

CBPF-MO-005/85

A IMPORTÂNCIA DOS SULFETOS DE FERRO

por

T.P. Arsenio* e C.A. Taft

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CNPq/CBPF
Rua Dr. Xavier Sigaud, 150
22290 - Rio de Janeiro, RJ - Brasil

* Instituto de Física
Universidade Federal Fluminense
24.210 - Niterói, Rio de Janeiro, Brasil

S U M Á R I O

	Pág.
1 INTRODUÇÃO.....	1-2
2 MODELOS FÍSICO-QUÍMICOS PARA ESTUDAR OS SULFETOS DE FERRO	3
2.1 <u>Desenvolvimento histórico</u>	3-6
2.2 <u>Estrutura química, eletrônica e molecular dos sulfetos de ferro</u>	6-18
3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS USADAS PARA O ESTUDO DOS SULFETOS DE FERRO.....	19-24
4 PROPRIEDADES ELÉTRICAS, MAGNÉTICAS E MINERALÓGICAS DOS SULFETOS DE FERRO.....	25-35
5 PROTEÍNAS FERRO-ENXOFRE.....	36-42
6 CONCLUSÃO.....	43
FIGURAS.....	44-48
REFERÊNCIAS.....	49-52

1 INTRODUÇÃO

Segundo os bioquímicos, diferentes formas de proteínas de ferro-enxofre estão presentes em todos os organismos. Os sulfetos de ferro estão efetiva e amplamente distribuídos na natureza, presentes na vida animal, vegetal, mineral e aparecendo como materiais semicondutores, metais, isolantes e de potencial energético. Nesta ubiquidade reside principalmente a importância dos sulfetos de ferro.

A vida do homem na Terra está vinculada à existência de elementos naturais e sintéticos entre os quais pode-se destacar o ferro que é um dos mais abundantes elementos de transição na crosta terrestre e que aparece frequentemente em ligação química com outros elementos dos quais o enxofre é um dos mais importantes.

A união dos elementos ferro-enxofre em diferentes estados de oxidação e diferentes formas de ligação e coordenação química e de estruturas cristalinas e eletrônicas, resulta numa grande diversidade de sistemas que são a base para a vida na Terra¹⁻⁴⁴.

Na Fig. 1 pode-se ver que estes sulfetos de ferro dão lugar a minerais, semicondutores, isolantes, metais, ferroelétricos, monocristais e proteínas que estão presentes na vida vegetal e animal com importantes funções fisiológicas assim como materiais energéticos, de valência mista, unidimensionais, amorfos e outros sistemas que apresentam diversas formas de magnetismo e propriedades elétricas.

Estes sistemas têm larga aplicação industrial, energética e no campo da eletrônica, sendo portante de grande impor -

tância na sociedade moderna. Sabemos que sem um suprimento adequado de materiais naturais e sintéticos para a indústria eletrônica e energética não existiria vida na Terra como a conhecemos atualmente.

As ubíquas proteínas de ferro-enzofre além de participarem em importantes funções como a respiração e a fotossíntese também aparentam ter uma participação genética importante no processo de evolução da vida na Terra. Na última década cresceu rapidamente nossa compreensão das funções biológicas e propriedades moleculares das proteínas de ferro-enzofre. Na última década, os autores deste trabalho também investigaram intensamente, em colaboração com outros grupos de pesquisadores, sobre os sulfetos de ferro sintetizados em nosso laboratório (química e estruturalmente parecido com as proteínas) (Fig. 2) usando para este fim as mesmas técnicas experimentais e modelos teóricos usados no desenvolvimento do campo de pesquisa sobre as proteínas de ferro-enzofre.

2 MODELOS FÍSICO-QUÍMICOS USADOS PARA ESTUDAR OS SULFETOS DE FERRO

2.1 Desenvolvimento histórico

A primeira metade do presente século foi um período dos mais frutíferos no desenvolvimento da Física. Vemos a Teoria da Relatividade, a Teoria Quântica e as idéias modernas da estrutura dos átomos, moléculas e sólidos. Dentre os nomes a serem ligados às descobertas do século vinte estão o de Einstein com a Teoria da Relatividade, Rutherford e a descoberta do átomo, e Planck, Bohr, Heisenberg e Schrödinger, que desenvolveram a Teoria Quântica e sua aplicação à estrutura atômica. A Teoria da Relatividade é particularmente importante quando se trata com energias muito altas, velocidades muito grandes, aproximando-se da velocidade da luz. Tais questões interessam no caso dos núcleos atômicos. Há porém uma distinção entre os fenômenos dos núcleos atômicos e aqueles da outra parte do átomo. Todos os efeitos ordinários de calor, luz, eletricidade e magnetismo, química, metalurgia, etc., são provenientes da outra parte do átomo e não estão relacionados a energias muito altas, e nestes casos a relatividade desempenha a parte de uma menor correção para a Mecânica Clássica. Ao contrário, é justamente para tais problemas relacionados a sistemas muito pequenos na escala atômica, que é necessária a Teoria Quântica.

