

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E
TECNOLOGIAS - UNACET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM**

CAMILA MACHADO DE OLIVEIRA

**ESTUDO DE ROTA DE BENEFICIAMENTO DE PIRITA PARA
POTENCIAL APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES**

Dissertação de Mestrado - DM
apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais da Universidade do Extremo
Sul Catarinense - UNESC, como
requisito à obtenção do título de
Mestre em Ciência e Engenharia de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Michael Peterson

**CRICIÚMA
2016**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

O48e Oliveira, Camila Machado de.

Estudo de rota de beneficiamento de pirita para potencial aplicação em células solares / Camila Machado de Oliveira; orientador: Michael Peterson. – Criciúma, SC : Ed. do Autor, 2016.

96 p : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul

Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, SC, 2016.

1. Células solares. 2. Dispositivos fotovoltaicos. 3. Pirita – Beneficiamento . 4. Semicondutores. 4. Energia – Fontes alternativas. I. Título.

CDD. 22ª ed. 620.11297

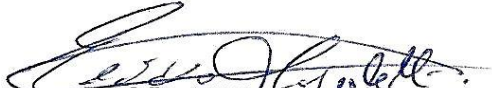
Camila Machado de Oliveira

Estudo de rota de beneficiamento de pirita para potencial aplicação em células solares.

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

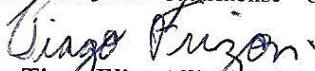
Criciúma, SC, 18 de fevereiro de 2016.

Banca Examinadora:




Prof. Dr. Elídio Angioletto

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Tiago Elias Allievi Frizon

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Profª Drª Karina Donadel Carvalho

Centro Universitário Barriga-Verde - UNIBAVE

Aqueles que são refúgio, tesouro e
fortaleza, meus pais e minhas
irmãs.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela presença constante em minha vida e por não ter permitido que eu fraquejasse diante das dificuldades.

A minha família, em especial aos meus pais Antônio de Oliveira e Maria Helena Machado de Oliveira, pelo carinho, amor e princípios a mim transmitidos.

Ao meu professor e orientador, Michael Peterson, por todo o auxílio prestado no desenvolvimento do trabalho.

Às Empresas Rio Deserto e seus funcionários, por fornecerem o rejeito piritoso estudado e disponibilizarem seus equipamentos para os processos de cominuição e análise elementar.

À ICON Estampos & Moldes S/A., por confeccionar a matriz empregada na prensagem da pirita.

A toda equipe do Laboratório de Reatores e Processos Industriais - LabRePI, principalmente aos bolsistas de iniciação científica Carolina Milcharek Machado e Kelvin Goularte dos Santos, pela valiosa participação nos procedimentos experimentais.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM/UNESC, especialmente ao Tiago Elias Allievi Frizon e Oscar Rubem Klegues Montedo, pelos conhecimentos compartilhados e por disponibilizarem a estrutura dos laboratórios por eles coordenados.

Aos meus colegas de pós-graduação, em especial à Roselane Bussolo Cesconeto, pelo auxílio na preparação dos filmes poliméricos e ao Andriago Rodrigues, Jeanini Jiusti, Lisandro Simão, Luana Milak Furmanki, Monize Aparecida Martins e Nayadie Jorge Lóh, por toda a amizade e pelas atividades desenvolvidas em conjunto.

Ao professor Adenilson José Chiquito do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, pelas caracterizações elétricas e pelo tempo dedicado em explicar procedimentos e resultados.

Ao Instituto de Engenharia e Tecnologia IDT/UNESC e sua equipe de profissionais, especialmente ao Augusto Wanderlind, Leticia Patricio Ferreira e Mateus Milanez, que auxiliaram nos ensaios e caracterizações deste trabalho.

Ao PROSUP - CAPES, Programa de Suporte à Pós-Graduação de Instituições de Ensino Particulares da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo auxílio financeiro.

À UNESC e a toda sua equipe de profissionais que, juntamente com uma excelente estrutura, forneceram todos os recursos para o desenvolvimento da pesquisa.

“Se à primeira vista a ideia não for absurda, não há esperança para ela.”

Albert Einstein

RESUMO

Células solares são dispositivos que convertem energia solar em elétrica por intermédio do efeito fotovoltaico, observado em semicondutores como a pirita (FeS_2). Por seu *band gap* de 0,95 eV e sua coloração escura, que favorece a absorção de luz, esse mineral desperta o interesse de pesquisadores que buscam materiais semicondutores alternativos ao silício. Apesar de seu potencial como matéria-prima para diferentes segmentos da indústria, quando a pirita provém da mineração do carvão, é tratada como rejeito e sua disposição culmina em problemas ambientais para as regiões carboníferas. Diante desses fatos, elevar o grau de pureza do rejeito piritoso, objetivo deste trabalho, aumentando seu teor de dissulfeto de ferro, fortalece a possibilidade de transformá-lo em subproduto de maior valor agregado, inclusive para o setor de dispositivos fotovoltaicos. Considerando as análises das impurezas presentes na pirita da região sul catarinense, sugeriu-se uma rota de beneficiamento baseada em separação por densidade em bromofórmio e lixiviações sucessivas em água e solução de solvente orgânico. Aplicaram-se metodologias estatísticas para definição dos parâmetros de lixiviação e a eficiência do processo foi avaliada e comprovada por fluorescência de raios X (FRX), análise elementar (CHNS/O), difratometria de raios X (DRX) e espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Suas propriedades elétricas classificam as piritas *in natura* e concentrada como semicondutoras. O beneficiamento extraiu impurezas como calcita, quartzo, presente na fração argilosa e arenosa, e sulfato ferroso, elevando a condutividade do rejeito em aproximadamente uma ordem de grandeza. As metodologias propostas não removeram óxidos de ferro, que contribuíram para o *band gap* de 1,7 eV, dentro da faixa considerada ideal para células solares.

Palavras-chave: Beneficiamento. Energia Solar. Pirita. Semicondutores.

ABSTRACT

Solar cells are devices that convert solar energy into electricity through photovoltaic effect, observed in semiconductors, as pyrite (FeS_2). For its band gap of 0.95 eV and its dark coloring, which favors the absorption of light, this mineral arouses the interest of researchers seeking for semiconductor materials to replace silicon. Despite its potential as raw material for different segments of the industry, when pyrite comes from coal mining, it is still treated as waste and its disposal culminates in environmental problems for the coal fields. Given these facts, raising the purity of pyritic tailings, which is the main objective of this work, by increasing its iron disulfide content, strengthens the possibility of turning it into a byproduct of higher value for industry, including the photovoltaic device industry. Taking into account of impurities of the pyrite of southern Santa Catarina, it was suggested a beneficiation route for pyrite, based on separation by density in bromoform and subsequent leaching in water and organic solvent solution. Were applied statistical methods for setting the leaching parameters and the process efficiency was evaluated and confirmed by X-ray Fluorescence (XRF), elemental analysis (CHNS/O), X-ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR). For its electrical properties the pyrite *in natura* and the concentrated pyrite were classified as semiconductor. The beneficiation process extracted the impurities such as calcite and quartz, present in the clay and sandy fraction, and ferrous sulfate, increasing the conductivity of the waste by approximately an order of magnitude. The proposed methodologies did not remove iron oxides, which contributed to the band gap of 1.7 eV, within the range considered ideal for solar cells.

Keywords: Beneficiation. Solar Energy. Pyrite. Semiconductors.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação esquemática de um sistema utilizado para medir a resistividade elétrica.....	30
Figura 2 - Níveis de energia dos elétrons.....	31
Figura 3 - Gráfico esquemático da energia dos elétrons em função da separação interatômica para um agregado de 12 átomos ($N = 12$).....	32
Figura 4 - Origem das bandas de energia.....	33
Figura 5 - Principais tipos de estruturas de bandas de energia em sólidos a 0K.....	34
Figura 6 - Para um semicondutor, a ocupação dos estados eletrônicos (<i>a</i>) antes e (<i>b</i>) depois de uma excitação dos elétrons da banda de valência para a de condução.....	37
Figura 7 - Modelo de ligação eletrônica para a condução elétrica no silício: (<i>a</i>) antes da excitação; (<i>b</i>) e (<i>c</i>) depois da excitação.....	37
Figura 8 - Silício mais alumínio. Vazio gerado na estrutura cúbica do silício devido à presença de um átomo trivalente (Al).....	39
Figura 9 - Silício mais fósforo. Elétron de ligação extra como resultado de um átomo de impureza pentavalente (P).....	39
Figura 10 - Concentração de portadores intrínsecos (escala logarítmica) como função da temperatura.....	40
Figura 11 - Concentração de elétrons em função da temperatura para o silício do tipo <i>n</i>	41
Figura 12 - Esquema básico de uma célula fotovoltaica, mostrando o movimento dos elétrons na junção.....	43
Figura 13 - Fluxograma das etapas do trabalho.....	49
Figura 14 - Exemplo de gráfico $(hv F(R))^2$ versus hv para determinação do <i>band gap</i> de filmes de $\text{Ca}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$ em substrato de quartzo.....	55
Figura 15 - Representação da configuração de 4 pontas para medidas de resistência elétrica.....	56
Figura 16 - Configuração convencional dos contatos para o cálculo da resistividade em uma amostra poliedral.....	57
Figura 17 - Curva de distribuição de tamanho de partícula do rejeito piritoso.....	59
Figura 18 - FTIR da pirita <i>in natura</i>	60
Figura 19 - Difratograma de raios X da pirita <i>in natura</i>	61
Figura 20 - Fluxograma da rota de beneficiamento de pirita estudada..	67
Figura 21 - FTIR das piritas (<i>a</i>) concentrada e (<i>b</i>) <i>in natura</i>	68
Figura 22 - Difratograma de raios X das piritas (<i>a</i>) concentrada e (<i>b</i>) <i>in natura</i>	69

Figura 23 - Difratoograma de raios X do resíduo da separação por densidade.	70
Figura 24 - Pirita antes, durante e após o processo de beneficiamento.	72
Figura 25 - Espectro de absorção no UV-Vis para a pirita <i>in natura</i>	73
Figura 26 - Espectro de absorção no UV-Vis para a pirita concentrada.	73
Figura 27 - Gráfico $(F(R) hv)^2$ versus hv para determinação do <i>band gap</i> da pirita <i>in natura</i>	74
Figura 28 - Gráfico $(F(R) hv)^2$ versus hv para determinação do <i>band gap</i> da pirita concentrada.	74
Figura 29 - Comparação entre os valores de <i>band gap</i>	75
Figura 30 - Pastilha de pirita utilizada nas caracterizações elétricas. ...	76
Figura 31 - Superfície dos filmes de pirita <i>in natura</i> preparados na proporção (a) 2:1 e (b) 1:1.	77
Figura 32 - Superfície dos filmes de pirita concentrada preparados na proporção (a) 2:1 e (b) 1:1.	78
Figura 33 - Superfície dos filmes de pirita (a) <i>in natura</i> e (b) concentrada preparados na proporção 4:1.....	78
Figura 34 - Estrutura com defeito ($Fe_{1-x}O$).	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas da pirita.	45
Tabela 2 - Condutividade, mobilidade Hall e concentração de portadores majoritários ($T = 293 \text{ K}$) para amostras de pirita <i>in natura</i>	48
Tabela 3 - Matriz de dados do planejamento fatorial 2^k para análise dos parâmetros de lixiviação em água.	52
Tabela 4 - Matriz de dados do planejamento fatorial 2^k para análise dos parâmetros de lixiviação em solução de solvente orgânico.....	53
Tabela 5 - Análise química da pirita <i>in natura</i>	61
Tabela 6 - Teor de enxofre para as amostras lixiviadas em água.	62
Tabela 7 - Análise de Variância (ANOVA) aplicada aos valores de teor de enxofre das amostras lixiviadas em água.....	63
Tabela 8 - Efeitos estimados dos fatores sobre o teor de enxofre das amostras lixiviadas em água.....	63
Tabela 9 - Teor de enxofre para as amostras lixiviadas em solução de acetona.....	64
Tabela 10 - Teor de enxofre para as amostras lixiviadas em solução de álcool etílico.	64
Tabela 11 - Teor de enxofre para as amostras lixiviadas em solução de diclorometano.....	65
Tabela 12 - Análise de Variância (ANOVA) aplicada aos valores de teor de enxofre das amostras lixiviadas em solução de acetona.	66
Tabela 13 - Efeitos estimados dos fatores sobre o teor de enxofre das amostras lixiviadas em solução de acetona.	66
Tabela 14 - Análise química das piritas <i>in natura</i> e concentrada.....	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CHNS/O - Analisador elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio;
CTCmat - Centro de Tecnologia em Materiais;
DF - Departamento de Física;
DRX - Difractometria (Difração) de raios X;
 E_f - Energia de Fermi;
 E_g - Descontinuidade de energia / *energy band gap*;
FRX - Fluorescência de raios X;
FTIR - Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier;
IDT - Instituto de Engenharia e Tecnologia;
LabRePI - Laboratório de Reatores e Processos Industriais;
LDCM - Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais;
Si-GE - Silício grau eletrônico;
Si-GM - Silício grau metalúrgico;
UV-Vis - Ultravioleta-visível;
WDXRF - Espectrômetro de raios X por dispersão de comprimento de onda;
XPS - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 OBJETIVOS	27
2.1 OBJETIVO GERAL	27
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
3.1 CONDUÇÃO ELÉTRICA	29
3.1.1 Condução elétrica em termos de bandas de energia	31
3.1.2 Mobilidade eletrônica	35
3.1.3 Semicondutividade	36
3.1.3.1 Semicondução intrínseca	36
3.1.3.2 Semicondução extrínseca	38
3.1.3.3 Dependência da concentração de portadores em relação à temperatura	39
3.1.3.4 Fatores que afetam a mobilidade dos portadores	42
3.2 CÉLULAS SOLARES	42
3.3 PIRITA - UM MATERIAL SEMICONDUTOR	45
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	49
4.1 BENEFICIAMENTO DA PIRITA	51
4.1.1 Lixiviação em água	51
4.1.2 Lixiviação em solução de solvente orgânico	52
4.2 DETERMINAÇÃO DO <i>BAND GAP</i>	53
4.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	55
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1 TAMANHO DE PARTÍCULA	59
5.2 ANÁLISE DA PUREZA	59
5.3 ROTA PARA BENEFICIAMENTO DA PIRITA	62
5.3.1 Lixiviação em água	62
5.3.2 Lixiviação em solução de solvente orgânico	64
5.4 ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE BENEFICIAMENTO	68
5.5 DETERMINAÇÃO DO <i>BAND GAP</i>	72
5.6 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	76
6 CONCLUSÃO	81
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
REFERÊNCIAS	85
APÊNDICES	93
APÊNDICE A - Espectros de infravermelho de amostras de pirita <i>in</i> <i>natura</i> submetidas a cada etapa individual do beneficiamento.	94

APÊNDICE B - Evolução do espectro de infravermelho da pirita ao longo do processo de beneficiamento.	96
---	----

1 INTRODUÇÃO

O contexto de desenvolvimento sustentável valoriza a habilidade em atender as necessidades energéticas atuais sem comprometer gerações futuras, fazendo das fontes renováveis de energia fatores indispensáveis nas discussões sobre o assunto (NOGUEIRA, 2012).

O sol, fonte limpa e inesgotável (NOGUEIRA, 2012), fornece diariamente à Terra 1 bilhão de TW.h (PUTERMAN, 2013). Desde os anos 1970 a tecnologia fotovoltaica mostra que a humanidade pode obter parte substancial de sua energia elétrica por meio desse recurso (LUQUE e HEGEDUS, 2011), cujo potencial é superior à demanda global (TIMILSINA et al., 2012), estimada em ~600 quadrilhões de Btus (~176 trilhões de kW.h) para 2020 (EXXONMOBIL, 2014).

Mais de 85% das células solares são produzidas utilizando como matéria-prima silício grau eletrônico (Si-GE), obtido pelo processo *Siemens* (CORTES, 2011).

Embora possua uma das maiores reservas de quartzo, o Brasil importa, a custos elevados, lâminas de silício purificado para a produção de painéis fotovoltaicos (ANUNCIAÇÃO, 2012).

Algumas empresas, como a alemã *Centrotherm Photovoltaics*, dedicam-se a implantação do processo *Siemens*. Porém, os investimentos, desconsiderando gastos com formação de recursos humanos e infraestrutura básica, são da ordem de 2 bilhões de dólares para a produção de 10.000 toneladas de silício por ano. Empresas nacionais, sejam elas produtoras de silício grau metalúrgico (Si-GM) ou de módulos fotovoltaicos, descartam a opção, pois esta se encontra fora de suas bases orçamentárias (CORTES, 2011).

Os custos de fabricação de células fotovoltaicas (MARCOLINO et al., 2013) e a baixa eficiência de conversão das mesmas são desafios a serem vencidos quando se trata da utilização de energia solar (CARVALHO, 2012). Para tanto, pesquisadores intensificam a busca por materiais inovadores com possibilidade de aplicação em painéis fotovoltaicos (CARVALHO, 2012; NOGUEIRA, 2012).

Dentre os materiais em potencial encontra-se a pirita, mineral de fórmula química FeS_2 (dissulfeto de ferro) que geralmente está associado a outros sulfetos e óxidos. É abundante na superfície terrestre, encontrando-se na composição de rochas sedimentares e metamórficas, em leitos de carvão e como mineral de substituição nos fósseis (KLEIN e HURLBUT, 1993).

Há ocorrências de pirita de alta cristalinidade nos Estados Unidos, Peru, China e Espanha (KLEIN e DUTROW, 2012), sendo a mina Navajun, situada em solos espanhóis, o único lugar conhecido no mundo onde este mineral tem formas perfeitas de cristais cúbicos (BORONAT, 2008).

No Brasil, a pirita se faz presente nos 60% de resíduos sólidos gerados para cada tonelada lavrada de carvão mineral (NASCIMENTO et al., 2002). As reservas brasileiras de carvão correspondem a 1% das reservas mundiais, somando 7 bilhões de toneladas, concentradas na região sul do país: Rio Grande do Sul (89,25%), Santa Catarina (10,41%) e Paraná (0,32%) (ANEEL, 2008).

