precipitado e a melanterita (sulfato), respectivamente, visto que essas são as cores usualmente encontradas na natureza, conforme levantado. Além disso, com os resultados provenientes por meio da Difração de raios X, ficou evidente que os minerais com maior incidência são os mesmos dois identificados e sugeridos pelo estereomicroscópio. Assim, foi possível iniciar à compressão dos processos químicos envolvidos na alteração da pirita para a formação destes compostos.

Diante da exposição da pirita framboidal à atmosfera, em temperatura ambiente e de alta umidade, a amostra teve contato com o oxigênio e água entre 6 a 9 meses e passou por algumas reações químicas, assim como nos processos descritos por Usher e colaboradores. Dessa maneira, podemos fazer relação também aos estudos realizados por Santos, onde presumivelmente o objeto de análise passou por dois processos muito semelhantes, em (1) as partículas de Fe(II) oxidaram, consumindo as partículas de água presentes e formando grupos de Fe(III) e (2) ocorreu a redução da partícula Fe(III) para Fe(II), voltando em seu estado inicial, envolvendo um sítio de ferro e um sítio de enxofre. Nessa etapa, tais transformações ocorreram a partir da regeneração das moléculas de água presentes na superfície. Dessa forma, tem-se o Fe(II) em seu estado inicial a formação de sulfatos no meio (SO_4^{2-}), conforme a equação proposta por Santos.

Assim, ao final da segunda etapa, fica em evidência a possibilidade da formação de um sulfato de ferro hidratado (melanterita), assim como nos estudos realizados por Buckley e Woods, que constaram substâncias como hidróxido de ferro (II) hidratado e sulfato de ferro (II). Além da formação da melanterita, é possível presumir que tal processo também deu origem à formação de enxofre nativo, que é retratado pela seguinte equação:



A liberação do enxofre está diretamente ligada à oxidação da pirita para formação da melanterita, onde, segundo Nesbitt *et al.*, é liberado enxofre nativo no momento da clivagem

da pirita, devido à quebra da ligação S-S, formando a espécie monossulfeto sobre a superfície em duas possibilidades, sendo uma delas a que presumidamente aconteceu na situação em estudo, em que devido a presença de Fe^{2+} na superfície, ocorreu a redução do íon $S^{\cdot-}$ para S^{2-} representada pela seguinte equação:



Vale ressaltar que os elementos citados nos processos de transformação da pirita mostram-se de acordo com os elementos identificados resultantes da análise MEV – EDS realizada.

5.1 Consequências das transformações da pirita em minas no Brasil

A oxidação da pirita desencadeia diversos produtos e acontece naturalmente, em temperatura ambiente, a partir do contato com oxigênio e água, conforme tratado ao longo do trabalho. Dessa forma, rejeitos piritosos na mineração podem levar à drenagem ácida local. A acidificação, além de alterar o pH de solos e rios, provoca dissolução dos silicatos e a liberação de metais, gerando grandes quantidades de sulfato e de metais na água. Outra problemática é a da emissão de gases tóxicos devido à combustão espontânea dos rejeitos piritosos, o que pode causar chuvas ácidas.

Atualmente há um esforço das mineradoras e dos órgãos ambientais para o controle e depósito de resíduos, por meio da adequação de aterros ambientais, evitando a drenagem ácida e a combustão.

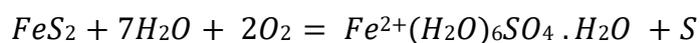
Além disso, podemos evidenciar outros trabalhos que buscaram alternativas para adequação do rejeito piritoso, especificamente em minas de carvão no sul do Brasil, onde foi usada a bactéria *Rhodococcus erythropolis* para desenvolver um processo de biossíntese de nanopartículas de sulfato ferroso a partir do rejeito. Além do mais, foram realizadas pesquisas de pré-tratamento de rejeitos para produção de cimentos álcali ativados.

Também já foi concluído determinado estudo para incorporação do rejeito piritoso proveniente da mineração de carvão para a confecção de um tijolo ecológico de mistura solo-cimento-rejeito calcinado.

Dessa forma, é necessário avaliar as possibilidades de transformações a partir da pirita nas minas, a fim de compreender seu processo para regular e minimizar essas transformações, evitando suas principais consequências.