O desenvolvimento da Teoria Quântica estendeu-se por um período de 25 anos e há três datas vitais no período: 1901, Planck faz a primeira sugestão da Teoria Quântica; em 1913 Bohr encontra como aplicar a Teoria Quântica ao átomo de hidró

gênio conduzindo desta maneira para uma compreensão da dinâmica das partículas do átomo, e em 1926 Schrödinger descobre a equação que leva seu nome, a qual fornece a real base matemática da teoria, base esta que foi parcialmente simbolizada por Heisenberg no ano anterior (1925) numa forma diferente, porém equivalente.

Um número de observações durante o século dezenove indica que os átomos têm alguma forma de estrutura interna, de natureza elétrica. Um tipo de informação vem dos experimentos de Faraday sobre eletrólise, que encontra que quando a corrente elétrica passa através de uma solução iônica, material é depositado sobre os eletrodos e que a quantidade depositada é sempre proporcional à quantidade de carga transferida pela corrente.

Antes do fim do século, o elétron foi descoberto como uma partícula isolada. Vários pesquisadores realizaram experimentos sobre descarga elétrica em gases e encontraram, com grande evidência, que existe nestas descargas carga positiva e carga negativa. Eles defletiram estas partículas em campos elétrico e magnético e fizeram estimativas da razão entre a carga e a massa das mesmas. Desta informação encontraram que as partículas carregadas negativamente têm massa pequena comparada com a massa atômica e assumiram que estas partículas eram os próprios elétrons. As partículas carregadas positivamente, chamadas íons, entretanto, provaram ter massa do tamanho atômico.

Nos últimos anos do século dezenove, duas novas descobertas movimentaram o meio científico: em 1895 Röntgen descobre os raios-X, que eram capazes de passar através da matéria, sendo completamente diferentes de qualquer coisa observada anteri-

ormente. A descoberta dos raios-X foi seguida quase que imediatamente pela descoberta de Becquerel da radioatividade, da observação que o urânio emitia raios, que da mesma forma que os raios-X, podiam passar através da matéria e podiam escurecer uma placa fotográfica ainda se a placa fosse envolvida num envólucro opaco. Era descoberto que na desintegração radioativa vários tipos de radiação eram emitidos.

Até a descoberta do neutron em 1932, acreditava-se que o núcleo era feito de prótons e elétrons. Em 1911, Rutherford, com seu experimento do espalhamento de partículas alfa pela matéria, leva à hipótese do átomo nuclear ao fazer um feixe de partículas alfa passar através da matéria. Este experimento fornece a prova experimental do átomo nuclear e esta dedução da natureza nuclear do átomo forma uma das mais importantes descobertas do século no campo da estrutura atômica. Duas consequências deste postulado tornaram-se óbvias. Em primeiro lugar, que o átomo como um todo, deve ter alguma analogia com o sistema solar, havendo um núcleo muito pesado e concentrado, atraindo os elétrons de acordo com a lei de Coulomb da eletrostática. A outra consequência é o estudo da estrutura atômica que pode ser dividida em duas partes: a estrutura do núcleo e o sistema externo eletrônico, e esta separação leva a uma separação da Física Atômica em duas partes, a física nuclear e a não nuclear, como consequência da grande diferença no tamanho entre o núcleo e o resto do átomo. Fenômenos nucleares, tais como desintegração radioativa, radioatividade artificial, etc, ocorrem num volume muito pequeno do núcleo e estão relacionados a energias muito altas e não são quase afetados pelo comportamento dos elétrons externos do átomo. Por outro lado, o comportamento dos elétrons ex

ternos é determinado somente por uma propriedade do núcleo, sua carga, ou número atômico. São os elétrons externos que determinam as propriedades ordinárias do átomo tais como seu espectro, suas propriedades químicas, o comportamento das moléculas e sólidos que eles formam.

2.2 Estrutura química, eletrônica e molecular dos sulfetos de ferro

A molécula ferro-enxofre destaca-se como um dos sistemas mais importantes, e estudos detalhados deste sistema têm permitido a compreensão dos sulfetos mais simples aos mais complexos. Para se entender como a união dos elementos ferro e enxofre dá lugar a tantas e diferentes formas da natureza (minerais, metais, semicondutores, isolantes, proteínas, etc) é necessário se ter conhecimento do arranjo dos átomos de metal e enxofre nos sulfetos, e do comportamento dos elétrons nos compostos. Este conhecimento veio através do surgimento e aplicação de uma série de teorias, tais como a teoria do campo cristalino, do orbital molecular, teoria de banda, etc, bem como do emprego de técnicas experimentais espectroscópicas que permitiram assim o entendimento da natureza das ligações químicas ou distribuições eletrônicas nas moléculas e energias que são as responsáveis pelo surgimento das diversas formas dos sulfetos de ferro.

O ferro é o segundo mais abundante metal e o quarto mais abundante elemento da crosta terrestre. Ele combina fortemente com uma variedade de não metais entre eles o enxofre. Pauling admite vinte tipos de átomos de enxofre com cargas for -

mais variando de S^{2+} a S^{3-} formadas através de diferentes esquemas de hibridização. Estas cargas formam dois grandes grupos de estrutura eletrônica conhecidas como estruturas argonônica e transargonônica (Tabela 1). A ligação num particular sulfeto é então designada assumindo para o átomo de enxofre uma das estruturas da Tabela 1.