Por seu elevado teor de impurezas, para atender aos parâmetros exigidos pelas usinas termoeletricas, o carvão mineral brasileiro é submetido a métodos de concentração (AMARAL FILHO et al., 2013) que incluem separação por densidade e lavagem. A disposição dos resíduos sólidos gerados durante esse processo é responsável pelos principais impactos ambientais associados à lavra e beneficiamento (EVANGELOU, 1995).

Os resíduos, ricos em minerais sulfetados, favorecem a formação de drenagens ácidas que contaminam as águas com metais bioacumulativos, tornando-as impróprias para uso doméstico e agropecuário. Tanto o ar quanto a água promovem a oxidação de rejeitos que contêm sulfetos de ferro, culminando com o processo de acidificação de drenagens (EVANGELOU, 1995).

Para conciliar extração de carvão mineral com desenvolvimento ambientalmente sustentável, é preciso dedicar atenção não somente ao produto carvão, mas também à pirita, abolindo sua classificação como rejeito e tratando este mineral como matéria-prima para variados processos químicos (PETERSON, 2008).

A pirita pode ser precursora de produtos como enxofre, ácido sulfúrico, hematita, dióxido de enxofre, fertilizantes e sulfatos ferrosos (PETERSON, 2008), também se encontra entre os sulfetos metálicos cujas propriedades eletroquímicas são avaliadas para utilização como cátodo em baterias de lítio (KIM et al, 2007).

O fraco desempenho de painéis fotovoltaicos produzidos com pirita levou ao abandono dos estudos que nos anos 1980 e 1990 a encaravam como material semicondutor para aplicação em conversores de energia solar. Porém, as pesquisas foram recentemente retomadas dado ao baixo custo de produção de FeS_2 (HADLINGTON, 2012).

Em semicondutores, a quantidade de energia necessária para que um elétron transite da banda de valência para a banda de condução é chamada de “descontinuidade de energia” (E_g) (VAN VLACK, 1984), conhecida pelo termo em inglês “*energy band gap*” (PADILHA, 1997). Para o silício, essa descontinuidade corresponde a 1,1 eV (VAN VLACK, 1984; PADILHA, 1997; CALLISTER, 2008); já para a pirita, em sua forma pura, tem-se 0,95 eV (ENNAOUI, 1993). Assim, por sua abundância e baixo custo, a pirita *in natura* é um material interessante para utilização em painéis fotovoltaicos (ANTONUCCI et al., 1993).

Nesse contexto, o presente trabalho pretende caracterizar e beneficiar a pirita proveniente da mineração de carvão, encarando-a como material promissor para conversão de energia solar. Utilizar o rejeito piritoso (considerado um passivo ambiental) na exploração de uma fonte renovável de energia é um incentivo ao desenvolvimento sustentável.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver uma rota de beneficiamento para a pirita proveniente da mineração de carvão, priorizando a obtenção de propriedades que a potencializem como material para conversão de energia solar.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar as impurezas presentes na pirita em sua forma *in natura*;
- Sugerir métodos de concentração para elevar seu teor de dissulfeto de ferro;
- Estimar a pureza do rejeito beneficiado;
- Determinar as propriedades eletro-ópticas do mineral, comparando-as com dados da literatura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CONDUÇÃO ELÉTRICA

A lei de Ohm, formulada em 1827 pelo físico alemão Georg Simon Ohm, relaciona a diferença de potencial (U), a resistência elétrica (R) e a corrente elétrica (i), de acordo com a Equação 1. As unidades de medida de U , R e i são, respectivamente, Volts (V) ou J/C, Ohms (Ω) ou V/A, e Ampères (A) ou C/s (PADILHA, 1997).

$$U = Ri \tag{1}$$

Embora R sofra influência da configuração da amostra e seja para muitos materiais independente da corrente elétrica, a resistividade (ρ) - característica importante de materiais sólidos, dada em ohm-metro ($\Omega.m$) - é independente da geometria da amostra, mas relaciona-se com R segundo a Equação 2 (CALLISTER, 2008).

$$\rho = \frac{RA}{l} \tag{2}$$

Onde

A : secção transversal perpendicular à direção da corrente e
 l : distância entre os dois pontos onde a tensão é medida.

Partindo das Equações 1 e 2, tem-se a Equação 3 (CALLISTER, 2008):

$$\rho = \frac{UA}{il} \tag{3}$$

Assim, a condutividade elétrica (σ), indicativo da facilidade com que um material conduz corrente elétrica e algumas vezes empregada para especificar a natureza de um material, é dada pelo inverso da resistividade, como mostra a Equação 4 (CALLISTER, 2008).

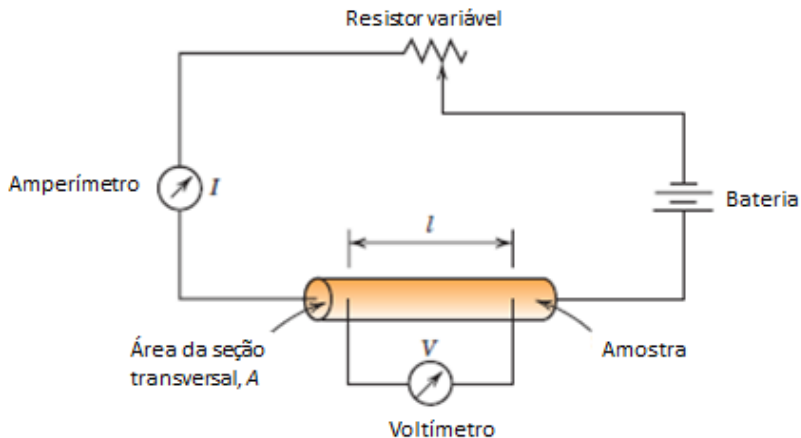
$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (4)$$

Apresentando valores característicos e distantes, sua unidade é $(\Omega.m)^{-1}$ (PADILHA, 1997). Materiais sólidos possuem uma ampla faixa de condutividade elétrica, que se estende ao longo de 27 ordens de grandeza. É provável que nenhuma outra propriedade física demonstre essa amplitude (CALLISTER, 2008).

De acordo com seus valores de condutividade elétrica, os materiais podem ser classificados em: i. condutores, como os metais, (σ da ordem de 10^7 $(\Omega.m)^{-1}$); ii. isolantes (σ variando entre 10^{-10} e 10^{-20} $(\Omega.m)^{-1}$) e iii. semicondutores (materiais com condutividades intermediárias, entre 10^{-6} e 10^4 $(\Omega.m)^{-1}$) (CALLISTER, 2008).

A Figura 1 demonstra um sistema para determinar a resistividade elétrica de um material.

Figura 1 - Representação esquemática de um sistema utilizado para medir a resistividade elétrica.



Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch, 2012.

Apesar de se verificar nos materiais iônicos o fenômeno conhecido como condução iônica, onde o movimento resultante de íons carregados produz corrente, em todos os condutores, semicondutores e em muitos isolantes, existe somente a condução eletrônica. Nesse tipo de condução, uma corrente tem origem a partir do fluxo de elétrons e a

magnitude da condutividade elétrica, dada pela Equação 5, depende do número de elétrons disponíveis para participar do processo (CALLISTER, 2008).

$$\sigma = nqm \quad (5)$$

Onde

n : número de condutores ou transportadores de cargas por unidade de volume;

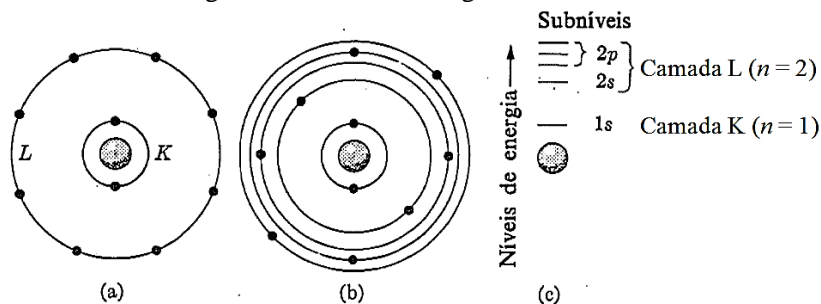
q : carga de cada condutor e

m : mobilidade dos condutores (PADILHA, 1997).

3.1.1 Condução elétrica em termos de bandas de energia

Em um átomo, isoladamente, os elétrons ocupam determinados níveis e subníveis de energia (PADILHA, 1997), como mostra o esquema da Figura 2. Essa representação permite trabalhar com o fato de que apenas dois elétrons, de *spins* magnéticos opostos, podem ocupar o mesmo subnível (VAN VLACK, 1984).

Figura 2 - Níveis de energia dos elétrons.

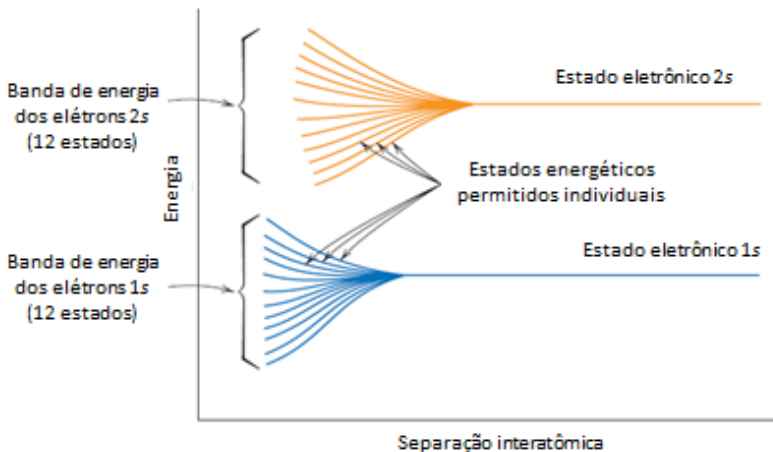


(a) Níveis de energia simplificados; (b) As camadas possuem mais que um subnível, com diferentes energias, se as mesmas contiverem mais de dois elétrons; (c) diagrama de níveis de energia das subcamadas para um átomo isolado.

Fonte: Adaptado de Van Vlack, 1970.

Para um cristal que apresenta milhões de átomos, os níveis de energia se superpõem, sendo substituídos por bandas densamente preenchidas (PADILHA, 1997). Os elétrons de valência, aqueles mais externos, de átomos adjacentes sofrem interações quando estes átomos são aproximados. Como somente dois elétrons que interagem podem estar presentes em um mesmo nível, novos níveis são formados, sendo designados como bandas de energia (VAN VLACK, 1970). A quantidade de estados dentro de cada banda estará relacionada ao número N de átomos que formam o cristal (Figura 3). Por exemplo, uma banda s será constituída de N estados, enquanto uma p apresentará $3N$ estados (CALLISTER, 2008).

Figura 3 - Gráfico esquemático da energia dos elétrons em função da separação interatômica para um agregado de 12 átomos ($N = 12$).



Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch, 2012.

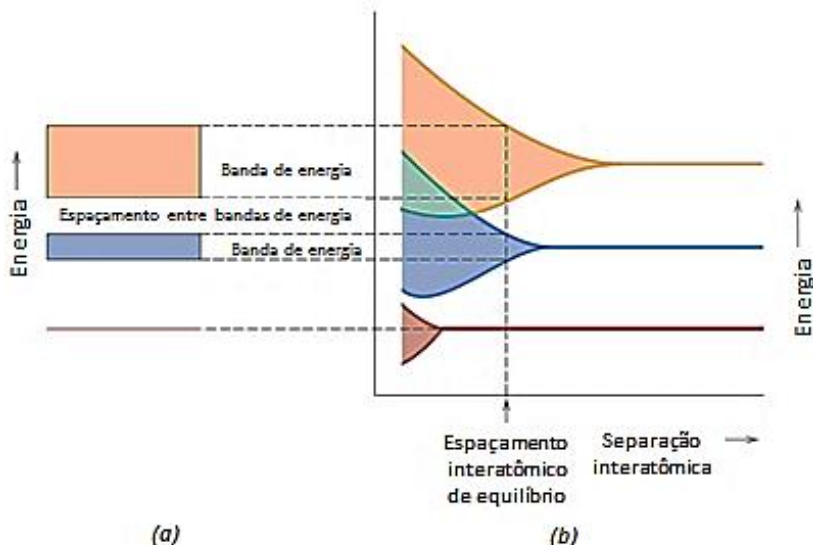
Na Figura 3, conforme os átomos se aproximam, cada um dos estados atômicos $1s$ e $2s$ se divide para formar uma banda de energia eletrônica que consiste em 12 estados (CALLISTER, 2008).

Quanto à ocupação, estarão presentes nas bandas os elétrons que antes estavam localizados nos níveis correspondentes no átomo isolado. Exemplo: Uma banda $4s$ contém os elétrons $4s$ do átomo isolado. Desse modo, existirão bandas vazias e, possivelmente, bandas parcialmente preenchidas (CALLISTER, 2008).

A Figura 4a traz a representação convencional das bandas eletrônicas nos sólidos. Verifica-se que entre bandas adjacentes pode

existir um espaçamento cujas energias, normalmente, não estão disponíveis para a ocupação por elétrons. Na Figura 4b, nota-se que no espaçamento de equilíbrio pode não ocorrer à formação de bandas para subcamadas eletrônicas próximas ao núcleo (CALLISTER, 2008).

Figura 4 - Origem das bandas de energia.



(a) Representação convencional da estrutura da banda de energia eletrônica para um material sólido na separação interatômica de equilíbrio. (b) A energia eletrônica em função da separação interatômica para um agregado de átomos, ilustrando como é gerada a estrutura da banda de energia na separação de equilíbrio em (a).

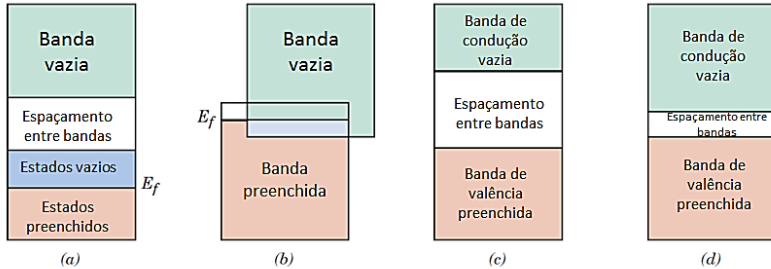
Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch, 2012.

A Figura 5 é uma representação dos quatro tipos característicos de estruturas de bandas de energia. Observam-se bandas de valência, proibida e de condução. Para determinada banda de energia, semi-preenchida e a 0 K, a energia de Fermi (E_f) é aquela do estado de mais alta energia (PADILHA, 1997).

A Figura 5a é típica de um metal monovalente como o cobre, enquanto a Figura 5b é típica de um metal bivalente, como o magnésio. Nas Figuras 5c e d pode-se observar a presença de uma banda proibida,

cuja largura (E_g ; “energy band gap”) é muito maior para um isolante do que para um semiconductor (PADILHA, 1997).

Figura 5 - Principais tipos de estruturas de bandas de energia em sólidos a 0K.



- (a) Condutor metálico com a banda de condução parcialmente ocupada;
 (b) condutor metálico com superposição da banda de valência (totalmente preenchida) com a banda de condução vazia; (c) isolante;
 (d) semiconductor.

Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch, 2012.

A alta condutividade elétrica dos metais é explicada porque suas bandas de energia são parcialmente preenchidas. A existência de estados de energia vazios adjacentes aos estados ocupados faz com que a aplicação de um campo elétrico acelere facilmente os elétrons, produzindo corrente elétrica. Para esses materiais, a passagem de elétrons da banda de valência para a banda de condução também é relativamente fácil. Nos metais, fatores que dificultam o movimento dos elétrons reduzem a condutividade elétrica, como: a vibração térmica (aumento da temperatura), átomos de soluto e defeitos cristalinos (PADILHA, 1997).

Materiais semicondutores possuem banda de valência preenchida e banda de condução vazia. A largura da banda proibida é relativamente pequena, podendo ser suplantada com certa facilidade e elétrons serem promovidos para a banda de condução, seja por ativação térmica ou por adição de pequenas quantidades de soluto (dopantes), por exemplo. São valores da largura de banda proibida para alguns materiais a 20°C: diamante (6 eV), SiC (3 eV), silício (1,1 eV), germânio (0,7 eV), InSb (0,18 eV) e estanho cinzento (0,08 eV) (PADILHA, 1997).

Nos isolantes, como polímeros e a maioria dos cerâmicos, a banda proibida é muito larga e difícil de ser suplantada. Assim, suas condutividades elétricas são muito baixas (PADILHA, 1997).

Apenas os elétrons denominados como livres, aqueles que possuem energia maior que a de Fermi, participam do processo de condução, visto que podem ser influenciados e acelerados na presença de um campo elétrico (CALLISTER, 2008).

Nos semicondutores e isolantes, outra entidade eletrônica carregada é encontrada, o buraco. Buracos possuem energia menor que E_f , mas têm participação na condução eletrônica. A condutividade elétrica é função direta do número de elétrons livres e de buracos, sendo a quantidade destes portadores o fator que distingue condutores e não condutores (CALLISTER, 2008).

3.1.2 Mobilidade eletrônica

Com a aplicação de um campo elétrico, os elétrons livres são acelerados em uma direção oposta à do campo, em virtude de suas cargas negativas. Embora, segundo princípios da mecânica quântica, eles devessem acelerar enquanto o campo elétrico é aplicado, gerando uma corrente elétrica continuamente crescente ao longo do tempo, observa-se que a corrente atinge um valor constante, indicando a existência de “forças de fricção” que se contrapõem a aceleração devida ao campo externo (CALLISTER, 2008).

As forças de atrito são resposta ao espalhamento dos elétrons por imperfeições cristalinas do tipo: átomos de impurezas, lacunas, átomos intersticiais, discordâncias e até mesmo vibrações térmicas dos próprios átomos (CALLISTER, 2008).

O espalhamento atua como uma resistência à passagem de corrente elétrica, reduzindo a energia cinética do elétron e fazendo com que ele mude a direção de seu movimento (CALLISTER, 2008).