6 CONCLUSÃO

Foi possível levantar os principais tópicos de estudos relacionados às transformações a partir da pirita e fazer relação com as fases transformadas a partir da pirita framboidal em estudo. As imagens obtidas pelo estereomicroscópio registraram aglomerados de cor branca e de cor amarela, que são produtos de alteração devido a presença de água e oxigênio em condições naturais. A partir dos resultados da análise de Difração de raios X foi possível identificar esses produtos como o sulfato ferroso hidratado (melanterita) e o enxofre precipitado. Os resultados obtidos pelo MEV – EDS registraram o Fe e S como os principais elementos identificados, que estão de acordo com as reações químicas levantadas. Essas fases foram originadas a partir da oxidação de Fe^{2+} , coma precipitação do enxofre é gerado pela quebra da ligação S-S. Já a melanterita teve origem também pela oxidação de Fe^{2+} e seu processo pode ser separado em duas partes. A primeira ocorre a consumação das partículas de água presentes, formando Fe^{3+} e a segunda ocorre a redução dessa partícula para Fe^{2+} , assim como a formação de sulfato de ferro hidratado. Tal processo pode ser demonstrado pela seguinte equação:



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AZEVEDO, M.; LAMA, E. CONSERVAÇÃO DE MINERAIS E ROCHAS DE COLEÇÕES GEOLÓGICAS EM AMBIENTES TROPICAIS. São Paulo.

BARBOSA, J. A. Evolução da Bacia Paraíba durante o Maastrichtiano-Paleoceno – Formações Gramame e Maria Farinha, NE do Brasil. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/6564/1/arquivo6853_1.pdf>. Acesso em: 20 dez. 2023.

BARBOSA, J. A.; SOMÁLIA, M.; NEUMANN, V. H. Paleoambientes e icnofácies da sequência carbonática (Cretáceo e Paleogeno) da Bacia da Paraíba, Nordeste do Brasil. Revista Brasileira de Geociências, v. 36, 2006.

BEURLIN, K. ESTRATIGRAFIA DA FAIXA SEDIMENTAR COSTEIRA RECIFE-JOAO PESSOA. BOL. soc. BRAS. GEOL., 1967. Disponível em: <http://boletim.siteoficial.ws/pdf/1967/16_1-42-54.pdf>. Acesso em: 20 dez. 2023

BITTENCOURT FLÁVIA REZENDE. Enxofre nos combustíveis fósseis: uso do conhecimento químico na melhoria do meio ambiente como tema motivador do ensino de Química. , 2018. Disponível em: <<https://pantheon.ufrj.br/handle/11422/5609>>. Acesso em: 14 dez. 2023.

BOWLES, J. F. W. et al. Non-silicates: oxides, hydroxides and sulphides. The Geological Society, v. 5, 2011.

BUCKLEY, A. N.; WOODS, R. The surface oxidation of pyrite. Applied Surface Science, v. 27, n. 4, p. 437–452, jan. 1987.

BUERGER M. J. THE CRYSTAL STRUCTURE OF MARCASITE. Massachusetts Institute of Technology, 1931.

CAMPO, M.; LÓPEZ-AGUAYO, F. Meteorización de pirita en la sierra de cameros: productos de alteración e incidencias sobre el paisaje. n. 8, p. 9–27, 1996.

FINGER, L. W.; HAZEN, R. M. Crystal structure and isothermal compression of Fe₂O₃, Cr₂O₃, and V₂O₃ to 50 kbars. Journal of Applied Physics, v. 51, n. 10, p. 5362–5367, 1 out. 1980.

FONTBOTÉ, L. et al. Sulfide Minerals in Hydrothermal Deposits. Elements, v. 13, n. 2, p. 97–103, 10 abr. 2017.

FRASSON, B. J. APROVEITAMENTO DE SUBPRODUTOS DA MINERAÇÃO DE CARVÃO PARA PRODUÇÃO DE CIMENTOS ÁLCALI ATIVADOS. Dissertação de Mestrado, p. 1–168, 2018.

HANSEN, J. P. et al. Decomposition and Oxidation of Pyrite in a Fixed-Bed Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42, n. 19, p. 4290–4295, 1 set. 2003.