TABELA 1

Estrutura eletrônica dos átomos de enxofre.

	ARGONÔNICA	TRANSARGONÔNICA				
S^{2+}						
S^+						
S^0						
S^-						
S^{2-}						
S^{3-}						

O conhecimento da estrutura eletrônica das moléculas é de importância fundamental e para se obter uma satisfatória compreensão teórica da estrutura molecular e das propriedades dos diversos sistemas deve-se voltar à mecânica quântica para responder às diversas questões, e todas estas questões resolvem-se finalmente na questão da natureza da distribuição eletrônica.

O mais simples dos átomos, o hidrogênio, é importante por si só como também por fornecer um modelo para todos os outros átomos. Viu-se, inicialmente, o sucesso de Bohr na interpretação da estrutura do hidrogênio ao aplicar a teoria quântica a este átomo e, posteriormente, Schrödinger estabelecendo sua equação onde o hidrogênio foi o primeiro problema no qual ela foi testada, e novamente o sucesso forma prova convincente da exatidão da teoria. Para um sistema de uma só-partícula no estado estacionário obtém-se a então conhecida equação de onda de Schrödinger para uma só-partícula e expressões similares podem ser escritas para sistemas moleculares de várias partículas. O comportamento de cada elétron que contorna o núcleo de um átomo é assim descrito por uma função de onda de Schrödinger na mecânica quântica. Estas funções de onda definem a distribuição espacial da densidade de elétrons em torno do núcleo, isto é, a probabilidade de encontrar um elétron particular. Superfícies de fronteiras envolvendo estas regiões de alta densidade de elétrons são chamadas orbitais atômicos. A função de onda dando uma completa descrição do estado do elétron no átomo é expressa pelos números quânticos n , l , m que são os números quânticos principal, azimutal e magnético, respectivamente. O princípio de exclusão de Pauli estabelece que cada elétron no átomo é definido por seu próprio conjunto de números quânticos e que dois elétrons não podem ter o mesmo conjunto de números quânticos.

O número quântico principal n é um inteiro positivo e diferente de zero ($n = 1, 2, 3, \dots$). O número quântico azimutal l pode ser considerado como representando o momento angu -

lar do elétron e está relacionado com a "forma" do orbital e pode ser um inteiro positivo menor que n ($l = 0, 1, 2, 3, \dots$, $(n-1)$). O número quântico azimutal é normalmente representado por s, p, d, f em vez de $0, 1, 2, 3$. O número quântico magnético m , também chamado de número quântico de orientação do orbital porque indica a orientação do orbital no espaço, pode tomar os valores de $+\ell$ a $-\ell$. O orbital $3d$ onde $n = 3$ e $\ell = 2$, m pode tomar os valores $+2, +1, 0, -1, -2$, portanto cinco orbitais d que diferem em orientação, porém equivalentes em energia (degenerados). O número quântico de spin s que pode somente assumir os valores $+1/2$ ou $-1/2$, indica que o elétron pode ser considerado como girando no sentido dos ponteiros do relógio, ou no sentido contrário ao dos ponteiros do relógio em torno de um eixo e gerando um campo magnético.

O orbital $1s$ ($n = 1$; $\ell = 0$; $m = 0$; $s = \pm 1/2$, é o orbital com mais baixa energia e pode ter um elétron (como o hidrogênio) ou dois elétrons com spins opostos emparelhados (como no hélio e todos os elementos pesados). O orbital seguinte a ser preenchido é o orbital $2s$ ($n = 2$; $\ell = 0$; $m = 0$; $s = \pm 1/2$) e do mesmo modo só pode conter um ou dois elétrons. Seguindo há três orbitais $2p$ ($n = 2$; $\ell = 1$; $m = +1, 0, -1$; $s = \pm 1/2$) contendo cada um dois elétrons e portanto seis elétrons ao todo no orbital $2p$, que será escrito como $2p^6$.

As configurações eletrônicas dos íons são obtidas do átomo livre pela remoção ou adição de elétrons. Na Tabela 2 são dadas as configurações eletrônicas do ferro (neutro), do enxofre (neutro) que tem os orbitais $3p$ em sua camada externa (camada de valência) e dos íons de metal que são caracterizados pelos orbitais d parcialmente preenchidos.

TABELA 2

Configuração eletrônica dos elementos principais presentes nos sulfetos.

ELEMENTO	CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA
Ferro (neutro) - Fe	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
Enxofre (neutro) - S	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
Ferro (tetraivalente) - Fe ⁴⁺	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4$
Ferro (trivalente) - Fe ³⁺	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$
Ferro (divalente) - Fe ²⁺	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$
S ⁻² (íon)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Na ligação Fe-S encontra-se o ferro em diferentes estados de oxidação (Fig. 1). O estado de oxidação divalente é muito comum entre os cátions que formam os minerais de sulfeto de ferro, embora cátions trivalentes possam também ser encontrados.