Parâmetros como a mobilidade descrevem a extensão do espalhamento. A Equação 6 indica a forma como a condutividade da maioria dos materiais pode ser expressa (CALLISTER, 2008).

$$\sigma = n|e|\mu_e \tag{6}$$

Onde

n : número de elétrons livres ou de condução por unidade de volume;
 $|e|$: magnitude absoluta da carga de um elétron ($1,6 \times 10^{-19}$ C) e
 μ_e : constante de proporcionalidade, chamada de mobilidade eletrônica, que indica a frequência dos eventos de espalhamento, dada em $m^2/V.s$.

Assume-se então que a condutividade elétrica é proporcional tanto ao número de elétrons livres quando à mobilidade destes elétrons (CALLISTER, 2008).

3.1.3 Semicondutividade

Semicondutores são materiais cujas propriedades elétricas se encontram entre as de condutores e isolantes (PADILHA, 1997), diferindo-se destes segundos pela magnitude de suas descontinuidades de energia (VAN VLACK, 1984).

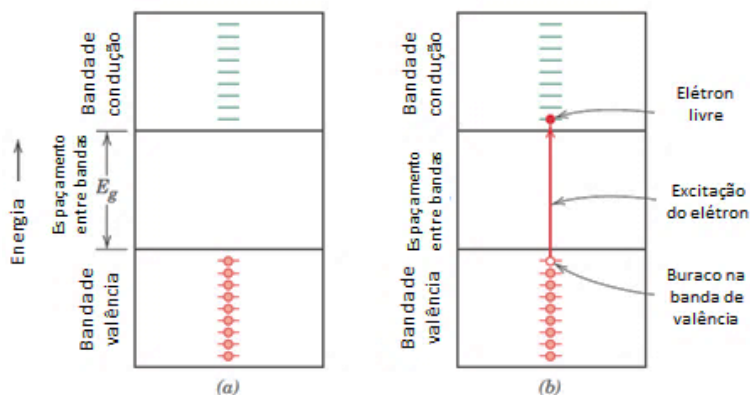
Denominam-se semicondutores intrínsecos aqueles em que o comportamento elétrico é resultado da estrutura eletrônica inerente ao material puro. Porém, esse comportamento é muito sensível à presença de impurezas, ainda que poucas e pequenas (CALLISTER, 2008).

As características semicondutoras podem ser alteradas por meio da adição de imperfeições eletrônicas (VAN VLACK, 1984). O semicondutor com propriedades elétricas determinadas por átomos de impureza é chamado de extrínseco (CALLISTER, 2008).

3.1.3.1 Semicondução intrínseca

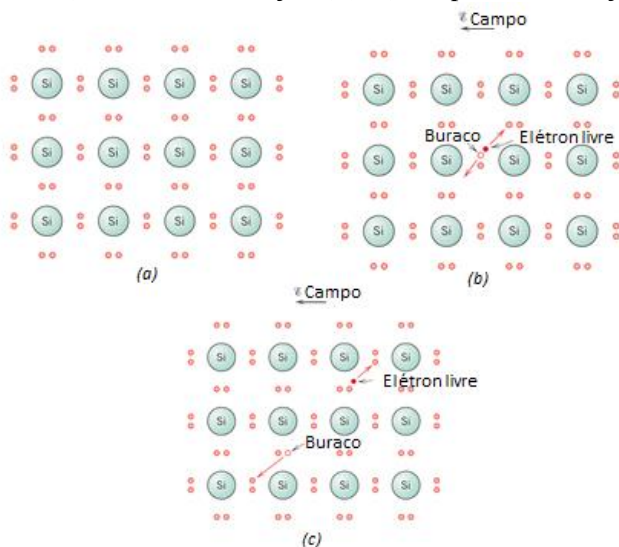
Em um semicondutor intrínseco, quando um elétron é excitado para a banda de condução, tem-se a falta de um elétron em uma das ligações covalentes ou no esquema de bandas (um estado eletrônico vazio na banda de valência), como apresenta a Figura 6. Aplicando um campo elétrico, elétrons de valência preenchem repetidamente a ligação incompleta e se pode considerar que essa ausência na rede cristalina está se movendo (Figura 7). De modo simples, trata-se o elétron ausente como uma partícula carregada positivamente, denominada buraco. Considera-se sua carga com a mesma magnitude daquela de um elétron, porém com sinal oposto ($+1,6 \times 10^{-19}$ C). Na presença de um campo elétrico, elétrons excitados e buracos se movem em direções opostas. Buracos também são espalhados por imperfeições cristalinas (CALLISTER, 2008).

Figura 6 - Para um semicondutor, a ocupação dos estados eletrônicos (a) antes e (b) depois de uma excitação dos elétrons da banda de valência para a de condução.



Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch, 2012.

Figura 7 - Modelo de ligação eletrônica para a condução elétrica no silício: (a) antes da excitação; (b) e (c) depois da excitação.



Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch, 2012.

A Equação 7 é uma modificação da Equação 6 e representa a condução elétrica de semicondutores intrínsecos, para os quais deve-se considerar os dois tipos de portadores de cargas (CALLISTER, 2008).

$$\sigma = n|e|\mu_e + p|e|\mu_b \quad (7)$$

Onde

p : número de buracos por metro cúbico e

μ_b : mobilidade dos buracos.

Para os semicondutores intrínsecos, cada elétron excitado para a banda de condução resulta em um buraco na banda de valência. Logo $n = p = n_i$, sendo n_i a concentração de portadores intrínsecos (CALLISTER, 2008).

3.1.3.2 Semicondução extrínseca

Pequenas concentrações de impurezas são capazes de determinar o comportamento elétrico de semicondutores, introduzindo um excesso de elétrons (semicondução extrínseca do tipo n) ou de buracos (semicondução extrínseca do tipo p) na estrutura destes materiais. No geral, os semicondutores comerciais são extrínsecos (CALLISTER, 2008).

Como exemplo de semicondutor extrínseco tipo p tem-se o silício contendo como impureza um átomo de alumínio (Figura 8). A presença desse átomo deixa um vazio eletrônico na estrutura; elétrons adjacentes podem se mover para essa posição quando o material está sujeito à ação de um campo elétrico externo (VAN VLACK, 1970). A condutividade elétrica desse tipo de semicondutor é aproximadamente $p|e|\mu_b$ (CALLISTER, 2008).

Se no lugar do alumínio a impureza fosse o fósforo, o quinto elétron de valência deste elemento não pode participar de ligação e fica preso fracamente à região próxima ao átomo de impureza. Em presença de um campo elétrico, faz-se necessária apenas uma pequena energia para acelerar o elétron. Esse exemplo de semicondução extrínseca do tipo n é demonstrado na Figura 9 (VAN VLACK, 1970). Considera-se que a condutividade elétrica desses semicondutores é de $n|e|\mu_e$ (CALLISTER, 2008).

Figura 8 - Silício mais alumínio. Vazio gerado na estrutura cúbica do silício devido à presença de um átomo trivalente (Al).

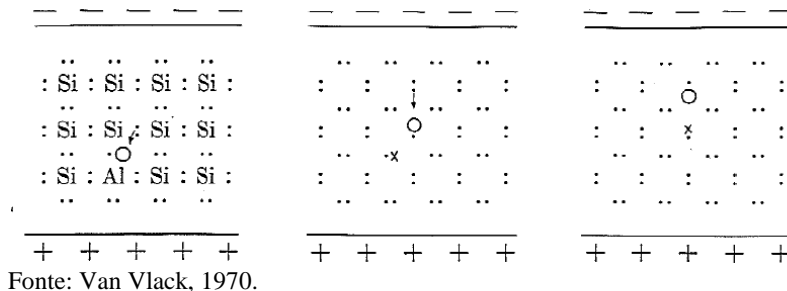
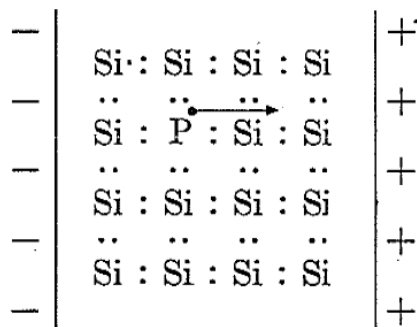


Figura 9 - Silício mais fósforo. Elétron de ligação extra como resultado de um átomo de impureza pentavalente (P).



O processo pelo qual impurezas são inseridas de modo intencional nos materiais é denominado dopagem (CALLISTER, 2008).

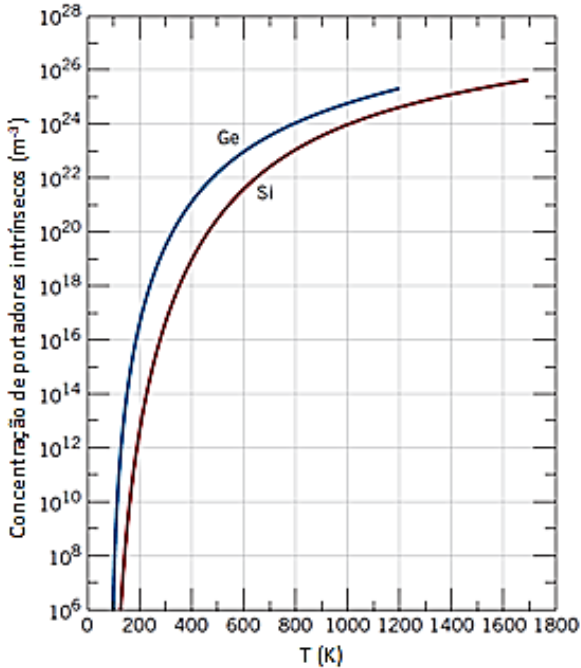
3.1.3.3 Dependência da concentração de portadores em relação à temperatura

Em semicondutores intrínsecos, a concentração de portadores n_i aumenta com a temperatura, como mostra a Figura 10, pois a maior energia térmica favorece a excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução (CALLISTER, 2008).

O germânio (Ge) possui um menor espaçamento entre bandas em relação ao silício, 0,67 contra 1,1 eV. Por essa razão, em todas as temperaturas a concentração de portadores é maior para ele. Para

qualquer energia fornecida, mais elétrons são excitados através do seu espaçamento entre bandas (CALLISTER, 2008).

Figura 10 - Concentração de portadores intrínsecos (escala logarítmica) como função da temperatura.



Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch, 2012.

A Figura 11 representa o comportamento da concentração de elétrons em um semicondutor extrínseco tipo *n* (silício dopado com 10^{21} m⁻³ átomos de fósforo) em função da temperatura. Nela, a linha tracejada representa o Si intrínseco (CALLISTER, 2008).

Em temperaturas intermediárias (~150 a 450 K), a concentração de elétrons é constante e o material é do tipo *n* (o fósforo é uma impureza doadora). Nessa faixa, denominada “região de temperatura extrínseca”, destacam-se alguns fatores:

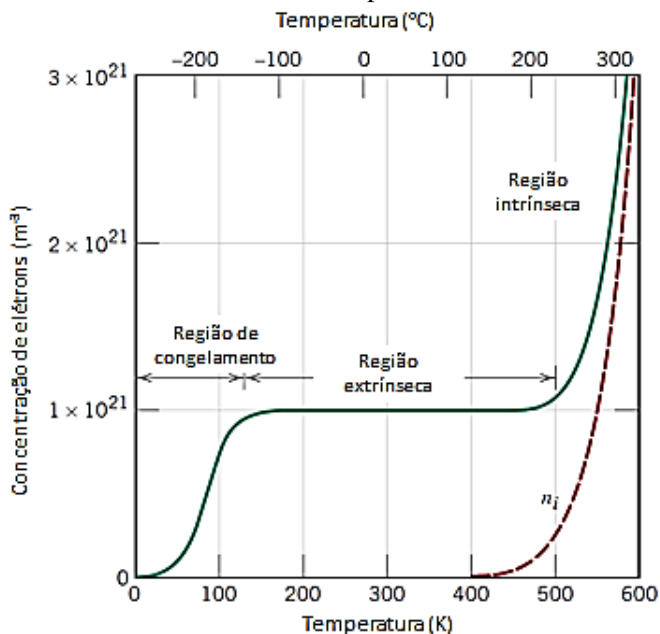
- Os elétrons na banda de condução são excitados a partir do estado doador do P;
- A concentração de elétrons é aproximadamente igual ao teor de fósforo;

- Virtualmente, todos os átomos de P foram ionizados;
- As excitações intrínsecas são insignificantes;
- A região de temperatura extrínseca depende da concentração de impurezas;
- Os materiais são projetados, normalmente, para operarem nessa faixa de temperatura (CALLISTER, 2008).

Em temperaturas inferiores a 100 K, a energia térmica é insuficiente para promover a excitação dos elétrons do nível doador P para a banda de condução, reduzindo a concentração dos mesmos. Essa concentração é praticamente nula a 0 K. A essa faixa dá-se o nome de “região de temperatura de congelamento” (CALLISTER, 2008).

A faixa superior é a “região de temperatura intrínseca”, onde a concentração de elétrons aumenta além do teor de P e se aproxima da curva do material intrínseco. A contribuição das excitações dos elétrons através do espaçamento entre bandas se iguala e posteriormente supera aquela dos portadores doadores (CALLISTER, 2008).

Figura 11 - Concentração de elétrons em função da temperatura para o silício do tipo *n*.



Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch, 2012.

3.1.3.4 Fatores que afetam a mobilidade dos portadores

Como apresentado nas Equações 6 e 7, a condutividade de um semicondutor também é função da mobilidade dos portadores de cargas. Essa mobilidade é afetada pela presença dos mesmos defeitos cristalinos responsáveis pelo espalhamento dos elétrons nos metais (CALLISTER, 2008).

Em relação ao teor de dopante, há um limite de concentração de impurezas que permite níveis máximos e constantes de mobilidade. Para o silício, essa concentração é de aproximadamente 10^{20} m^{-3} . Acima disso, a mobilidade de ambos os portadores diminui. Destaca-se que a mobilidade dos elétrons é sempre maior que dos buracos (CALLISTER, 2008).

Vibrações térmicas, assim como impurezas, alteram a periodicidade da rede cristalina, atuando como centro de espalhamento para os portadores. Logo, um aumento de temperatura ocasiona um número maior de espalhamento e, por consequência, uma diminuição da mobilidade. Em baixas temperaturas, a vibração da rede não é suficientemente intensa para alterar de modo significativo o deslocamento dos portadores, e o principal limite para a mobilidade são os átomos de impurezas (MORA, 2010).

3.2 CÉLULAS SOLARES

Materiais semicondutores são a base de sistemas fotovoltaicos. (LUQUE e HEGEDUS, 2011).

Células solares, dispositivos semicondutores fotossensíveis (WAGNER, 1991), convertem diretamente energia solar em energia elétrica por meio do efeito fotovoltaico (FALCÃO, 2005), descoberto em 1839 pelo francês Becquerel enquanto trabalhava com células eletrolíticas. O físico notou que certos materiais poderiam produzir pequenas quantidades de corrente elétrica quando expostos à luz (WAGNER, 1991; FALCÃO, 2005).

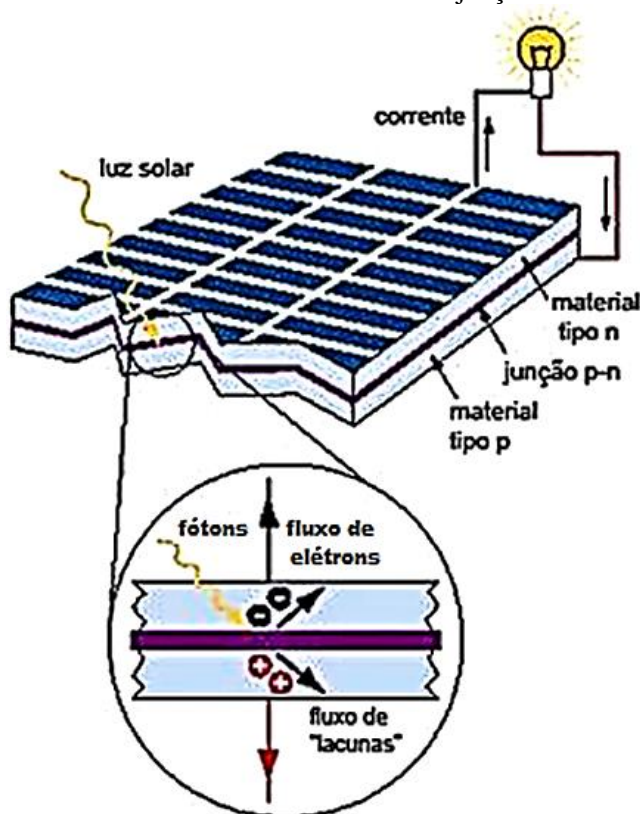
Em 1873, W. Smith demonstrou a fotocondutividade no selênio (WAGNER, 1991; FALCÃO, 2005). Estudos sobre o efeito fotovoltaico nele e em óxidos de cobre impulsionaram o desenvolvimento de células solares que em 1914 já apresentavam eficiência de 1 a 2% (FALCÃO, 2005).

A primeira célula solar de silício monocristalino foi construída em 1954 por Chapin, Fuller e Pearson (WAGNER, 1991; FALCÃO,

2005). Os pesquisadores conseguiram uma eficiência de 6% para ela. Em 1958, os avanços tecnológicos permitiram para células desse tipo eficiência de 14% (FALCÃO, 2005).

A Figura 12 é uma representação esquemática de um sistema fotovoltaico. Observa-se que ele é constituído basicamente de duas camadas de material semicondutor, uma tipo *p* e outra tipo *n*. A junção de ambas induz um campo elétrico na célula que, com a incidência de fótons, faz com que elétrons sejam arrastados para o lado *n* e buracos para o lado *p*, gerando uma diferença de potencial nos terminais do dispositivo. Essa diferença é variável e proporcional à intensidade da luz incidente (FALCÃO, 2005).

Figura 12 - Esquema básico de uma célula fotovoltaica, mostrando o movimento dos elétrons na junção.



No sistema ilustrado na Figura 12, a energia dos fótons incidentes deve ser igual ou superior à energia de banda proibida do semiconductor empregado como camada absorvente. Como a radiação solar não absorvida pelas camadas atmosféricas terrestres é, na sua maioria, luz visível, para o funcionamento das células fotovoltaicas interessam os fótons com comprimento de onda do visível até as proximidades do infravermelho, cerca de 390 a 1100 nm ou, em termos de energia, 1,1 a 3,1 eV (FALCÃO, 2005).