HOWIE R. ALAN. *Gems*. p. 461–461, 2006.

HU, G. et al. Decomposition and oxidation of pyrite. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 32, n. 3, p. 295–314, 1 jan. 2006.

KENDELEWICZ, T. et al. Initial oxidation of fractured surfaces of FeS₂(s) by molecular oxygen, water vapor, and air. *Surface Science*, v. 558, n. 1–3, p. 80–88, jun. 2004.

KLEIN, C.; DUTROW, BARBARA. *Manual de ciências dos minerais*. Porto Alegre: [s.n.]. v. 23

LENNIE, A. R. et al. Synthesis and Rietveld crystal structure refinement of mackinawite, tetragonal FeS. *Mineralogical Magazine*, p. 677–683, 1995.

M. GUEVREMONT, J.; R. STRONGIN, D.; A. A. SCHOONEN, M. Photoemission of Adsorbed Xenon, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and Temperature-Programmed Desorption Studies of H₂O on FeS₂(100). *Langmuir*, v. 14, n. 6, p. 1361–1366, 22 jan. 1998.

MACHADO, M. DE M. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE SULFATO FERROSO A PARTIR DA BIOTRANSFORMAÇÃO DE REJEITOS DA MINERAÇÃO DE CARVÃO. Dissertação de Pós-Graduação, p. 1–77, 2018

MAURY, C. J. O Cretáceo da Paraíba do Norte. *Monografia do Serviço Geológico e Mineralógico do Brasil*, v. 34, p. 1–305, 1930.

MINDAT. Cella unitária da pirita. Disponível em: <<https://www.mindat.org/min-3314.html>>. Acesso em: 14 dez. 2023a.

MINDAT. Cella unitária de pirrotita. Disponível em: <<https://www.mindat.org/min-3328.html>>. Acesso em: 14 dez. 2023g.

MINDAT. Cella unitária de hematita. Disponível em: <<https://www.mindat.org/min-1856.html>>. Acesso em: 14 dez. 2023h.

MINDAT. Cella unitária de gipsita. Disponível em: <<https://www.mindat.org/min-1784.html>>. Acesso em: 14 dez. 2023i.

MUROUWCHICK JAMES; BARNES H. L. Effects of temperature and degree of supersaturation on pyrite morphology. *American Mineralogist*, v. 72, p. 1241–1250, 1987.

NESBITT, H. W. et al. Sulfur and iron surface states on fractured pyrite surfaces. *American Mineralogist*, v. 83, n. 9–10, p. 1067–1076, 1 out. 1998.

NESBITT, H. W.; MUIR, I. J. X-ray photoelectron spectroscopic study of a pristine pyrite surface reacted with water vapour and air. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 58, n. 21, p. 4667–4679, nov. 1994.

OHFUJI HIROAKI; AKAI JUNJI. OHFUJI AND AKAI: ICOSAHEDRAL DOMAIN STRUCTURE OF FRAMBOIDAL PYRITE. Department of Geology, Faculty of Science, Niigata University Niigata, 2002. Disponível em: <https://repository.geologyscience.ru/bitstream/handle/123456789/30767/Ohfu_02.pdf?sequence=1>. Acesso em: 14 dez. 2023

OLIVEIRA, H. F. DE. ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DO REJEITO PIRITOSO PROVENIENTE DA MINERAÇÃO DE CARVÃO PARA OBTENÇÃO DE TIJOLO ECOLÓGICO. Trabalho de Conclusão de Curso, p. 1–60, 2018.

PETERSON, M. PRODUÇÃO DE SULFATO FERROSO A PARTIR DA PIRITA: DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL. [s.l: s.n.].

PETERSON, M.; RIELLA, H.; SILVA, A. POSSIBILIDADES DE UTILIZAÇÃO INDUSTRIAL DA PIRITA CONTIDA NOS REJEITOS DA INDÚSTRIA CARBONÍFERA.

ICTR – Instituto de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável NISAM - USP – Núcleo de Informações em Saúde Ambiental da USP, 2004.

REDDY, S. M.; HOUGH, R. M. Microstructural evolution and trace element mobility in Witwatersrand pyrite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 166, p. 1269–1284, 2013.