Na primeira parte deste século, os químicos estavam largamente interessados na descrição das ligações nas moléculas. Depois da descoberta do elétron houve numerosas tentativas para desenvolver uma teoria eletrônica das ligações químicas que culmina com o trabalho de Lewis (1916) que é a base da moderna teoria eletrônica de valência, discutindo não somente a formação de íons pelo preenchimento das camadas estáveis dos elétrons, porém também pela formação de uma ligação química, a chamada ligação covalente pela qual dois átomos compartilham dois elétrons. Lewis também enfatiza a importância do fenômeno do emparelhamento de elétrons não compartilhados bem como de elétrons compartilhados e da estabilidade de grupos de oito elétrons (compartilhados ou não compartilhados) em torno

dos átomos mais leves. Estas idéias foram mais tarde estendidas por outros investigadores. O trabalho de Langmuir foi especialmente útil em mostrar em que grande extensão os fatos da química poderiam ser coordenados e esclarecidos pela aplicação de novas idéias.

Três tipos gerais de ligações químicas são considerados: ligação eletrostática, covalente e metálica. Apesar de que a ligação de cada tipo tem propriedades bem definidas, a transição de um tipo para outro pode ser graduada, permitindo a existência de tipos intermediários.

A mais importante ligação eletrostática, na qual pode ser atribuída a cada dois átomos ou grupos de átomos uma estrutura eletrônica definida independente da presença dos outros átomos ou grupos de modo que as interações eletrostáticas conduzem a uma forte atração e à formação de uma ligação química, é a ligação iônica que resulta da atração Coulombiana entre as cargas elétricas em excesso dos íons com cargas opostas. Nos elementos metálicos ocorre então a perda de seus elétrons mais externos, enquanto que nos elementos não metálicos tendem a acrescentar elétrons adicionais, formando assim cátions e ânions estáveis. Nos cristais não metálicos covalentes, os elétrons podem ser considerados como localizados entre o cátion e o ânion, enquanto que nos puramente iônicos, eles estão localizados sobre o ânion.

Nas ligações metálicas a principal característica na ligação mantendo os átomos juntos está na mobilidade dos elétrons de ligação dando lugar à alta condutividade elétrica e térmica dos metais.

Segundo Pauling, as ligações M-S e S-S nos sulfeto-

tos são consideradas como covalentes com apenas uma pequena quantidade de características iônicas. As propriedades metálicas de muitos sulfetos são atribuídas à ressonância das ligações entre posições alternativas e a presença de um orbital metálico em alguns átomos. As cinco estruturas argonônicas (Tabela 1) utilizam o orbital 3s e os três orbitais 3p para formar pares de ligações com elétrons compartilhadas ou pares de elétrons não compartilhadas isoladas e tem o mesmo número de pares de elétrons compartilhadas e não compartilhadas. Em alguns casos, o número de ligações excede os pares de elétrons mostrados na Tabela 1. Então as ligações são designadas por números fracionários. Em outros casos o átomo de enxofre assume uma estrutura que é híbrida daquelas mostradas na Tabela 1.

Frequentemente a cor do composto é diferente dos íons nos quais ele pode ser dissociado. Em 1918, Bichowsky, num trabalho sobre "valência da cor" dos átomos, sugere que a variação na cor é resultado do compartilhamento dos elétrons entre os átomos ligados e esta idéia foi aprofundada por Pitzer e Hildebrand que propuseram o postulado que a extensão do desvio da cor de um composto em relação aos íons nos quais ele pode ser dissociado pode ser tomado como uma medida do desvio nas ligações puramente iônicas.

Segundo os químicos, nas ligações dos átomos nas moléculas outro fator a considerar é a propriedade de eletronegatividade do átomo que é uma propriedade qualitativa que consiste no poder de um átomo na molécula atrair elétrons para si. Os valores das diferenças entre as energias de ligação entre dois átomos e a esperada para uma ligação covalente normal, cresce quando dois átomos se tornam mais e mais desiguais com respeito

à eletronegatividade.

A escala de eletronegatividade introduz uma certa quantidade de sistematização ao campo de termoquímica inorgânica a qual num primeiro exame pouca ordem pode ser detectada. É possível calcular valores aproximados esperados para a entalpia de formação dos compostos pelo uso dos valores das eletronegatividade dos elementos. As entalpias de reação dos elementos para formar os compostos é atribuída principalmente à energia extra de ressonância que é proveniente do caráter parcial iônico das ligações entre átomos diferentes e que aumenta quando os átomos se tornam mais e mais desiguais.

A teoria do campo cristalino tem uma base na mecânica quântica e tem desempenhado um papel importante no desenvolvimento da geoquímica e a mineralogia. A importância da configuração eletrônica é descrita por esta teoria é mostrada na descrição das propriedades químicas, termodinâmicas, magnéticas e ópticas, elétricas e espectral. Na Fig. 3 se vê as mudanças ocorridas nos níveis de energia dos cinco orbitais d (que são os orbitais mais externos - Tabela 2) quando o íon de metal deixa de ser livre e se liga ao enxofre (S) para formar os diversos compostos. De acordo com a natureza da ligação, alguns orbitais serão mais estáveis energeticamente que outros. No caso do íon livre, os cinco orbitais d têm o mesmo valor de energia (degenerados). Quando o íon está num campo esférico de cargas negativas os orbitais (que continuam degenerados) passam a ter maior energia potencial (presença de forças repulsivas da esfera de carga). Quando o campo é octaedral (seis anions ou ligantes enxofre ligados octaedralmente) os orbitais d mais próximos dos anions, neste caso $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} (conjunto e_g) terão maior

energia que os orbitais d_{xy} , d_{yz} e d_{xz} (conjunto t_{2g}) mais afastados. Quando o íon está num campo tetraedral são orbitais d_{xy} , d_{yz} e d_{xz} (conjunto t_2) que têm maior energia por estarem mais próximos dos ânions do que os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} (conjunto e) que estão mais afastados. Na Fig. 4 é ilustrado o caso do íon de metal numa ligação tetraedral.