Materiais com E_g menores absorvem uma maior parte do espectro visível, gerando maior quantidade de portadores e, por consequência, maior corrente. Porém, quanto maior a energia de banda proibida do material, maior será a tensão de circuito aberto da célula, “pois a energia da banda está relacionada com a magnitude do campo embutido da junção, o qual determina a máxima tensão que a célula pode produzir”. A melhor relação entre tensão e corrente é alcançada com materiais com E_g entre 1 e 1,8 eV (FALCÃO, 2005).

Diversos países investem quantidades consideráveis em pesquisas e desenvolvimento no campo de energia fotovoltaica, pois nenhuma outra tecnologia recebe uma apreciação tão forte por parte do público em geral, incluindo políticos, setores industriais e financeiros. Essa situação é notável ainda que o sistema seja considerado mais caro quando comparado com a energia elétrica da rede convencional. O reconhecimento em alta é justificado com base nos aspectos positivos desse tipo de conversão, como: acessibilidade e infinidade da energia solar; não emissão de poluentes por parte dos painéis fotovoltaicos; baixo custo de operação e manutenção; produção anual previsível (LUQUE e HEGEDUS, 2011).

Estão disponíveis no mercado dois tipos de sistemas: células à base de silício cristalino e de filmes finos feitos de uma variedade de materiais semicondutores, incluindo o silício amorfo, telureto de cádmio, disseleneto de cobre e índio (TIMILSINA et al., 2012).

Em termos de custos, o preço de módulos solares diminuiu de cerca de \$27.000,00 / kW em 1982 para cerca de \$4.000,00 / kW em 2006 e o valor da instalação de um sistema fotovoltaico caiu de \$16.000,00 / kW em 1992 para cerca de \$6.000,00 / kW em 2008 (TIMILSINA et al., 2012). Embora se observe essa rápida expansão do mercado de energia solar, questões financeiras ainda são os principais obstáculos que podem inviabilizar a aplicação desta tecnologia. Outro fator limitante é a baixa eficiência das células. Dentre as possíveis soluções para o problema, acompanhados do rastreamento da posição

solar e otimização da configuração e geometria dos painéis, encontram-se o desenvolvimento e aplicação de novos materiais e tecnologias (CARVALHO, 2012).

3.3 PIRITA - UM MATERIAL SEMICONDUTOR

A pirita, cujas propriedades são apresentadas na Tabela 1, é um dissulfeto de ferro (FeS_2) comum na crosta terrestre, sendo encontrada em quase todos os ambientes e apresentando grande número de formas e variedades (CHANDRA e GERSON, 2010).

Sendo composta por cátions Fe^{2+} e ânions S_2^{2-} na razão ideal Fe:S de 1:2, sua estrutura cristalográfica é cúbica de face centrada (CHANDRA e GERSON, 2010).

Tabela 1 - Propriedades físicas da pirita.

Cor	Amarelo metálico, amarelo bronze
Brilho	Metálico
Dureza (escala Mohs)	6,5
Densidade	5,1 g/cm ³

Fonte: Adaptado de Dicionário Livre de Geociências, 2009.

A pirita tem ampla ocorrência em carvões (HU et al., 2006). Por essa razão, corresponde a maior parte dos resíduos sólidos gerados durante a lavra (NASCIMENTO et al., 2002) e, durante o beneficiamento, aparece como rejeito primário na etapa de jigagem (SOARES et al., 2008).

Estima-se que no sul do Brasil existam aproximadamente 300 milhões de toneladas de rejeitos de carvão (AMARAL FILHO et al., 2013). A disposição desses rejeitos contribui para a acidificação de drenagens, impactando fortemente a região carbonífera (SOARES et al., 2008) pela contaminação das águas com metais bio-acumulativos (EVANGELOU, 1995).

Encarar a pirita como matéria-prima para diversos setores industriais favorecerá uma possível conciliação entre extração de carvão mineral e desenvolvimento ambientalmente sustentável (PETERSON, 2008).

Hadlington (2012) avalia que estudos da pirita como material para conversão de energia solar são antigos. O autor verificou que por anos o fraco desempenho de protótipos de painéis fotovoltaicos

produzidos com pirita fez com que os estudos referentes ao mineral permanecessem adormecidos. Porém, o custo relativamente baixo de preparo do FeS_2 e sua coloração escura, que favorece a absorção de luz, reavivou o interesse pelo material.

Pesquisadores americanos afirmam que a pirita é uma grande promessa, e se está apenas começando a entender os muitos desafios práticos do seu uso em um dispositivo fotoelétrico. Então, qualquer resultado, bom ou ruim, alimenta a compreensão e é preciso manter a expansão do conhecimento (HADLINGTON, 2012).

Ferrer et al. (2003) apresentaram resultados sobre filmes finos de pirita não dopados tipo *p* e dopados (Ni, Cu ou Al) tipo *n*. A mobilidade dos portadores tipo *p* ficou entre 200 e 0,07 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ e para o tipo *n* encontraram-se valores entre 200 e 0,1 $\text{cm}^2/\text{V.s}$. Suas correspondentes densidades de portadores variaram de 2×10^{18} a 10^{23} cm^{-3} e 6×10^{17} a 10^{21} cm^{-3} , respectivamente. (FERRER et al., 2003).

Ho et al. (2006) produziram monocristais de FeS_2 por transporte químico em fase vapor. A baixas temperaturas, confirmaram comportamento semicondutor tipo *p* para o material, a densidade de portadores foi de $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ e a resistividade ficou em torno de $10^6 \Omega.\text{cm}$. A condução elétrica mista (tipo *p-n*) foi dominante acima de 60 K. O estado tipo *p* provém de defeitos por deficiência em calcogênio, enquanto o tipo *n* é causado por impurezas indesejadas de níquel envolvidas no interior do cristal. Em se tratando da mobilidade, para baixas temperaturas - 25 K - os autores encontram um valor de aproximadamente 0,6 $\text{cm}^2/\text{V.s}$, comprovando que a condução é predominantemente por buracos (baixa mobilidade). Para temperaturas inferiores a 140 K, a condução mista de buracos e elétrons faz com que ocorra um efeito de compensação, mantendo baixos os valores de mobilidade. Para temperaturas maiores que 140 K, a contribuição dos elétrons é dominante e a mobilidade subiu rapidamente. Para $T > 160 \text{ K}$, o valor permaneceu dentro de uma gama estável de $(90 \pm 10) \text{ cm}^2/\text{V.s}$. Para E_g , encontraram 0,87 eV (HO et al., 2006).

LaForge et al. (2013) obtiveram filmes de ferro depositados sobre substratos de Si e quartzo fundido com um sistema de deposição por feixe de elétrons. A fonte de ferro elementar apresentava 99,95% de pureza. Após a deposição, as películas foram sulfuradas a 450 °C em ampolas seladas de quartzo para produção de pirita (FeS_2). O *band gap* dos filmes variou de 0,94 - 0,98 eV. A temperatura ambiente, os valores de resistividade foram de 2,2 $\Omega.\text{cm}$ e 7,6 $\Omega.\text{cm}$ para os filmes de 200 nm e 500 nm de espessura, respectivamente. A mobilidade foi da ordem de

0,1 cm²/V.s e a concentração dos portadores majoritários variou entre 10¹⁸ cm⁻³ e 10¹⁹ cm⁻³. Os autores concluíram também que controlar o crescimento do cristal é importante, pois este fator influencia na dinâmica dos portadores, algo que merece destaque quando se busca aplicações fotovoltaicas. Grandes cristais reduzem os contornos de grão e são favoráveis para esse aspecto. Embora tenham conseguido grandes tamanhos de cristalito, a mobilidade dos portadores para os filmes produzidos foi demasiadamente pequena. Suspeita-se que defeitos como oxigênio substitucional podem interferir nessa característica (LAFORGE et al., 2013).

Khan et al. (2014a) trabalharam com nanolascas de pirita com comprimento médio de ~6 nm sintetizadas em etanolamina, que atuou como solvente e agente tensoativo. O material apresentou um *band gap* de 1,34 eV.

Khan et al. (2014b) sintetizaram em oleilamina nanocristais cúbicos de pirita com diâmetro médio de ~60 nm. A estrutura das amostras foi semelhante a do mineral *in natura* e não se detectaram impurezas. O *band gap* foi avaliado por espectros de absorção no UV-Vis e espectros de fotoluminescência, que forneceram valores de 1,41 eV e 1,7 eV, respectivamente.

Yuan et al. (2015) comentam que a aplicação da pirita em células solares é limitada pela estabilidade e pureza da fase. Os autores obtiverem nanocristais por método hidrotérmico, usando água deionizada como solvente e brometo de hexadecil trimetil amônio como agente tensoativo. A modificação por óxido de trioctilfosfina também foi estudada. Como resultado, tiveram pirita de alta pureza e grau de cristalinidade. Os nanocristais possuíam forma esférica e boa uniformidade. O *band gap*, determinado por espectrofotometria de absorção no UV-Vis, ficou entre 1,63 e 1,66 eV. Após a modificação por óxido de trioctilfosfina, a fase pirita mostrou excelente estabilidade ao ar por um período de seis meses, mas a presença de FeSO₄ hidratado foi observada nas amostras (YUAN et al., 2015).

Schieck et al. (1990) compararam dados encontrados na literatura para piritas tipo *n* do Japão, Espanha e Estados Unidos. Os valores de condutividade, mobilidade Hall e concentração de portadores majoritários encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Condutividade, mobilidade Hall e concentração de portadores majoritários (T = 293 K) para amostras de pirita *in natura*.

Amostra	Condutividade ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	Mobilidade Hall ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	Concentração de portadores majoritários (cm^{-3})
Espanha	3,36	164	$1,28 \times 10^{17}$
Estados Unidos	1,52	98	$0,97 \times 10^{18}$
Japão	1,91	159	$0,75 \times 10^{17}$

Fonte: Adaptado de Schieck et al. (1990).

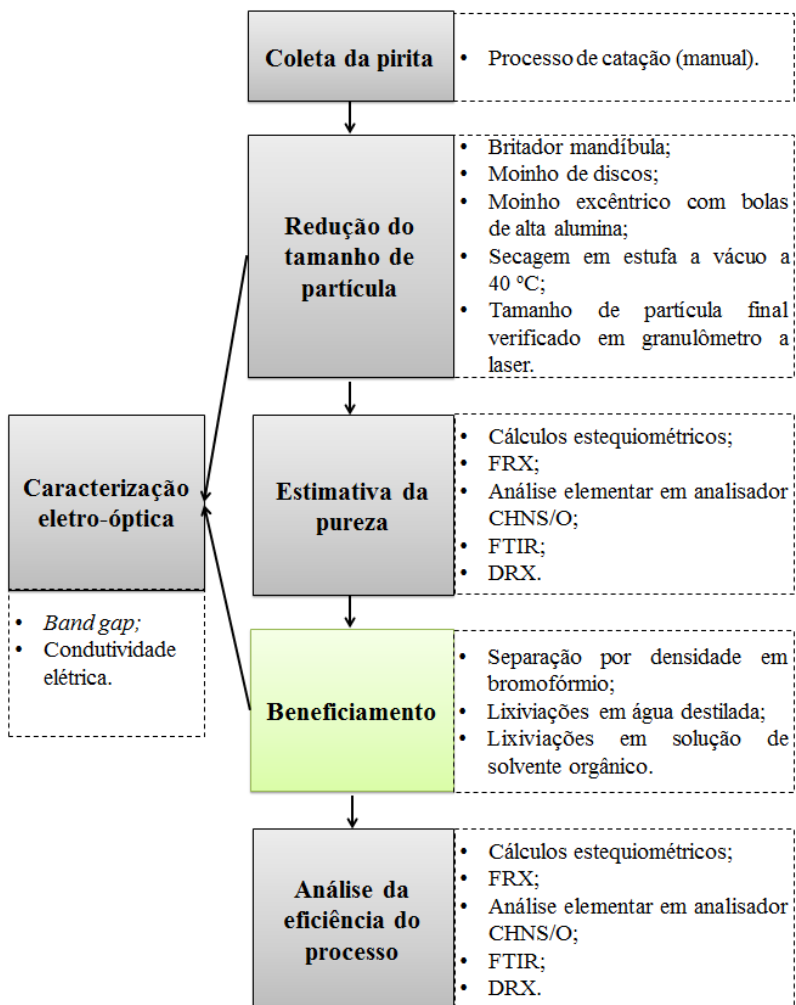
Os autores comentam que o comportamento da condutividade em função da temperatura para ambas as amostras foi semelhante (Schieck et al., 1990).

Antonucci et al. (1993) trabalharam com pirita *in natura* do depósito de Isola d'Elba (Toscana, Itália). Os autores produziram eletrodos colocando uma camada de pasta condutora de Pd-Ag sobre um substrato de alumina e trataram as amostras a 850 °C por 15 min. Em seguida, uma pasta constituída por pirita policristalina em pó e PTFE (politetrafluoretileno) como aglutinante, dispersa em um surfactante, foi impressa com auxílio de telas, sobrepondo parcialmente o substrato condutor. A espessura resultante da camada de pirita foi de aproximadamente 100 μm . Os eletrodos sofreram ativação térmica ao ar em diferentes condições de tempo e temperatura. A melhor condição foi a 400 °C por 30 min. O tratamento provocou parcial oxidação da pirita fazendo com que o *band gap* final ficasse em torno de 1,88 eV.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As principais etapas do procedimento experimental adotado neste trabalho encontram-se no fluxograma da Figura 13.

Figura 13 - Fluxograma das etapas do trabalho.



Fonte: O Autor, 2016.

Coletou-se a pirita estudada, proveniente do rejeito de carvão mineral, no município de Treviso (SC). Amostras foram selecionadas manualmente (processo de catação) para obtenção de elevado percentual de pirita e pouca matéria orgânica.

O material foi britado em um britador mandíbula, moído em moinho de discos e, sequencialmente, em um moinho excêntrico com bolas de alta alumina. Seu processo de secagem se deu em estufa a vácuo Marconi, modelo MA 030/12 a 40 °C. Verificou-se o tamanho de partícula final em um granulômetro a laser Cilas 1064 no Instituto de Engenharia e Tecnologia IDT/UNESC.

Para avaliar a pureza da pirita *in natura*, caracterizou-se o material via:

- Cálculos estequiométricos: a Equação 8 indica que uma pirita pura contém ~53,4% de enxofre (CONCER, 2013). Por meio da Equação 9 e de posse dessa informação, é possível estimar o teor de dissulfeto de ferro presente em uma amostra.

$$\%S_{2Teor} = \frac{m_{S_2}}{m_{FeS_2}} \times 100 \quad (8)$$

Onde

$\%S_{2Teor}$: teor de enxofre de uma pirita pura;

m_{S_2} : massa de enxofre em um mol de dissulfeto de ferro (~64,1 g);

m_{FeS_2} : massa molar da pirita (~120,0 g).

$$\%FeS_2 = \frac{\%S_2}{\%S_{2Teor}} \times 100 \quad (9)$$

Onde

$\%FeS_2$: teor de pirita na amostra e

$\%S_2$: teor de enxofre da amostra (CONCER, 2013).

- Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX): espectrômetro de raios X por dispersão de comprimento de

- onda - WDXRF - Axios Max Panalytical do Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais (LDCM/SENAI_{SC}/Criciúma - CTCmat);
- Análise elementar para determinação do teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre: analisador elementar PerkinElmer 2400 Series II CHNS/O do Laboratório Valora (Projeto Pozolana) - UNESC;
 - Espectroscopia de infravermelho (FTIR): amostras preparadas por prensagem no formato de pastilha com uma proporção (aproximada) de 95% de brometo de potássio (KBr) e 5% de material a ser analisado. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro de FTIR marca Shimadzu, modelo IRPrestige-21 do IDT/UNESC. A análise foi realizada por transmitância, com uma velocidade de 0,2 cm/s e uma resolução de 4 cm⁻¹ com intervalo de 400 a 4000 cm⁻¹;
 - Difratometria de raios X (DRX): ensaios em difratômetro de raios X (marca Shimadzu, modelo XRD-6000), goniômetro theta theta, radiação k- α com tubo de cobre de comprimento de onda (λ) de 1,5406 Å pertencente ao IDT/UNESC. O passo realizado nas análises foi de 2°/min. O range de medida foi de 10 a 80°, com 30 kV de voltagem e 30 mA de corrente elétrica.

4.1 BENEFICIAMENTO DA PIRITA

As rotas de beneficiamento sugeridas na sequência embasaram-se nos resultados das caracterizações.

4.1.1 Lixiviação em água

Para redução do teor de solúveis, como sulfatos ferrosos, imergiu-se a pirita em água destilada - 0,02 kg/L - e o sistema foi submetido à agitação magnética (agitador Fisatom, modelo 752A). Na sequência, filtrou-se a vácuo (bomba a vácuo Primatec, modelo 131) retendo a pirita no papel filtro. A secagem do material ocorreu em estufa a vácuo a 40 °C.

Parâmetros como temperatura da água, tempo de agitação e reprodução do processo (número de vezes em que a pirita foi lixiviada) foram definidos segundo metodologia estatística de um planejamento fatorial 2^k com três fatores, apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Matriz de dados do planejamento fatorial 2^k para análise dos parâmetros de lixiviação em água.

Experimento	Níveis	Fatores		
		Temperatura (°C)	Tempo (min)	Reprodução
1	-1 -1 -1	50	20	1
2	+1 -1 -1	90	20	1
3	-1 +1 -1	50	60	1
4	+1 +1 -1	90	60	1
5	-1 -1 +1	50	20	3
6	+1 -1 +1	90	20	3
7	-1 +1 +1	50	60	3
8	+1 +1 +1	90	60	3
9	0 0 0	70	40	2
10	0 0 0	70	40	2
11	0 0 0	70	40	2

Fonte: O Autor, 2016.

As temperaturas indicadas na Tabela 3 foram mantidas durante todo o processo de lixiviação. Trabalhou-se com esse parâmetro porque, de acordo com Mora (2006), a solubilidade da maioria das substâncias sólidas em um solvente líquido é diretamente proporcional à temperatura.