RICKARD, D.; BUTLER, I. B. Framboidal Pyrite Formation by the Oxidation of Iron(II) Monosulfide by Hydrogen Sulfide Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron (II) monosulfide by hydrogen sulphide. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/252132456>>.

RICKARD, D.; MUSSMANN, M.; STEADMAN, J. A. Sedimentary sulfides. *Elements*, v. 13, n. 2, p. 117–122, 1 abr. 2017.

RICKARD, D.; W. LUTHER, G. Chemistry of Iron Sulfides. *Chemical Reviews*, v.

107, n. 2, p. 514–562, 30 jan. 2007.

SANTOS, E. C. DOS. Mecanismo de oxidação da pirita: Uma abordagem através de cálculos DFT. Belo Horizonte - MG: [s.n.]. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/SFSAA7EJAD/1/text_v5_mes_egon_2015_2had_final2.pdf>. Acesso em: 15 fev. 2024.

SAWLOWICZ, Z. Pyrite framboids and their development: a new conceptual mechanism. *Geologische Rundschau*, v. 82, n. 1, p. 148–156, abr. 1993.

SCHOONEN, M. A. A.; BARNES, H. L. Reactions forming pyrite and marcasite from solution: II. Via FeS precursors below 100°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 55, n. 6, p. 1495–1514, 1 jun. 1991.

SCHOONEN, M. A. A.; BARNES, H. L. Reactions forming pyrite and marcasite from solution: II. Via FeS precursors below 100°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 55, n. 6, p. 1495–1514, 1 jun. 1991.

SEDIMENTS, M.; SWEENEY, R. E.; KAPLAN, I. R. Pyrite Framboid Formation: Laboratory Synthesis and Economic Geology. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=2960be80dbf126c37e09d36862c4d2b308d2bcf6>>. Acesso em: 14 dez. 2023.

SOBRAL, H. S. CARACTERIZAÇÃO CRISTALOGRÁFICA NÚCLEO- BORDA DE PIRITA FRAMBOIDAL A PARTIR DE MICROSCÓPIO ÓPTICO E EBSD. Ouro Preto - MG: [s.n.]. Disponível em: <<file:///C:/Users/palme/Downloads/Relatorio%20final%20pirita.pdf>>. Acesso em: 20 dez. 2023.

SOUZA, C. M. et al. Caracterização da pirita proveniente da mineração de carvão no sul catarinense. Bento Gonçalves: [s.n.]. Disponível em: <https://siambiental.ucs.br/congresso/getArtigo.php?id=103&ano=_terceiro>. Acesso em: 20 dez. 2023.

SUN, R.; CHAN, M. K. Y.; CEDER, G. First-principles electronic structure and relative stability of pyrite and marcasite: Implications for photovoltaic performance. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 83, n. 23, 8 jun. 2011.

TOKONAMI, M.; NISHIGUCHI, K.; MORIMOTO, N. Crystal Structure of a Monoclinic Pyrrhotite (Fe₇S₈). *American Mineralogist*, v. 57, n. 7–8, p. 1066–1080, 1972.

USHER, C. R. et al. Origin of Oxygen in Sulfate during Pyrite Oxidation with Water

and Dissolved Oxygen: An In Situ Horizontal Attenuated Total Reflectance Infrared Spectroscopy Isotope Study. *Environmental Science & Technology*, v. 38, n. 21, p. 5604–5606, 1 nov. 2004.

VAUGHAN, D. J.; CORKHILL, C. L. Mineralogy of Sulfides. *Elements*, v. 13, n. 2, p. 81–87, 1 abr. 2017a.

VAUGHAN, D. J.; CORKHILL, C. L. Mineralogy of sulfides. *Elements* Mineralogical Society of America, , 1 abr. 2017b.

WILKIN, R. T.; BARNES, H. L. Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, n. 21, p. 4167–4179, 1 nov. 1996.

WILKIN, R. T.; BARNES, H. L. Formation processes of framboidal pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 61, n. 2, p. 323–339, 1 jan. 1997.

WOOSTER, W. A. .On the Crystal Structure of Gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, v. 94, n. 1–6, p. 375–396, 1 nov. 1936.