Esta mudança nas energias dos orbitais d pela presença dos campos cristalinos separando os orbitais em dois conjuntos degenerados, dá um ganho de estabilidade para certos íons de metal nas diferentes ligações. A energia de estabilização do campo cristalino tem importante influência sobre as propriedades termodinâmicas dos materiais que contêm estes íons, sobre a distribuição dos íons de metal nos diferentes sítios na estrutura cristalina ou entre cristais e líquidos durante o processo de cristalização, bem como sobre as propriedades óticas destes materiais.

A separação dos orbitais d ocasionada pelo campo cristalino, também afetará de forma importante os elétrons que ocupam estes orbitais gerando as chamadas configurações eletrônicas de alto-spin, onde os elétrons ocupam tantos orbitais quantos possíveis (não emparelhados) e de baixo-spin, onde os elétrons ocuparão os orbitais de mais baixa energia (máximo em parelhamento). Na Tabela 3 estão as configurações eletrônicas de alto e baixo spin para os íons de metal Fe^{3+} e Fe^{2+} numa ligação octaedral e tetraedral. Contudo a teoria do campo cristalino descreve as ligações em função de cargas pontuais tratando os elétrons d como localizados. Este modelo tem sua aplicabilidade limitada à descrição da química e à influência dos elétrons d dos metais de transição. Ao contrário da premissa

TABELA 3: Diagramas mostrando as possíveis configurações de alto e baixo spin para os íons Fe^{3+} e Fe^{2+} em campos cristalinos octaédral e tetraédral.

Íon (câtion)	LIGAÇÃO OCTAÉDRAL		LIGAÇÃO TETRAÉDRAL	
	alto-spin	baixo-spin	alto-spin	baixo-spin
Fe^{3+}	↑↑↑ ↑↑ $(t_{2g})^3 (e_g)^2$	↑↑↑↑↑ $(t_{2g})^5$	↑↑ ↑↑↑ $(e)^2 (t_2)^3$	↑↑↑↑ ↑ $(e)^4 (t_2)^1$
Fe^{2+}	↑↑↑↑ ↑↑ $(t_{2g})^4 (e_g)^2$	↑↑↑↑↑↑ $(t_{2g})^6$	↑↑↑ ↑↑↑ $(e)^3 (t_2)^3$	↑↑↑↑ ↑↑ $(e)^4 (t_2)^2$

básica deste modelo, pode acontecer considerável superposição entre os metais e anions com contribuições covalentes e iônicas das ligações como ocorre frequentemente nos sulfetos de ferro. A inclusão destes efeitos é considerada numa modificação da teoria de campo cristalino chamado teoria de campo ligante.

Duas outras importantes teorias que têm desenvolvido na literatura da química e física são a do orbital molecular (OM) e a teoria de bandas. Na teoria do orbital molecular se considera a superposição dos orbitais atômicos do metal e ligantes obedecendo às propriedades de simetria da teoria de grupo, onde as simetrias dos vários orbitais atômicos são designadas usando teoria de grupo. Aos orbitais s é dada a notação a_{1g} . Os orbitais p pertencem à simetria do tipo t_{1u} e os orbitais d que consistem de dois grupos, os orbitais d_{xy} , d_{yz} e d_{xz} e os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} são convencionalmente chamados de t_{2g} e e_g respectivamente.

Na teoria do orbital molecular a superposição dos orbitais explicará os diferentes estados de oxidação, como os elétrons são transferidos de um átomo para outro, bem como as diferentes ligações químicas nas moléculas.

A Fig. 3 mostra por meio de um diagrama do nível de energia a superposição dos orbitais atômicos na ligação do íon ferroso Fe^{2+} com o enxofre (S) numa ligação octaedral. No caso do íon livre, seus cinco orbitais 3d, um orbital 4s e três orbitais 4p têm a mesma energia. No composto Fe(II)-S os seis orbitais mais externos (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, s, p_x , p_y , p_z) do íon de metal estando orientados na direção dos eixos de coordenadas se superpõem com orbitais cheios do enxofre ligante.

do-se deste modo aos seis enxofres ligantes nos cantos do octaedro formando seis orbitais moleculares de ligação sigma (σ) e seis orbitais moleculares de antiligação sigma (σ^*). Os orbitais moleculares de ligação representam uma máxima e positiva superposição entre orbitais atômicos e são mais estáveis que os componentes orbitais atômicos do metal ou ligante. Estes orbitais moleculares (orbitais σ), estão mais próximos dos orbitais atômicos do enxofre e têm mais características enxofre. Os correspondentes orbitais moleculares de antiligação são menos estáveis do que os orbitais atômicos componentes e estão mais próximos dos orbitais do metal em energia, logo, têm mais características metal ferro. Os restantes orbitais d (d_{xy} , d_{yz} , d_{zz} - conjunto t_{2g}) podem permanecer como orbitais de não ligação e são puramente orbitais metal no caso mostrado na Figura 2 e permanecem com energia inalterada.