A variável resposta do planejamento experimental foi o teor de enxofre, mensurado via analisador elementar LECO SC632 do setor Rio Deserto de Urussanga (SC).

4.1.2 Lixiviação em solução de solvente orgânico

Objetivando a redução do teor de orgânicos, realizou-se um procedimento similar ao descrito para a lixiviação em água, substituindo apenas o solvente. O planejamento fatorial 2^k com dois fatores encontra-se na Tabela 4.

Tabela 4 - Matriz de dados do planejamento fatorial 2^k para análise dos parâmetros de lixiviação em solução de solvente orgânico.

Experimento	Níveis		Fatores	
			Tempo (min)	Reprodução
1	-1	-1	20	1
2	+1	-1	60	1
3	-1	+1	20	3
4	+1	+1	60	3
5	0	0	40	2
6	0	0	40	2
7	0	0	40	2

Fonte: O Autor, 2016.

Os experimentos da Tabela 4 ocorreram à temperatura ambiente e para três diferentes solventes: i. acetona (Lafan, 99,5% P.A.) diluída na proporção volumétrica de 1:1; ii. álcool etílico (Lafan, 95% P.A.) diluído da proporção volumétrica de 1:1; iii. solução saturada (0,23 M) de diclorometano (Vetec, 99,5% P.A.). Para a lixiviação, a pirita foi imersa nas soluções na concentração de 0,02 kg/L.

Novamente, a variável resposta foi o teor de enxofre. Para cada solvente, os dados foram tratados individualmente.

Nos experimentos das Tabelas 3 e 4 utilizou-se o rejeito piritoso em seu estado *in natura*. Após análise estatística dos dados e definição dos parâmetros dos processos de lixiviação, o rejeito, na concentração de 0,25 kg/L, foi submetido à separação por densidade em bromofórmio puríssimo (P.A. 97%) marca Vetec, densidade de 2,85 - 2,90 g/cm³ e, sequencialmente, à lixiviação em água e em solução de solvente orgânico. Ressalta-se que após a separação em bromofórmio, a pirita sedimentada foi lavada com álcool etílico.

A eficiência do beneficiamento foi avaliada comparando a pureza da pirita *in natura* e concentrada.

4.2 DETERMINAÇÃO DO *BAND GAP*

Para determinação do *band gap* da pirita *in natura* e concentrada foi utilizado um espectrofotômetro Perkins Elmer UV/Vis/NIR Lambda 750 do LABINC - Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia

(Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina / UFSC).

Obtiveram-se, por medidas de absorvância, espectros na região do ultravioleta-visível (200 - 800 nm). Empregando KBr como dispersante, as amostras foram compactadas no porta amostras.

Pereira (2009) afirma que a função de reemissão de Kubelka-Munk (Equação 10), que converte dados de reflectância absoluta, é equivalente à absorvância quando o espalhamento da radiação é desprezível.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (10)$$

Onde

$F(R)$: função de reemissão de Kubelka-Munk e
 R : reflectância difusa absoluta.

Assim, o *band gap* pode ser deduzido por meio do gráfico ($F(R) \cdot hv$)² versus hv , onde

h : constante de Planck - $4,13566743 \times 10^{-15}$ eV.s;

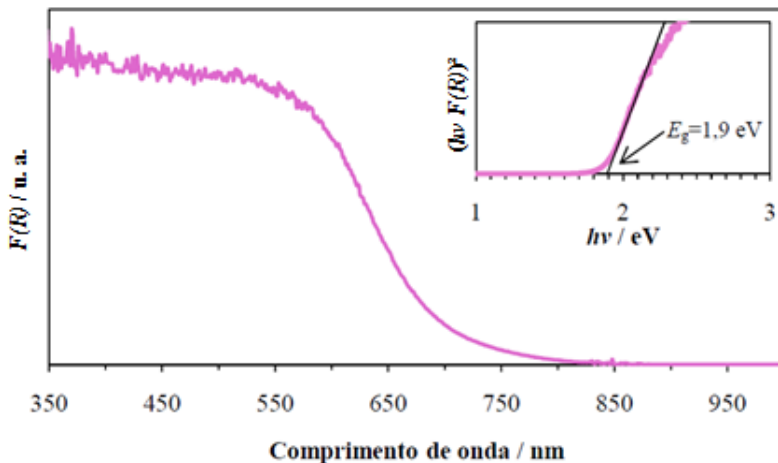
v : frequência da radiação - velocidade da luz (c) / comprimento de onda (λ);

c : velocidade da luz - $2,99792458 \times 10^8$ m.s⁻¹ e

hv : energia do fóton incidente.

A extrapolação para zero da parte linear da curva fornece o valor do *band gap* (LUÍS et al., 2011), como exemplifica a Figura 14.

Figura 14 - Exemplo de gráfico $(hv F(R))^2$ versus hv para determinação do *band gap* de filmes de $\text{Ca}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{MnO}_3$ em substrato de quartzo.



Fonte: Barrocas, 2014.

4.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

A caracterização elétrica da pirita *in natura* e concentrada aconteceu no Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (DF/UFSCar).

Duas metodologias para preparação das amostras foram avaliadas.

Produziram-se, por prensagem em máquina universal de ensaios mecânicos EMIC DL 10000 e aplicando 885 MPa de pressão, pastilhas de pirita *in natura* e concentrada no formato de paralelepípedo de base quadrada com 10,00 mm de lado e 6,00 mm de altura. Utilizou-se estearato de zinco (Sigma-Aldrich) como lubrificante para a matriz.

A segunda metodologia baseou-se em filmes poliméricos dopados com pirita *in natura* e concentrada nas proporções, em massa (polímero:pirita), de 1:1, 2:1 e 4:1.

Escolheu-se como resina uma epoxy comercial bicomponente da Sherwin-Williams (SHER TILE CLEAR HS BR). Seu preparo se deu pela mistura dos componentes A e B na proporção, em massa, de 1:1. Na sequência, acrescentaram-se as piritas e o sistema foi homogeneizado manualmente.

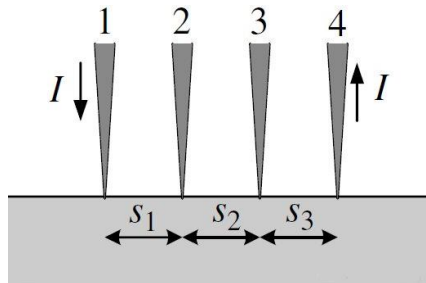
Os filmes foram produzidos por *casting*, método em que a solução é depositada e espalhada em um substrato, neste caso, o vidro.

O processo de cura ocorreu sobre manta de aquecimento (Fisatom, modelo 752A) a ~ 30 °C. Os filmes, com $\sim 0,3$ mm de espessura, foram separados dos substratos com auxílio de um bisturi e cortados em quadrados com 10,0 mm de lado.

Para as medidas de resistência elétrica, limpou-se a superfície das amostras com lixas de granulação 600 e 1200. Na sequência, foram depositados quatro contatos de pasta condutora de prata coloidal. As amostras permaneceram por 30 minutos em estufa a 100 °C para secagem da pasta.

Adotou-se a configuração de 4 pontas, onde dois contatos serviram para a aplicação da corrente alternada AC (1 mA com frequência de excitação de 11Hz, fonte Keithley 6221) e dois para a medida da voltagem, lida em um amplificador Lock-In (AMETEK 7265). Essa configuração, exemplificada na Figura 15, foi escolhida para evitar a contribuição dos contatos e cabos de conexão (entre equipamentos e amostras) nas leituras de diferença de potencial.

Figura 15 - Representação da configuração de 4 pontas para medidas de resistência elétrica.

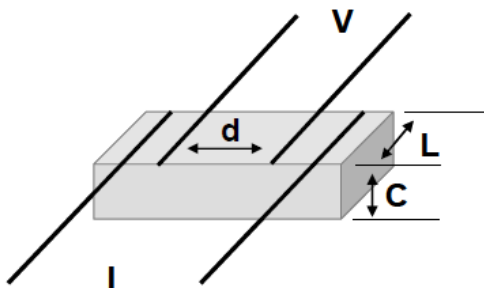


Fonte: O Autor, 2016.

Na Figura 15, I corresponde a corrente e S a distância entre contatos ($S_1 = S_2 = S_3 = 0,50$ mm).

Segundo Camarena (2007), para amostras de geometria semelhante a da Figura 16, a resistividade pode ser calculada segundo a Equação 11.

Figura 16 - Configuração convencional dos contatos para o cálculo da resistividade em uma amostra poliedral.



Fonte: Camarena, 2007.

$$\rho = R \frac{LC}{d}$$

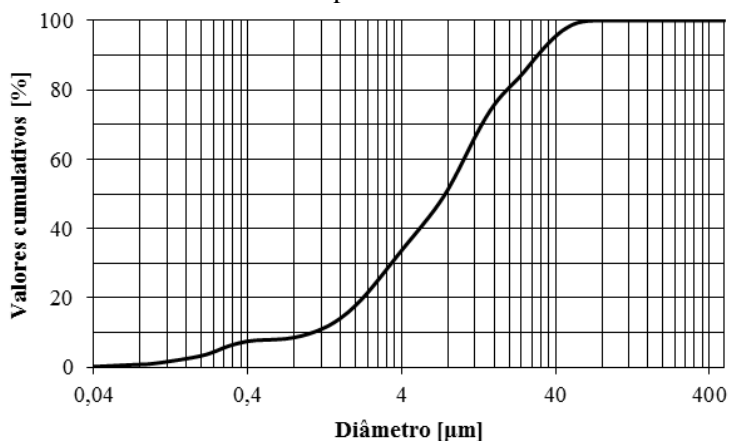
(11)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TAMANHO DE PARTÍCULA

A Figura 17 traz a curva de distribuição de tamanho de partícula do rejeito piritoso após os processos de cominuição.

Figura 17 - Curva de distribuição de tamanho de partícula do rejeito piritoso.



Fonte: O Autor, 2016.

O diâmetro de 90% das partículas foi inferior a 30,57 μm e o diâmetro médio correspondeu a 11,75 μm. Esses valores são adequados para as posteriores técnicas de caracterização.

5.2 ANÁLISE DA PUREZA

O teor de enxofre do rejeito *in natura* (%S₂) é de 36,33%. Por cálculos estequiométricos (Equação 9), estipula-se que o percentual aproximado de pirita em sua composição é de 68,0%.

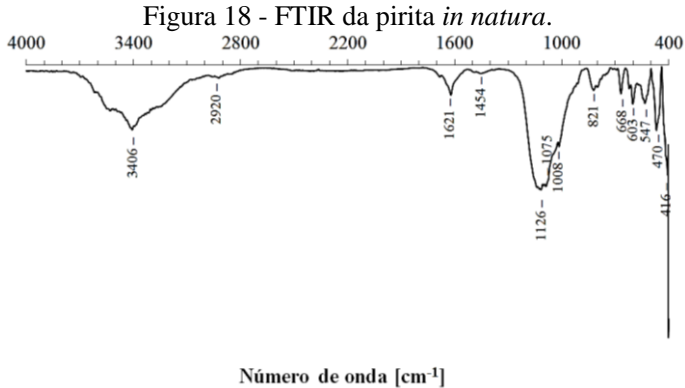
$$\%FeS_2 = \frac{\%S_2}{\%S_{2\text{Teor}}} \times 100$$

(9)

Onde

$\%S_{2Teor}$: ~53,4%.

Como o equipamento utilizado nas medições determina o teor de enxofre total, não somente o pirítico, estima-se que a pureza do rejeito seja inferior a 68,0%, pois o espectro de FTIR (Figura 18) e o difratograma de raios X (Figura 19) comprovam a presença de sulfatos de ferro na pirita *in natura*.



Fonte: O Autor, 2016.

O espectro da Figura 18 mostra o pico característico do dissulfeto de ferro em 416 cm^{-1} (PETERSON, 2008).

A banda forte e larga centrada em 3406 cm^{-1} é atribuída à umidade (FENG et al., 2015).

Os picos localizados nas regiões de absorção de 1454 cm^{-1} e 1621 cm^{-1} caracterizam a presença de carbonatos na amostra (EVANGELOU, 1995).

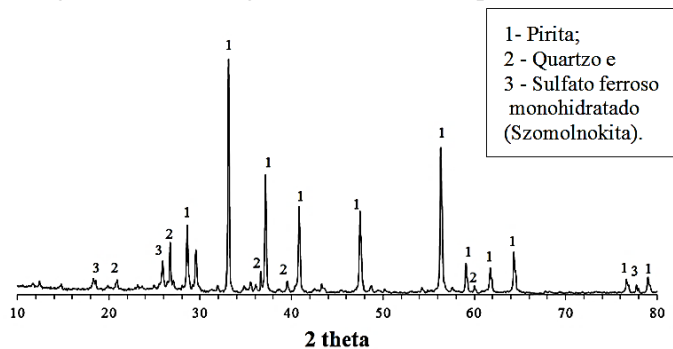
A região de 2920 cm^{-1} está relacionada com ligações alifáticas (BANDYOPADHYAY, 2005).

Bandas no intervalo de 900 a 1200 cm^{-1} (1126 , 1075 e 1008 cm^{-1}) e o pico em 603 cm^{-1} indicam a presença de sulfatos de ferro (DUNN et al., 1992).

Bandas na região de absorção de 547 e 470 cm^{-1} comprovam que a pirita estudada contém óxidos de ferro (PETERSON, 2008).

O difratograma do rejeito piritoso *in natura* (Figura 19) aponta, além da fase pirita (JCPDS: 42-1340), a presença de quartzo (JCPDS: 46-1045) e sulfato ferroso monohidratado / szomolnokita (JCPDS: 45-1365).

Figura 19 - Difratoograma de raios X da pirita *in natura*.



Fonte: O Autor, 2016.

A análise química da pirita *in natura* (rejeito) encontra-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Análise química da pirita *in natura*.

Elemento	<i>In natura</i> (%)	Método de análise
Enxofre	36,33	CHNS/O
Ferro	45,82	FRX
Carbono	7,69	CHNS/O
Nitrogênio	0,20	CHNS/O
Hidrogênio	0,65	CHNS/O
Alumínio	1,61	FRX
Cálcio	3,43	FRX
Potássio	0,29	FRX
Magnésio	0,11	FRX
Manganês	0,08	FRX
Sódio	0,14	FRX
Silício	3,49	FRX
Titânio	0,05	FRX
Cromo	0,11	FRX

Fonte: O Autor, 2016.

Considerando que todo o enxofre na análise química da Tabela 5 seja pirítico (36,33%) e levando em consideração a relação estequiométrica Fe:S da pirita, a amostra deveria conter 31,70% de ferro. Porém, o rejeito *in natura* possui 45,82% desse elemento. O excesso indica a presença de outros compostos ferrosos no resíduo, concordando com a análise por espectroscopia de infravermelho (Figura 18) que mostrou regiões de absorção de sulfatos e óxidos de ferro, e com o difratograma de raios X da Figura 19, que apresentou picos de sulfato ferroso monohidratado.

O elevado teor de silício está relacionado ao quartzo. Este, em conjunto com outros elementos como alumínio, cálcio, potássio, magnésio, manganês e sódio, constitui a fração argilosa e arenosa do rejeito, descrita por Nascimento et al. (2002).

O carbono provém dos carbonatos, verificados por FTIR (Figura 18) e da matéria orgânica, visto que o material é rejeito da mineração de carvão.

5.3 ROTA PARA BENEFICIAMENTO DA PIRITA

5.3.1 Lixiviação em água

A Tabela 6 traz os valores de teor de enxofre para as amostras lixiviadas em água. Nas Tabelas 7 e 8 encontra-se o tratamento estatístico dos dados.

Tabela 6 - Teor de enxofre para as amostras lixiviadas em água.

Experimento	Teor de enxofre (%)			Média	Desvio Padrão
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3		
1	52,5	42,6	43,3	46,1	5,5
2	42,0	43,3	42,2	42,5	0,7
3	43,1	43,7	42,3	43,0	0,7
4	43,2	43,5	43,4	43,4	0,2
5	44,0	42,8	43,2	43,3	0,6
6	43,7	43,8	44,6	44,0	0,5
7	45,4	45,4	44,1	45,0	0,8
8	43,9	43,4	44,4	43,9	0,5
9	45,4	44,6	45,1	45,0	0,4

Tabela 6 - Teor de enxofre para as amostras lixiviadas em água (continuação).

Experimento	Teor de enxofre (%)			Média	Desvio Padrão
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3		
10	44,3	45,9	44,6	44,9	0,8
11	47,4	44,6	46,1	46,0	1,4

Fonte: O Autor, 2016.

Tabela 7 - Análise de Variância (ANOVA) aplicada aos valores de teor de enxofre das amostras lixiviadas em água.

	Soma dos quadrados	GL	Teste P
(1) Temperatura (°C)	5,0417	1	0,240347
(2) Tempo (min)	0,2017	1	0,811868
(3) Reprodução	0,5400	1	0,697197
1 por 2	1,8150	1	0,477211
1 por 3	3,2267	1	0,345170
2 por 3	5,2267	1	0,232139
1*2*3	12,3267	1	0,071720
Erro	87,1314	25	

$\alpha = 0,01$; $R^2 = 0,24568$

Fonte: O Autor, 2016.

Tabela 8 - Efeitos estimados dos fatores sobre o teor de enxofre das amostras lixiviadas em água.

Efeito	-99%	+99%	
	Limite de confiança	Limite de confiança	
(1) Temperatura (°C)	-0,91667	-3,04112	1,20778
(2) Tempo (min)	-0,18333	-2,30778	1,94112
(3) Reprodução	0,30000	-1,82445	2,42445
1 por 2	0,55000	-1,57445	2,67445
1 por 3	0,73333	-1,39112	2,85778
2 por 3	0,93333	-1,19112	3,05778
1*2*3	-1,43333	-3,55778	0,69112

Fonte: O Autor, 2016.

O tratamento estatístico dos dados (Tabelas 7 e 8) mostrou que, com 99% de confiança e para o intervalo testado, nenhum dos fatores foi significativo para o teor de enxofre das amostras. Assim, optou-se por trabalhar com duas lixiviações consecutivas a 70 °C e por 40 min. A escolha do ponto central do planejamento se deu porque o baixo valor de R^2 (0,24568) indica que o modelo estatístico não foi o mais adequado na avaliação da influência dos parâmetros sobre a purificação do rejeito. Observando a Tabela 6, ao se desconsiderar o Experimento 1 por seu elevado desvio padrão, os experimentos realizados nas condições centrais (9, 10 e 11) resultaram em maiores teores de enxofre.

5.3.2 Lixiviação em solução de solvente orgânico

As Tabelas 9, 10 e 11 trazem os valores de teor de enxofre para as amostras lixiviadas em solução de solventes orgânicos.

Tabela 9 - Teor de enxofre para as amostras lixiviadas em solução de acetona.

Experimento	Teor de enxofre (%)			Média	Desvio padrão
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3		
1	48,1	43,4	45,8	45,8	2,4
2	45,9	46,2	47,6	46,6	0,9
3	50,8	48,8	48,8	49,5	1,2
4	50,8	50,2	50,4	50,5	0,3
5	50,7	48,9	50,5	50,0	1,0
6	50,1	50,0	49,2	49,8	0,5
7	50,0	50,1	48,8	49,6	0,7

Fonte: O Autor, 2016.

Tabela 10 - Teor de enxofre para as amostras lixiviadas em solução de álcool etílico.

Experimento	Teor de enxofre (%)			Média	Desvio padrão
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3		
1	46,4	47,2	47,3	47,0	0,5
2	46,7	45,9	47,7	46,8	0,9
3	47,4	48,4	48,0	47,9	0,5

Tabela 10 - Teor de enxofre para as amostras lixiviadas em solução de álcool etílico (continuação).

Experimento	Teor de enxofre (%)			Média	Desvio padrão
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3		
4	47,5	47,0	48,1	47,5	0,6
5	48,7	47,3	47,1	47,7	0,9
6	48,3	48,1	47,7	48,0	0,3
7	49,0	49,1	48,4	48,8	0,4

Fonte: O Autor, 2016.

Tabela 11 - Teor de enxofre para as amostras lixiviadas em solução de diclorometano.

Experimento	Teor de enxofre (%)			Média	Desvio padrão
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3		
1	45,8	46,4	46,8	46,3	0,5
2	45,4	46,1	45,3	45,6	0,4
3	47,7	47,7	47,5	47,6	0,1
4	45,8	47,7	46,4	46,6	1,0
5	47,2	45,5	47,7	46,8	1,2
6	47,0	45,7	47,4	46,7	0,9
7	45,5	46,0	48,7	46,7	1,7

Fonte: O Autor, 2016.

O rejeito piritoso continha 36,33% de S e uma pirita pura é composta por aproximadamente 53,4% deste elemento. Logo, as Tabelas 9, 10 e 11 mostram que maiores teores de enxofre (maior eficiência de purificação) foram alcançados com a solução de acetona e, sequencialmente, com a de álcool etílico e diclorometano. Essa ordem sugere que a polaridade do solvente e sua eficiência são diretamente proporcionais. Por essa razão, a acetona foi a preferida para a remoção da matéria orgânica presente na pirita.

O tratamento estatístico dos dados (Tabelas 12 e 13) mostrou que, com 99% de confiança e no intervalo testado, o fator reprodução foi significativo e apresentou efeito positivo: quanto maior o número de reproduções, maior o teor de enxofre.

Tabela 12 - Análise de Variância (ANOVA) aplicada aos valores de teor de enxofre das amostras lixiviadas em solução de acetona.

	Soma dos quadrados	GL	Teste P
(1) Tempo (min)	2,43000	1	0,291967
(2) Reprodução	43,32000	1	0,000259
1 por 2	0,03000	1	0,905234
Erro	34,92571	17	

$\alpha = 0,01$; $R^2 = 0,56725$

Fonte: O Autor, 2016.

Tabela 13 - Efeitos estimados dos fatores sobre o teor de enxofre das amostras lixiviadas em solução de acetona.

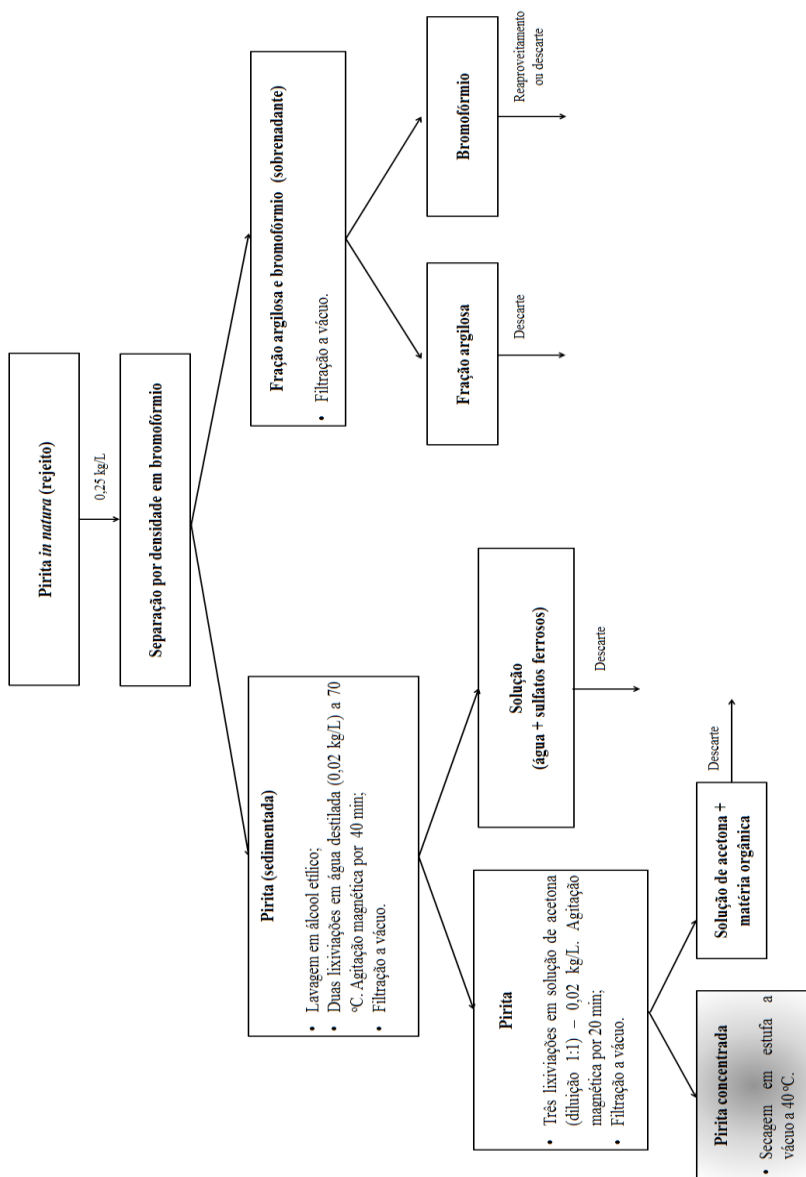
	Efeito	-99%	+99%
		Limite de confiança	Limite de confiança
(1) Tempo (min)	0,90000	-1,49839	3,29839
(2) Reprodução	3,80000	1,40161	6,19839
1 por 2	0,10000	-2,29839	2,49839

Fonte: O Autor, 2016.

Então, elencou-se como parte da rota de beneficiamento três lixiviações em solução de acetona por 20 minutos.

O processo completo proposto encontra-se no fluxograma da Figura 20.

Figura 20 - Fluxograma da rota de beneficiamento de pirita estudada.



Fonte: O Autor, 2016.

5.4 ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE BENEFICIAMENTO

O teor de enxofre no rejeito piritoso beneficiado em três etapas ($\%S_2$) foi de 41,00%. Aplicando a Equação 9, estipula-se que o percentual aproximado de pirita em sua composição seja de 76,8%.

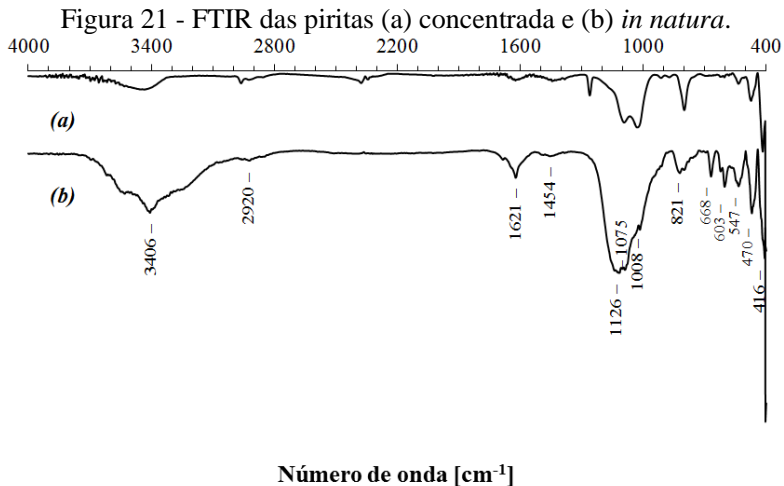
$$\%FeS_2 = \frac{\%S_2}{\%S_{2\text{Teor}}} \times 100 \quad (9)$$

Onde:

$\%S_{2\text{Teor}}$: ~53,4%.

A Figura 21 traz o espectro de infravermelho da pirita concentrada. Em comparação com o material *in natura*, os picos de impurezas sofreram reduções.

No APÊNDICE A encontram-se os FTIRs de amostras de pirita *in natura* submetidas a cada etapa individual do beneficiamento. A evolução dos espectros ao longo do processo está no APÊNDICE B.

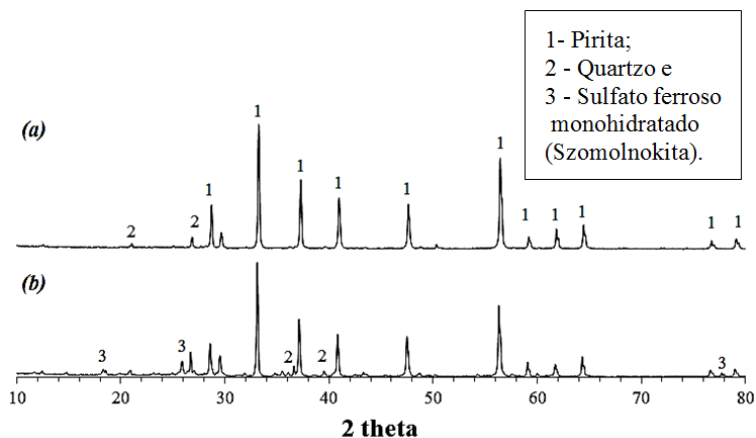


Fonte: O Autor, 2016.

No difratograma da Figura 22, para a pirita concentrada, a fase cristalina szomolnokita (sulfato ferroso monohidratado) não é mais observada, comprovando que o composto, solúvel em água (MAIA, 2009), foi extraído com as lixiviações. Esse resultado concorda com as análises por espectrometria de infravermelho da Figura 21, que apontam a redução dos picos de sulfatos ferrosos (1126 , 1075 e 1008 cm^{-1}) (DUNN et al., 1992).

Comparando as piritas *in natura* e concentrada, verifica-se também que o beneficiamento promoveu a redução dos picos de quartzo.

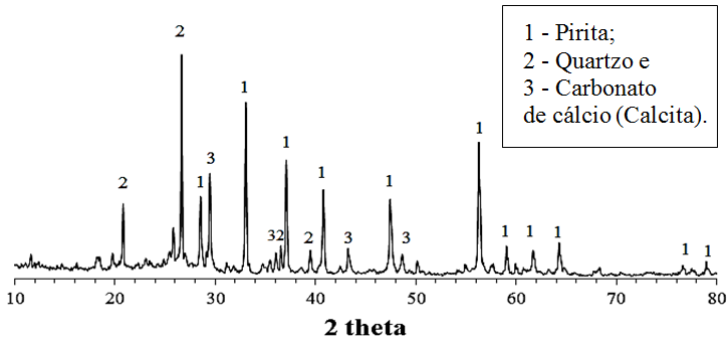
Figura 22 - Difratograma de raios X das piritas (a) concentrada e (b) *in natura*.



Fonte: O Autor, 2016.

A Figura 23 mostra o difratograma de raios X das impurezas separadas em bromofórmio, reagente de densidade entre $2,85$ e $2,90\text{ g/cm}^3$. Picos intensos de quartzo, menos denso ($2,65\text{ g/cm}^3$) (VLACH, 2002), comprovam que o mineral foi extraído nessa etapa do beneficiamento. A análise por DRX também indica a remoção de carbonato de cálcio / calcita (JCPDS: 5-0586), cuja densidade é de $2,72\text{ g/cm}^3$ (LUZ e LINS, 2005).

Figura 23 - Difratoograma de raios X do resíduo da separação por densidade.



Fonte: O Autor, 2016.

O carbonato não foi identificado no difratograma da pirita *in natura* (Figura 19) porque sua concentração no material era pequena. Mas o espectro de FTIR da Figura 18 e a análise química da Tabela 5, que mostrou um teor de cálcio de 3,43%, já indicavam sua presença. Segundo Luz e Lins (2005), a calcita é o componente mais comum nos calcários, bem como em outras rochas sedimentares.

A Tabela 14 traz a análise química da pirita concentrada em comparação com a *in natura*.

Tabela 14 - Análise química das piritas *in natura* e concentrada.

Elemento	<i>In natura</i>	Concentrada	Método de análise
	(%)	(%)	
Enxofre	36,33	41,00	CHNS/O
Ferro	45,82	43,50	FRX
Carbono	7,69	7,63	CHNS/O
Nitrogênio	0,20	0,17	CHNS/O
Hidrogênio	0,65	0,45	CHNS/O
Alumínio	1,61	1,79	FRX
Cálcio	3,43	0,77	FRX
Potássio	0,29	0,27	FRX
Magnésio	0,11	0,09	FRX

Tabela 14 - Análise química das pirritas *in natura* e concentrada (continuação).

Elemento	<i>In natura</i>	Concentrada	Método de análise
	(%)	(%)	
Manganês	0,08	-	FRX
Sódio	0,14	0,14	FRX
Silício	3,49	4,08	FRX
Titânio	0,05	0,05	FRX
Cromo	0,11	0,06	FRX

Fonte: O Autor, 2016.

O beneficiamento, e consequente aumento da concentração de FeS_2 , promoveu um incremento de 4,67% no teor de enxofre do rejeito piritoso.

A pirita concentrada apresentou menor quantidade de ferro, decorrente da remoção do sulfato ferroso, comprovada por espectrometria de infravermelho (Figura 21) e difração de raios X (Figura 22).

Considerando que todo o enxofre do mineral beneficiado seja pirítico (41,00%) e levando em consideração a relação estequiométrica Fe:S do FeS_2 , a amostra deveria conter 35,78% de ferro. O excesso de 7,72% indica que mesmo após o beneficiamento há presença de outros compostos ferrosos.

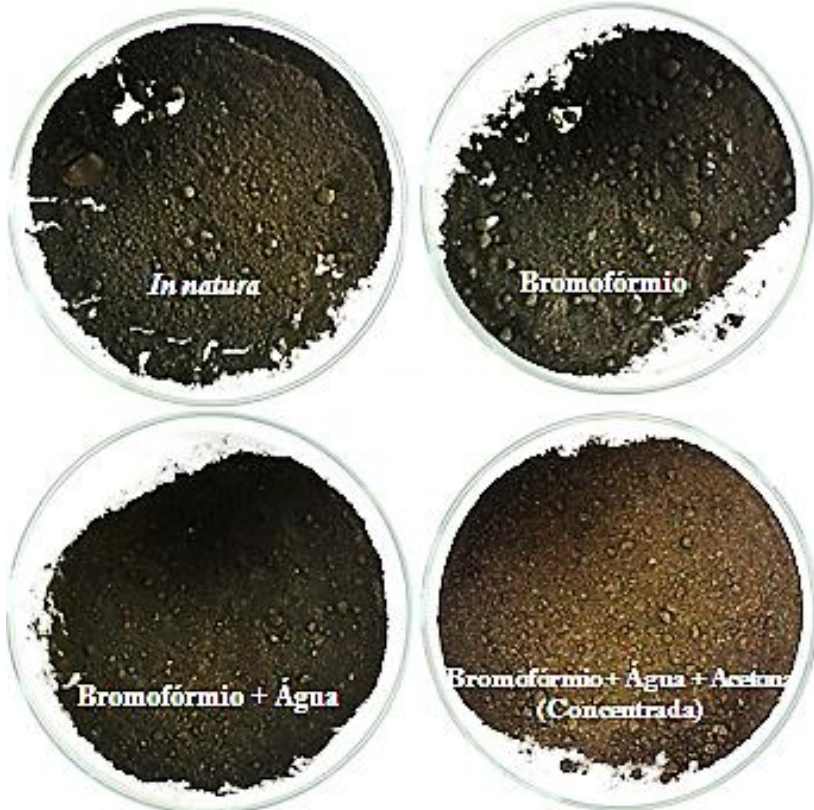
Observa-se também uma queda de 2,66% no teor de cálcio, associada à extração do carbonato.

Como os difratogramas de raios X da Figura 22 indicaram a remoção de parte do quartzo, atribui-se o aumento da quantidade de silício a contaminações no preparo da amostra em moinho de ágata (SiO_2) para a análise por fluorescência de raios X.

Os teores das demais impurezas foram reduzidos ou mantiveram-se iguais, mas apontam que a separação por densidade não extraiu toda a fração argilosa e arenosa do rejeito.

A Figura 24 expõe as alterações promovidas pelo beneficiamento na coloração do rejeito.

Figura 24 - Pirita antes, durante e após o processo de beneficiamento.