A teoria de banda de energia é desenvolvida do conceito de elétrons aproximadamente livres movendo-se num potencial periódico dos núcleos atômicos e como consequência as energias dos elétrons são divididas em bandas permitidas separadas por intervalos proibidos. Quando o intervalo de energia proibido é grande se tem um isolante; quando é pequeno se tem um semicondutor, e quando as bandas de valência e condução se superpõem em se tem um metal (Figura 3).

As teorias de bandas modernas tri-dimensionais têm sua origem na solução da equação de Schrödinger para obter as funções de ondas dos elétrons na presença de um potencial periódico devido aos átomos da rede. Devido a relação recíproca entre energia e longitude de onda, as distribuições de energia são dadas em espaços recíprocos como zonas de Brillouin, os "gaps"

de energia acontecem nas fronteiras destas zonas. O nível de Fermi torna-se uma superfície em espaço recíproco conhecido como superfície de Fermi, e a estrutura de banda complexa indica importantes variações em diferentes direções.

• A teoria de bandas então descreve sistemas nos quais os elétrons externos estão deslocalizados, isto é, não associado com um átomo particular e livre para mover-se através da rede. As teorias de campo cristalino e campo ligante se interessam pela descrição de elétrons localizados. O método molecular orbital é potencialmente capaz de descrever comportamentos tanto localizado como não localizado.

É importante observar que os sulfetos de ferro devem grande parte de suas interessantes e diversas propriedades à ocorrência de comportamento tanto localizado como não localizado as vezes no mesmo material.

Consequentemente para interpretar a química cristalográfica dos sulfetos de ferro, é necessário usar a aproximação do modelo orbital molecular com alguns elementos da teoria de banda apoiados por modelos mais qualitativos como o do campo cristalino e campo ligante.

3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS USADAS PARA O ESTUDO DOS SULFETOS DE FERRO

Por vários métodos físicos, entre eles a difração de raios-X, a espectroscopia ótica, a espectroscopia Mössbauer, etc, uma grande quantidade de informações tem sido obtida sobre configurações eletrônicas e estruturas básicas das moléculas e cristais. O uso destas técnicas experimentais juntamente com os diversos modelos teóricos da física, química e da biologia, levam à compreensão dos metais, semicondutores e isolantes e dos centros ativos encontrados nas proteínas de sistemas de ferro-enxofre.

Os sólidos podem ser caracterizados pela repetição de uma estrutura unitária básica em três dimensões (quando expostos a um feixe de raios-X, os sólidos cristalinos mostram fortes efeitos de difração que são facilmente observados e fotografados). Cada ponto luminoso em uma figura de difração pode ser interpretado como reflexões de conjuntos de planos paralelos na rede, e as distâncias entre planos e posições dos átomos constituintes são determinadas matematicamente.

Os métodos espectroscópicos são muito importantes para obter-se informações sobre a estrutura eletrônica dos materiais. Quando a energia em forma de radiação eletromagnética, ou fótons, interage com o material, o processo de absorção e re-emissão que ocorre depende muito da estrutura eletrônica do material.

Os diferentes tipos de espectroscopia depende principalmente do intervalo de energia usado, e a natureza da interação envolvida.

As técnicas de emissão de Raios-X, e Raios-X de fotoelétrons (ESCA), envolvem energias capazes de tirar elétrons de seus orbitais e podem provocar um bom retrato da estrutura eletrônica de um material.

As técnicas de absorção eletrônica e espectro de refletância envolvem energias no infra vermelho visível e ultra violeta. A interação deste tipo de radiação com os elétrons mais externos do material, particularmente os elétrons d dos metais de transição, provêm informações detalhadas sobre suas configurações e participação nas ligações químicas.

A absorção do quanta de energia pela excitação dos elétrons nos átomos encontra um paralelo na absorção de energias muito maiores na excitação do núcleo, na técnica de Espectroscopia Mössbauer, que se origina na interação da radiação gama com o núcleo de um átomo particular. A informação da estrutura eletrônica é obtida indiretamente através da influência perturbadora dos elétrons vizinhos na estrutura do núcleo. Nessas técnicas os raios- γ nucleares que são emitidos sem perda de energia, de núcleos tão rigidamente presos na rede do cristal e reciprocamente ocorre a absorção de forma ressonante e sem perda de energia destes raios- γ por núcleos apropriados num sólido cristalino. Quase todos os estudos relevantes no uso desta técnica espectroscópica dizem respeito ao efeito Mössbauer no núcleo do Fe^{57} . O isótopo radioativo Co^{57} decai resultando na formação do isótopo estável Fe^{57} . É acompanhado pela emissão de raios- γ de várias energias quando o Co^{57} decai passando através de vários estados excitados do Fe^{57} caracterizado por diferentes números quânticos de spin nuclear. Os raios- γ emitidos de 14,4 keV de energia quando o Fe^{57} no primeiro estado excitado

passa para o estado fundamental são usados no experimento do efeito Mössbauer. Esta técnica tem sido uma ferramenta muito útil no estudo da estrutura eletrônica, estados de oxidação, estados de spin, ligação química, estado magnético e efeitos de covalência nos sulfetos de ferro.