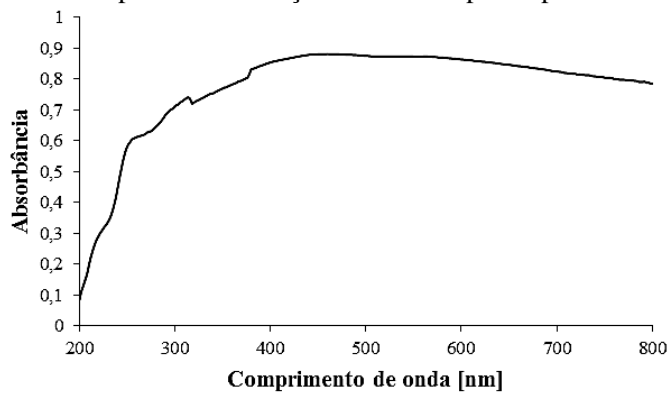


Fonte: O Autor, 2016.

Na Figura 24, com a evolução do beneficiamento e aumento da concentração do dissulfeto de ferro, verifica-se que a coloração amarelada da pirita, descrita no Dicionário Livre de Geociências (2009), fica mais evidente.

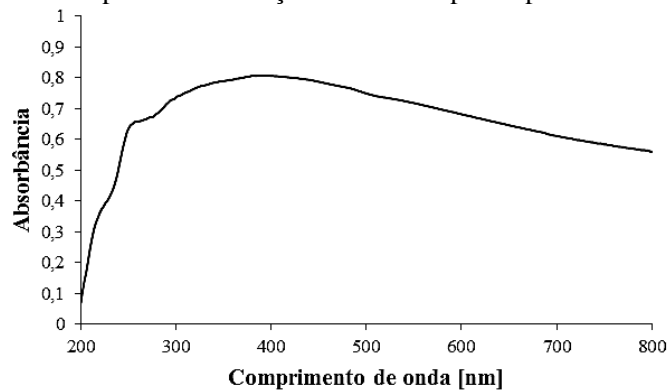
5.5 DETERMINAÇÃO DO *BAND GAP*

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível para as piritas *in natura* e concentrada encontram-se nas Figuras 25 e 26, respectivamente. A partir deles, construíram-se gráficos $(F(R) hv)^2$ versus hv (Figuras 27 e 28) para determinação do *band gap*.

Figura 25 - Espectro de absorção no UV-Vis para a pirita *in natura*.

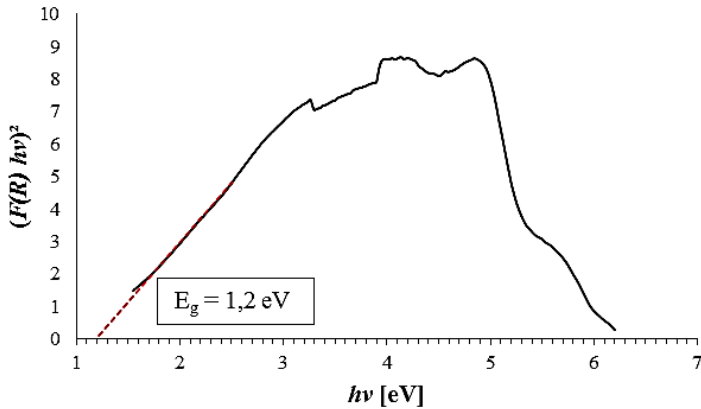
Fonte: O Autor, 2016.

Figura 26 - Espectro de absorção no UV-Vis para a pirita concentrada.



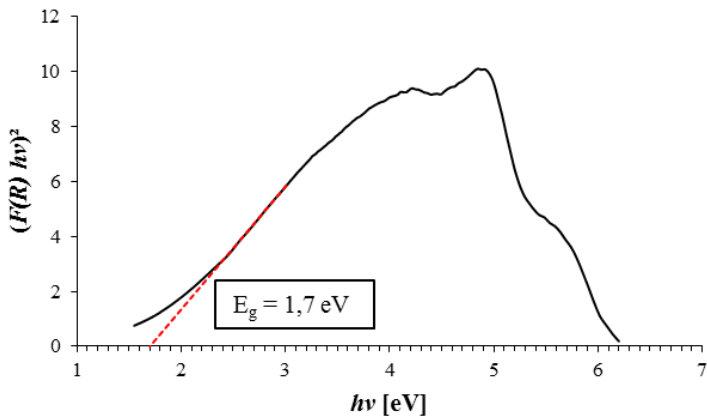
Fonte: O Autor, 2016.

Figura 27 - Gráfico $(F(R) hv)^2$ versus hv para determinação do *band gap* da pirita *in natura*.



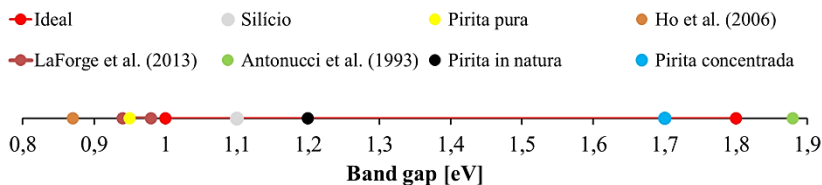
Fonte: O Autor, 2016.

Figura 28 - Gráfico $(F(R) hv)^2$ versus hv para determinação do *band gap* da pirita concentrada.



Fonte: O Autor, 2016.

A Figura 29 compara o *band gap* obtido para as piritas com outros descritos na literatura.

Figura 29 - Comparação entre os valores de *band gap*.

Fonte: O Autor, 2016.

O *band gap* ideal de materiais semicondutores destinados a conversores de energia solar, como o silício ($E_g = 1,1$ eV) (VAN VLACK, 1984; PADILHA, 1997; CALLISTER, 2008), se encontra entre 1 e 1,8 eV (FALCÃO, 2005). Segundo as Figuras 27 e 28, ambas as piritas apresentaram valores dentro dessa faixa ($E_{g \text{ in natura}} = 1,2$ eV e $E_{g \text{ concentrada}} = 1,7$ eV).

O *band gap* de uma pirita pura é de 0,95 eV (ENNAOUI, 1993), não adequado para a máxima eficiência de conversão de energia solar (ANTONUCCI et al., 1993).

Ho et al. (2006) e LaForge et al. (2013) encontraram para suas piritas sintéticas 0,87 eV e 0,94 - 0,98 eV, respectivamente.

Em seus estudos, Antonucci et al. (1993) conseguiram 1,88 eV para uma pirita *in natura* ativada ao ar e comprovaram que o comportamento semicondutor melhora com a presença simultânea de óxidos de ferro e dissulfeto de ferro. A magnetita (Fe_3O_4) e a hematita (Fe_2O_3) possuem um *band gap* de 3,0 eV e 2,2 eV, respectivamente. Centros de S^{2-} na estrutura dos óxidos promovem a redução desses valores (ANTONUCCI et al., 1993).

Por sua exposição à água e ao ar, que segundo Evangelou (1995) promovem a oxidação de minerais sulfetados, a pirita *in natura* contém óxidos de ferro, como demonstrado na análise por espectroscopia de infravermelho (Figura 18). Esses óxidos contribuem para que o valor de seu *band gap* seja superior ao do mineral puro.

A magnetita e a hematita, por serem insolúveis em meio aquoso e orgânico e possuírem densidades próximas a da pirita, Fe_3O_4 - 5,1 g/cm^3 (DICIONÁRIO LIVRE DE GEOCIÊNCIAS, 2010), Fe_2O_3 - 5,3 g/cm^3 , FeS_2 - 5,1 g/cm^3 (DICIONÁRIO LIVRE DE GEOCIÊNCIAS, 2009), não foram extraídas em nenhuma etapa do beneficiamento. Assim, os métodos de concentração propostos elevaram tanto o teor de dissulfeto de ferro quanto o de óxidos. Esse aumento explica o maior *band gap* da pirita concentrada em comparação com a *in natura*.

5.6 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

A Figura 30 apresenta o modelo de pastilha empregado nas caracterizações elétricas.

Figura 30 - Pastilha de pirita utilizada nas caracterizações elétricas.



Fonte: O Autor, 2016.

As resistências elétricas medidas para a pirita *in natura* e concentrada foram de 1,245 M Ω e 112 k Ω , respectivamente. Esses valores convertidos em termos de condutividade (Equações 11 e 4) são de $\sim 6,7 \times 10^{-6} (\Omega \cdot m)^{-1}$ para o rejeito *in natura* e $\sim 7,4 \times 10^{-5} (\Omega \cdot m)^{-1}$ para o mineral beneficiado.

$$\rho = R \frac{LC}{d} \quad (11)$$

Onde

d : 0,50 mm \therefore 0,00050 m;

C : 6,00 mm \therefore 0,0060 m e

L : 10,00 mm \therefore 0,010 m.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (4)$$

O quartzo é um material isolante (VAN VLACK, 1984). Callister (2008) afirma que sólidos iônicos, como a calcita e sulfato ferroso, também são. Extraindo essas impurezas, o beneficiamento elevou a condutividade elétrica do rejeito piritoso em aproximadamente uma ordem de grandeza.

A condutividade de semicondutores se encontra entre 10^{-6} e 10^4 $(\Omega.m)^{-1}$ (CALLISTER, 2008). Logo, as piritas se enquadram nessa classe de materiais.

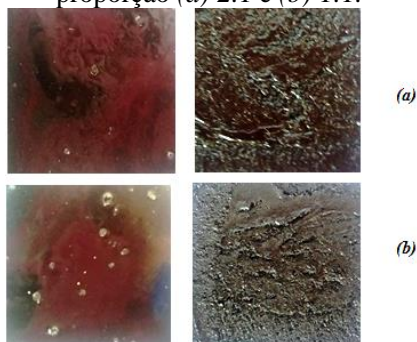
O silício puro apresenta $\sigma = 5 \times 10^{-4} (\Omega.m)^{-1}$ (VAN VLACK, 1984), mas esse baixo valor não é adequado à passagem de corrente elétrica (SEBASTIÃO, 1992). Então, para constituir uma célula solar, aumentar a condutividade e estabelecer a junção *p-n*, precisa ser dopado com boro (tipo *p*) e com fósforo (tipo *n*) (MACHADO E MIRANDA, 2015). Assim, a dopagem pode ser adotada para melhorar as propriedades semicondutoras da pirita.

Dentre as caracterizações elétricas, pretendia-se estimar também o tipo de portador de carga majoritário, sua densidade e mobilidade. Porém, o preparo das amostras (dos contatos elétricos) incluía uma etapa em alto vácuo, $\sim 10^{-7}$ mbar $\therefore 10^{-5}$ Pa. Ao tentar estabelecer essa condição, as pastilhas desgaseificaram continuamente, impedindo que a pressão diminuísse e, conseqüentemente, que o sistema atingisse os parâmetros necessários. O problema foi ocasionado pela volatilização do enxofre. Buckley e Woods (1987) já relatavam essa dificuldade ao tentar caracterizar a pirita por técnicas que empregavam vácuo, como o XPS (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X).

Como alternativa, produziram-se filmes poliméricos dopados com pirita em substituição às pastilhas.

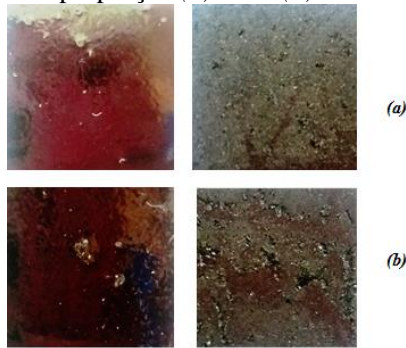
As superfícies das amostras preparadas na proporção mássica polímero:pirita de 1:1 e 2:1 mostraram-se visualmente irregulares após a cura (Figuras 31 e 32).

Figura 31 - Superfície dos filmes de pirita *in natura* preparados na proporção (a) 2:1 e (b) 1:1.



Fonte: O Autor, 2016.

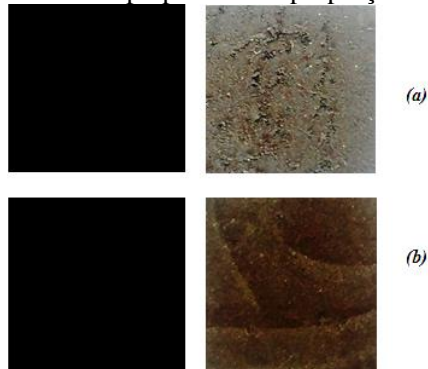
Figura 32 - Superfície dos filmes de pirita concentrada preparados na proporção (a) 2:1 e (b) 1:1.



Fonte: O Autor, 2016.

Como a regularidade superficial é importante para os contatos elétricos, os únicos filmes adequados para análises foram aqueles de proporção 4:1 (Figura 33). Essa concentração de pirita foi insuficiente para que as amostras apresentassem atividade semicondutora. Suas resistências elétricas ficaram acima de $10 \text{ G}\Omega$, inviabilizando as medidas de transporte.

Figura 33 - Superfície dos filmes de pirita (a) *in natura* e (b) concentrada preparados na proporção 4:1.

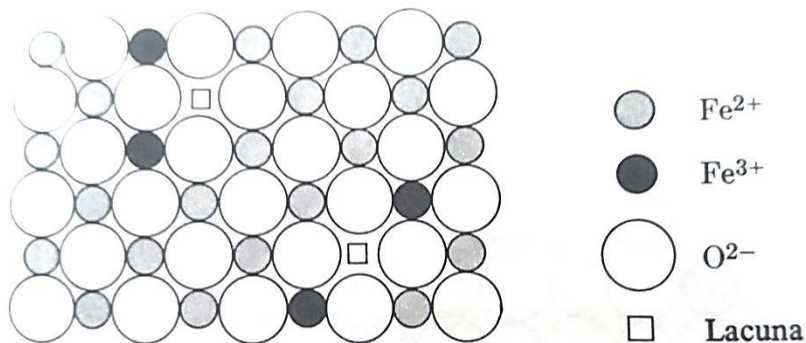


Fonte: O Autor, 2016.

Com base na literatura e por conterem óxidos de ferro em sua composição, um comportamento semicondutor tipo *p* pode ser esperado para as piritas.

Van Vlack (1984) explica que em óxidos de metais de transição que possuem valências múltiplas, defeitos $M_{1-x}O$ são comuns. Como exemplo, tem-se o óxido de ferro da Figura 34.

Figura 34 - Estrutura com defeito ($Fe_{1-x}O$).



Como certa fração dos íons ferro é Fe^{3+} em lugar de Fe^{2+} , as lacunas são necessárias ao balanceamento de cargas. O valor de x varia de 0,04 a 0,16, dependendo da temperatura e da quantidade de oxigênio disponível.

Fonte: Van Vlack, 1984.

Na estrutura da Figura 34 existem íons Fe^{3+} em adição aos íons regulares Fe^{2+} : três Fe^{2+} são substituídos por dois Fe^{3+} e uma lacuna, mantendo o balanço de carga, facilitando a difusão e, por consequência, certa condutividade iônica. Mas o fator mais importante, que define o comportamento semiconductor tipo p , é que os elétrons podem “pular” de um íon Fe^{2+} até as posições receptoras em íons Fe^{3+} (VAL VLACK, 1984).

6 CONCLUSÃO

A análise química da pirita, proveniente da mineração de carvão sul catarinense, combinada com cálculos estequiométricos, indicou que, além do dissulfeto de ferro, sua composição é rica em outros compostos ferrosos (sulfatos e óxidos, de acordo com o espectro de infravermelho).

Teores elevados de silício em conjunto com a presença de elementos como alumínio, cálcio, potássio, magnésio, manganês e sódio sugerem que o material possui uma fração argilosa e arenosa.

O difratograma de raios X, em concordância com esses resultados, apontou a presença das fases pirita, quartzo e szomolnokita (sulfato ferroso monohidratado).

Com base nas caracterizações, estudou-se para o rejeito uma rota de beneficiamento em três etapas: separação por densidade em bromofórmio, lixiviações em água e em soluções de solventes orgânicos.

Dentre as soluções orgânicas avaliadas (acetona, álcool etílico e diclorometano), a de acetona, por sua maior polaridade, promoveu melhores incrementos no teor de dissulfeto de ferro da pirita.

Por metodologias estatísticas, estabeleceram-se como parte do beneficiamento duas lixiviações em água destilada a 70 °C por 40 min e posteriormente três em solução de acetona por 20 min.

A separação por densidade extraiu uma fração de calcita e de quartzo, presente na matriz argilosa e no arenito. As lixiviações reduziram o teor de sulfatos ferrosos.

Por conter óxidos de ferro, a pirita *in natura* apresentou *band gap* de 1,2 eV, superior ao do mineral puro. Como os métodos de purificação não extraíram esses óxidos, suas concentrações, assim como a de FeS₂, também foram maiores na pirita concentrada, alterando sua descontinuidade de energia para 1,7 eV. Ambos os valores encontram-se dentro da faixa considerada ideal para uma célula solar.

Extraindo impurezas de materiais isolantes, o beneficiamento elevou em aproximadamente uma ordem de grandeza a condutividade da pirita, que foi de $\sim 6,7 \times 10^{-6} (\Omega.m)^{-1}$ para a *in natura* e $\sim 7,4 \times 10^{-5} (\Omega.m)^{-1}$ para a concentrada. Esses valores as classificam como materiais semicondutores.

Embora as propriedades do rejeito o potencializem para aplicações em dispositivos fotovoltaicos, dados da literatura indicam que a utilização da pirita para este fim é limitada por sua estabilidade e

pureza, confirmando a importância do beneficiamento proposto por este estudo.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugerem-se para outros trabalhos:

- Determinar o *band gap* da pirita por eletroquímica;
- Avaliar métodos de preparação de amostras, incluindo novos polímeros e a deposição de filmes por *spin coating*, para determinar o tipo de portador de carga majoritário, sua densidade e mobilidade no rejeito piritoso. Essas informações contribuirão para o desenvolvimento de pesquisas relacionadas à dopagem de pirita, estabelecimento de junções *p-n* e confecção de protótipos de conversores de energia solar.

REFERÊNCIAS

AMARAL FILHO, Juarez R. do; SCHNEIDER, Ivo André H.; BRUM, Irineu A. S. de; SAMPAIO Carlos H.; MILTZAREK, Gerson; SCHNEIDER, Carlos. Caracterização de um depósito de rejeitos para o gerenciamento integrado dos resíduos de mineração na região carbonífera de Santa Catarina, Brasil. **Revista Escola de Minas**, v. 66, n. 3, p. 347-353, jul./set. 2013.

ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica). Parte III: Fontes não renováveis. 2008. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas_par3_cap9.pdf>. Acesso em: 05 jan. 2016.

ANTONUCCI, V.; ARICÒ, A. S.; IELO, I.; MODICA, E.; CANDIANO, G.; MONFORTE, G.; GIORDANO, N.; ANTONUCCI, P. L. Natural pyrite-based electrodes for photoelectrochemical applications. **Electrochimica Acta**, v. 38, n. 1, p. 123-128, 1993.

ANUNCIACÃO, Silvio. Grupo purifica silício para fabricação de células solares. **Jornal da Unicamp**, Campinas, n. 530, jun. 2012.

BANDYOPADHYAY, Debashis. Study of Kinetics of Iron Minerals in Coal by ^{57}Fe Mössbauer and FT-IR Spectroscopy During Natural Burning. **Hyperfine Interactions**, v. 163, p. 167-176, 2005.

BARROCAS, Beatriz Trindade Martins Vidigal. **Desenvolvimento de filmes nanoestruturados de óxidos ternários para aplicações ambientais**. 2014. 169 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de Lisboa, Lisboa.

BORGES, Bruno Augusto Fernandes. **Implementação de um conversor para painel fotovoltaico - Proposta de um modelo matemático**. 2009. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Electrotécnica e de Computadores). Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real.

BORONAT, Miren. Los otros tesoros del Jurásico. **El Correo Digital**, set. 2008. Disponível em:

<<http://www.elcorreo.com/vizcaya/20080907/rioja/otros-tesoros-jurasico-20080907.html>>. Acesso em: 05 jan. 2016.

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

CALLISTER Jr., William D. **Ciências e engenharia de materiais: uma introdução**. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CALLISTER Jr., William D.; RETHWISCH, David G. **Materials science and engineering: an introduction**. 8.ed. Nova York: John Wiley, 2012.

CAMARENA, Mariella Alzamora. **Antiferromagnetismo e ponto crítico quântico no composto $CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$ sob pressão**. 2007. 138 f. Tese (Doutorado em Física). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

CARVALHO, Edson de Paula. **Uma nova abordagem de rastreamento do ponto de máxima potência em painéis fotovoltaicos**. 2012. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade de Taubaté, Taubaté.

CHANDRA, A. P.; GERSON, A. R. The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective. **Surface Science Reports**, v. 65, n. 9, p. 293-315, set. 2010.

CONCER, Paula Hahn. **Obtenção dos parâmetros cinéticos da reação de decomposição e oxidação térmica da pirita**. 2013. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CORTES, Andresa Deoclidia Soares. **Desenvolvimento de células fotovoltaicas utilizando silício metalúrgico melhorado (Si-UMG)**. 2011. 183 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

DICIONÁRIO Livre de Geociências. Hematita. Nov. 2009. Disponível em: <<http://www.dicionario.pro.br/index.php/Hematita>>. Acesso em: 05 jan. 2016.

_____. Magnetita. Fev. 2010. Disponível em:
<<http://www.dicionario.pro.br/index.php/Magnetita>>. Acesso em: 05
jan. 2016.

_____. Pirita. Nov. 2009. Disponível em:
<<http://www.dicionario.pro.br/index.php/Pirita>>. Acesso em: 05 jan.
2016.

DUNN, J. G.; GONG, W.; SHI, D. A Fourier transform infrared study of the oxidation of pyrite. **Thermochimica Acta**, v. 208, n. 28, p. 293-303, out. 1992.

ENNAOUI, A.; FIECHTER, S.; PETTENKOFER, Ch.; ALONSO-VANTE, N.; BÜKER, K.; BRONOLD, M.; HÖPFNER, Ch.; TRIBUTSCH, H. Iron disulfide for solar energy conversion. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 29, n. 4, p. 289-370, maio 1993.

EVANGELOU, V. P. **Pyrite oxidation and its control**: solution chemistry, surface chemistry, acid mine drainage (AMD), molecular oxidation mechanisms, microbial role, kinetics, control, ameliorates and limitations, microencapsulations. Lexington: CRC Press, 1995.

EXXONMOBIL. Panorama Energético: Perspectivas para 2040 - Destaques 2014. 2014. Disponível em:
<<http://exxonmobil.com.br/Brazil-Portuguese/PA/Files/PanoramaEnergetico2014.pdf>>. Acesso em: 05
jan. 2016.

FALCÃO, Vivienne Denise. **Fabricação de células solares de CdS/CdTe**. 2005. 120 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro.

FENG, Xiayu; CHEN, Wufeng; YAN, Lifeng. Free-standing dried foam films of graphene oxide for humidity sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 215, p. 316-322, ago. 2015.

FERRER, I. J.; ARES, J. R.; SÁNCHEZ, C. R. A note on the Hall mobility and carrier concentration in pyrite thin films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 76, n. 2, p. 183-188, mar. 2003.

HADLINGTON, Simon. Setback for fool's gold photovoltaics. **Chemistry World**, ago. 2012. Disponível em: <<http://www.rsc.org/chemistryworld/2012/08/setback-fools-gold-photovoltaics>>. Acesso em: 05 jan. 2016.

HO, C. H.; HUANG, Y. S.; TIONG, K. K. Characterization of near band-edge properties of synthetic p-FeS₂ iron pyrite from electrical and photoconductivity measurements. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 422, n. 1-2, p. 321-327, set. 2006.

HU, Guilin; DAM-JOHANSEN, Kim; WEDEL, Stig; HANSEN, Jens Peter. Decomposition and oxidation of pyrite. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 32, n. 3, p. 295-314, 2006.

KHAN, M. A.; MANASREH, M. O.; KANG, Y. Synthesis, characterization and optoelectronic properties of iron pyrite nanohusks. **Materials Letters**, v. 126, p. 181-184, 2014a.

KHAN, M. A.; SARKER, J.C.; LEE, S.; MANGHAM, S. C.; MANASREH, M. O. Synthesis, characterization and processing of cubic iron pyrite nanocrystals in a photovoltaic cell. **Materials Chemistry and Physics**, v. 148, p. 1022-1028, 2014b.

KIM, T. B.; CHOI, J. W.; RYU, H. S.; CHO, G. B.; KIM, K. W.; AHN, J. H.; CHO, K. K.; AHN, H. J. Electrochemical properties of sodium/pyrite battery at room temperature. **Journal of Power Sources**, v. 174, n. 2, p. 1275-1278, dez. 2007.

KLEIN, Cornelis; DUTROW, Barbara. Tradução e revisão técnica: MENEGAT, Rualdo. **Manual de ciência dos minerais**. 23.ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

KLEIN, Cornelis; HURLBUT Jr., Cornelius Searle. **Manual of mineralogy**. 21.ed. Nova York: John Wiley, 1993.

LAFORGE, Joshua M.; GYENES, Balazs; XU, Sijia; HAYNES, Landon K.; TITOVA, Lyubov V.; HEGMANN, Frank A.; BRETT, Michael J. Tuning iron pyrite thin film microstructure by sulfurization of columnar iron precursors. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 117, p. 306-314, out. 2013.

LUÍS, A. M.; NEVES, M. C.; MENDONCA, M. H.; MONTEIRO, O. C. Influence of calcination parameters on the TiO₂ photocatalytic properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, n. 1-2, p. 20-25, jan. 2011.

LUQUE, Antonio e HEGEDUS, Steven. **Handbook of photovoltaic science and engineering**. 2.ed. Nova York: John Wiley, 2011.

LUZ, Adão Benvindo da; LINS, Fernando Antonio Freitas. Calcário e Dolomito. In: SAMPAIO, João Alves; ALMEIDA, Salvador Luiz Matos de. **Rochas & Minerais Industriais: Usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM, 2005.

MACHADO, C. T.; MIRANDA, F. S. Energia Solar Fotovoltaica: Uma Breve Revisão. **Revista Virtual Química**, v. 7, n. 1, p. 126-143, 2015.

MAIA, Ary. Tipos de reação e solubilidade. **Departamento de Química - Universidade Federal da Paraíba (DQ/UFPB)**, jul. 2009. Disponível em:

<<http://www.quimica.ufpb.br/arymaia/TIPOS%20DE%20REA%20C7%2030%20E%20SOLUBILIDADE.doc>>. Acesso em: 05 jan. 2016.

MARCOLINO, Juliane Bernardes; MOEHLECKE, Adriano; ZANESCO, Izete. Desenvolvimento e análise de células solares com campo retrodifusor formado por pasta de alumínio e difusão em forno de esteira. **Revista Escola de Minas**, v. 66, n. 3, p. 323-329, jul./set. 2013.

MORA, Nora Díaz. Materiais semicondutores. In:_____. **Apostila de materiais elétricos**. Foz do Iguaçu: Unioeste - Lamat, 2010.

MORA, Nora Díaz; SIHVENGER, João Carlos. Soluções. In:_____. **Apostila de química geral**. Foz do Iguaçu: Unioeste - Lamat, 2006.

NASCIMENTO, F. M. F.; MENDONÇA, R. M. G.; MACÊDO, M. I. F.; SOARES, P. S. M. Impactos ambientais nos recursos hídricos da exploração de carvão em Santa Catarina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MINA A CÉU ABERTO & II CONGRESSO BRASILEIRO DE MINA SUBTERRÂNEA, 2002, Belo Horizonte, **Anais...**

NOGUEIRA, Sandra Lúcia. **Síntese e caracterização de sistemas orgânicos semicondutores baseados em tiofeno-fenileno para aplicação em células fotovoltaicas.** 2012. 238 f. Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

PADILHA, Angelo Fernando. **Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades.** São Paulo: Hemus, 1997.

PEREIRA, Márcio César. **Preparação de novos catalisadores do tipo Fenton heterogêneos à base de óxidos de ferro formados em litologia de itabirito.** 2009. 129 f. Tese (Doutorado em Ciências - Química). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

PETERSON, Michael. **Produção de sulfato ferroso a partir da pirita: desenvolvimento sustentável.** 2008. 127 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

POWDER diffraction file search manual for common phases inorganic and organic, alphabetical, hanawalt, fink. Swarthmore: **JCPDS** International Centre Diffraction Data, 1981.

PUTERMAN, Paulo Marcos. **Renovável e armazenada: possível contribuição da energia solar para a manutenção da sustentabilidade e segurança da matriz energética brasileira.** 2013. 101 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia). Universidade de São Paulo, São Paulo.

SCHIECK, R.; HARTMANN, A.; FIECHTER, S.; KONENKAMP, R.; WETZEL, H. Electrical properties of natural and synthetic pyrite (FeS₂) crystals. **Journal of Materials Research**, v. 5, n. 7, p. 1567-1572, jul. 1990.

SEBASTIÃO, José Ricardo. **Dopagem de silício monocristauno pela transmutação com nêutrons.** 1992. 132 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Nucleares e Energéticas, São Paulo.

SOARES, Paulo Sergio Moreira; SANTOS, Maria Dionísia Costa dos; POSSA, Mario Valente. **Carvão Brasileiro: Tecnologia e Meio Ambiente**. Rio de Janeiro: CETEM, 2008.

TIMILSINA, Govinda R.; KURDGELASHVILI, Lado; NARBEL, Patrick A. Solar energy: Markets, economics and policies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 449-465, 2012.

VAN VLACK, Lawrence H. **Princípios de ciência dos materiais**. São Paulo: Edgard Blücher, 1970.

VAN VLACK, Lawrence H. **Princípios de ciência e tecnologia dos materiais**. 4.ed. Rio de Janeiro: Campus, 1984.

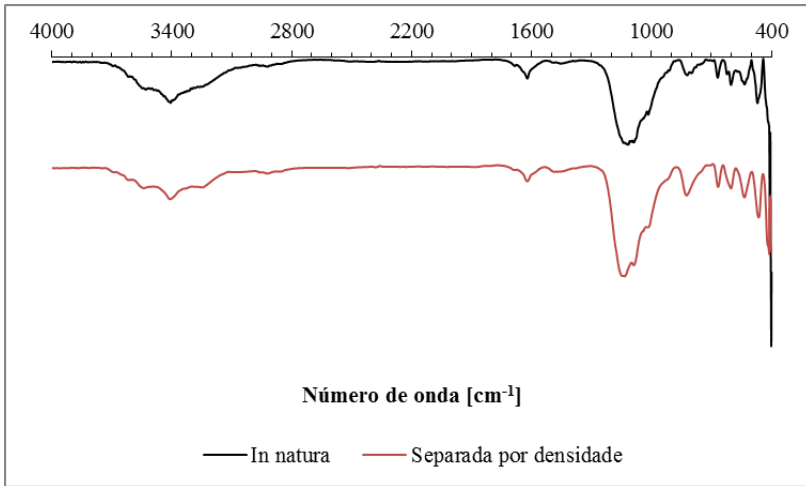
VLACH, Silvio Roberto Farias. A classe dos tectossilicatos: guia geral da teoria e exercício. **Geologia USP. Série Didática**, v.1, p. 1-49, nov. 2002.

WAGNER, Jorge Alberto. **Simulação de sistemas fotovoltaicos autônomos**. 1991. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

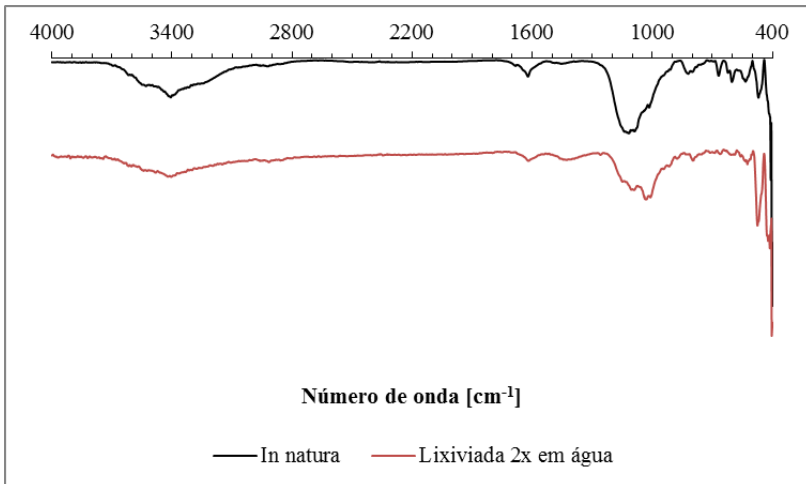
YUAN, Binxia; LUAN, Weiling; TU, Shan-tung. Synthesis of air stable and pure phase pyrite FeS₂ nanoparticles in water. **Materials Letters**, v. 142, p. 160-162, 2015.

APÊNDICES

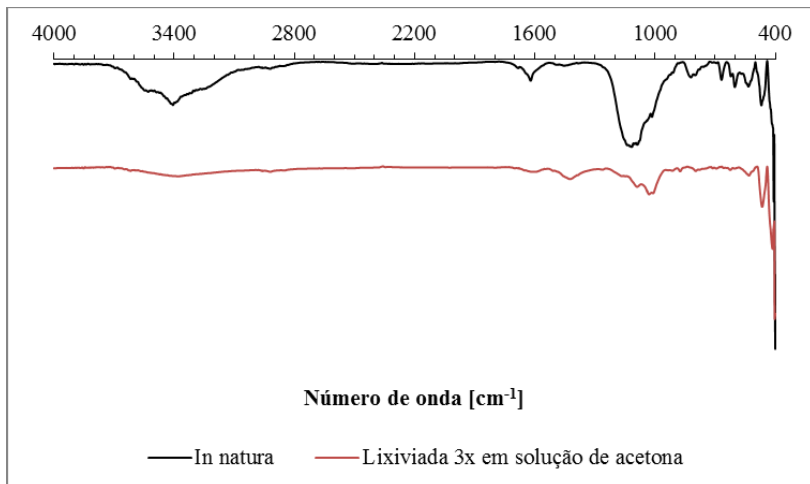
APÊNDICE A - Espectros de infravermelho de amostras de pirita *in natura* submetidas a cada etapa individual do beneficiamento.



Fonte: O Autor, 2016.

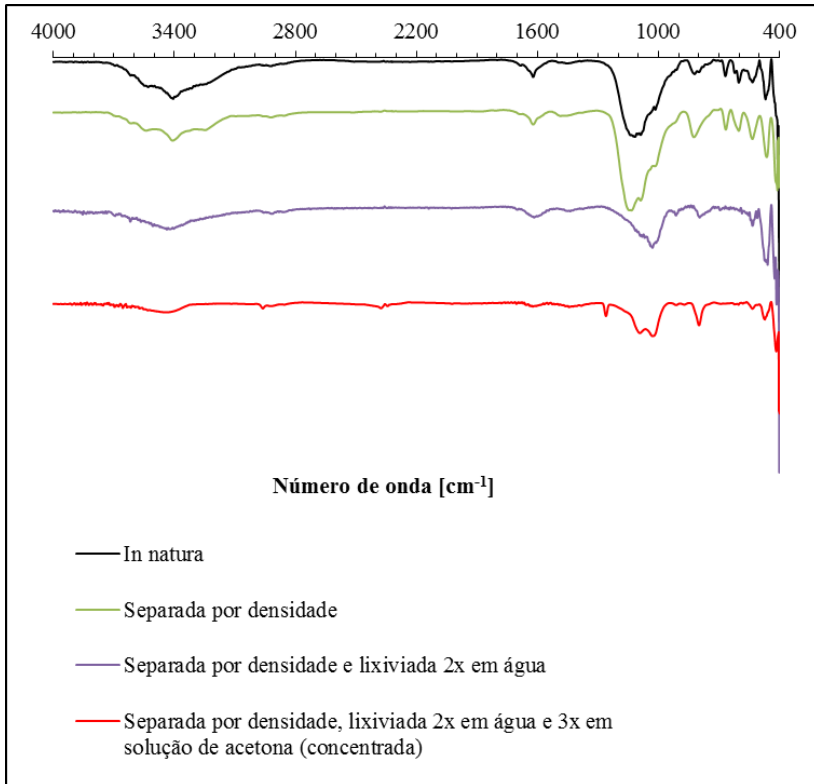


Fonte: O Autor, 2016.



Fonte: O Autor, 2016.

APÊNDICE B - Evolução do espectro de infravermelho da pirita ao longo do processo de beneficiamento.



Fonte: O Autor, 2016.