Várias técnicas estão disponíveis para medir as propriedades elétricas de um material. Nos sulfetos de ferro as propriedades principais são aquelas que caracterizam o material como metal ou semicondutor, dão o "gap" de energia e fornecem informação sobre o mecanismo de condução. A condutividade, que correlaciona a densidade de corrente com o campo elétrico, e seu recíproco (a resistividade) está num intervalo de ~ 25 ordens de magnitude para os compostos conhecidos.

O efeito Hall determina a mobilidade dos portadores de carga e é observado quando o campo magnético é aplicado a ângulo direto a um condutor que conduz uma corrente. O campo magnético deflete os portadores de corrente e uma força restauradora (Potencial de Hall) é gerada com a finalidade de manter o equilíbrio para que a corrente continue a fluir.

A potência termoelétrica mede a tendência das cargas móveis irem de um extremo quente a outro extremo frio de uma amostra colocada num gradiente de temperatura.

Os momentos magnéticos não são medidos diretamente; a propriedade do material normalmente medido é a susceptibilidade magnética χ , onde $I = \chi H$, na qual I é a intensidade da magnetização e H é a intensidade do campo aplicado. No caso mais simples, o momento magnético está relacionado à susceptibilidade por $\mu_{\text{eff}} = 2.828 (\chi_A T)^{1/2}$ onde χ_A é a susceptibilidade por grama/átomo e T é a temperatura. A medida da susceptibilidade magnética depende de medir a força exercida na amostra quando é

colocada num corpo magnético não homogêneo. Por exemplo, num balanço de Guoy, a amostra cilíndrica é suspensa entre os polos de um eletroímã e o peso da amostra num campo zero e num campo magnético conhecido é anulado. Uma amostra paramagnética será atraída pelo campo (ou repelida pela amostra diamagnética) resultando numa aparente variação de massa da amostra (Δm).

Na compreensão das estruturas e estados eletrônicos dos átomos e moléculas nos sulfetos de ferro, tanto a difração de raios-X bem como os métodos espectroscópicos e magnéticos, têm tido um papel importante e muitas vezes complementar. Cada um tem suas próprias vantagens e limitações. A difração de raios-X nos dá modelos detalhados das posições dos átomos nas moléculas e sólidos. No entanto este método requer monocristais e é um processo difícil e longo de se obter sem ambiguidade a estrutura de difração. Os métodos espectroscópicos são mais aplicáveis geralmente, mais rápidos de usar e fáceis de se interpretar. No entanto eles dão informações numa região limitada da molécula. Os métodos magnéticos podem fornecer importantes informações relacionadas com o emparelhamento dos elétrons. O átomo de ferro tem um papel importante na molécula ou sólido e uma compreensão do seu estado magnético, distribuição eletrônica e estrutura molecular, é importante para se estudar os sulfetos de ferro.

A ressonância eletrônica paramagnética (EPR) é outra técnica usada para se estudar as propriedades magnéticas e as interações hiperfinas nos sulfetos de ferro. O espectro EPR é normalmente observado trabalhando a frequência constante, variando o campo magnético e observando o campo no qual a ressonância nos sub-estados eletrônicos ocorre. Em muitos casos,

o campo magnético aplicado é tal que a interação eletrônica Zeeman é grande comparada com qualquer termo hiperfino, e podemos usar o método de perturbação no qual o termo eletrônico Zeeman no Hamiltoniano é considerado primeiro. Se aplicamos um campo magnético ao longo de um dos eixos principais, teremos um desdobramento dos sub-estados eletrônicos e sob condições apropriadas de frequência e orientação, podem ser induzidas transições entre sub-estados de diferentes valores de M de acordo com as regras de seleção. A partir da separação das linhas de ressonância é possível determinar o desdobramento do campo cristalino assim como os parâmetros da interação hiperfina.

Através da técnica de Endor (Ressonância dobre eletrônica nuclear) medidas mais precisas das interações hiperfinas podem ser feitas no caso das excitações das fracas quase puras transições nucleares detetadas pelas conseqüentes mudanças nas intensidades das mais fortes transições eletrônicas. Estas mudanças podem ser observadas quando a população dos níveis de energia envolvidos é perturbada de sua posição de equilíbrio normal através da aplicação de uma forte potência de radiofrequência. Observações do sinal de Endor pode dar diretamente medidas da separação dos níveis nucleares e, portanto, a interação de dipolo nuclear magnético e a interação quadripolar elétrica com uma precisão da ordem de Kc/seg em vez de Mc/seg, típicos do EPR. A técnica de Endor pode ser usada para medir os campos hiperfinos em núcleos vizinhos em camadas diferentes em torno de centros paramagnéticos.

A técnica da ressonância nuclear magnética é outra poderosa técnica para estudar as interações hiperfinas em uma grande variedade de materiais sob diversas condições experimen-

tais. A utilidade deste método depende das grandes modificações na frequência, forma da linha e comportamento de relaxação da ressonância nuclear que se origina de efeitos estáticos e dinâmicos. Devido à pequena magnitude dos momentos nucleares, a aplicação do NMR é limitada ao estudo de materiais nos quais momentos de núcleos ressonantes estão presentes em alta abundância. A frequência de NMR dá uma medida da magnetização média num sítio específico da rede e por isto fornece um método poderoso para estudar a relação entre o campo hiperfino e a magnetização da sub-rede como função da temperatura, pressão, campo magnético externo, etc, o qual é particularmente útil no caso, por exemplo, de substâncias antiferromagnéticas.

4 PROPRIEDADES ELÉTRICAS, MAGNÉTICAS E MINERALÓGICAS DOS SULFETOS DE FERRO

Os sulfetos de metal são os mais importantes grupos de minerais, constituindo os materiais brutos para o fornecimento no mundo de metais não ferrosos. Tanto os sulfetos de metal puros como os sintetizados com cuidadoso e controlado conteúdo de impurezas, têm importante aplicação na eletrônica. Daí, não só físicos como também químicos, metalúrgicos e mineralogistas, têm pesquisado sobre os sulfetos de metal natural e sintético, empregando diversas técnicas experimentais e aproximações teóricas.

Os sulfetos metálicos semicondutores e isolantes exibem grande diversidade de propriedades elétricas e magnéticas. Nestes sistemas encontramos tanto o paramagnetismo e diamagnetismo assim como o ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo, que se origina através da interação entre elétrons não emparelhados em átomos ou íons vizinhos paramagnéticos. O diamagnetismo e o paramagnetismo resultam da ausência e presença, respectivamente, de dipolos magnéticos permanentes em átomos ou moléculas sem ou com elétrons não emparelhados. Um alinhamento espontâneo dos momentos magnéticos na mesma direção acontece nos materiais ferromagnéticos e em sentido antiparalelo em átomos adjacentes nos materiais antiferromagnéticos e ferrimagnéticos (os momentos magnéticos são desiguais nos ferrimagnéticos). Este alinhamento é mantido ainda após a remoção do campo magnético externo. A interação de troca entre os elétrons nos átomos adjacentes, um efeito da mecânica quântica, é

responsável pela magnetização permanente resultante a qual de - cresce com o aumento de temperatura até a temperatura de Curie , acima da qual não permanecem alinhados os momentos magnéticos e o material torna-se paramagnético.

Vários mecanismos têm sido propostos para explicar as interações magnéticas nos sulfetos metálicos, tais como, a interação de super troca, a interação indireta, a interação de dupla troca e a interação semi-covalente.

A caracterização magnética do sulfeto é então feita através da medida da susceptibilidade magnética ou de outros pa râmetros magnéticos por meio das balanças magnéticas e das vári as formas de espectroscopia de ressonância.

Devido às suas propriedades elétrica e magnética os vários minerais de sulfeto de ferro têm estimulado o estudo dos sulfetos não só para medidas e desenvolvimento de modelos de estrutura eletrônica como também para aplicação na explora - ção geofísica dos depósitos de sulfeto metálico e em estudos pa leomagnéticos. A separação de um concentrado rico na fase ou fa ses aspecto-mineral do restante do material produzido numa ope - ração de mina (beneficiamento), frequentemente conta com as ca - racterísticas propriedades físicas das fases rica em metal. Mé - todos magnéticos de separação têm uma aplicação óbvia onde os materiais exibem ferro ou ferrimagnetismo e a determinação das propriedades magnéticas dos sulfetos metálicos tem uma importan te aplicação no processo de projetos de qualquer instalação. Mé - todos de processos que correntemente controlam as técnicas de se - paração mineral contam com as propriedades de superfície dos mi - nerais e pode ser estabelecida uma relação entre propriedade elétrica, estrutura eletrônica e propriedade de superfície dos

minerais.

A pirotita monoclínica ($-Fe_7S_8$) natural ou sintética, exibe um magnetismo espontâneo para a temperatura ambiente, pouco comum, que decresce gradualmente com o aquecimento para a temperatura de $\sim 300^\circ\text{C}$. Por mostrar uma apreciável magnetização natural, a pirotita monoclínica é adequada para estudos paleomagnéticos e através desta técnica obtém-se informações sobre a idade de um depósito de sulfeto e determina-se a relação entre o depósito de sulfeto e um adjacente filão. As propriedades magnéticas da pirotita chamam a atenção para suas óbvias aplicações na exploração mineral. Anomalias magnéticas podem ser devidas à presença da pirotita monoclínica em depósitos massivos de sulfeto. Se os cristais mostram orientação preferencial, a resultante magnetização depende das direções da máxima e mínima susceptibilidade com respeito ao campo geofísico local. Quando a máxima susceptibilidade é paralela ao campo, o sinal é forte; se a magnetização total é alta comparada à rocha, a forma do sulfeto também afeta o sinal. As características das anomalias da superfície dos depósitos de sulfeto podem mostrar considerável variação e tentar correlacionar o tipo de anomalia com o tipo de depósito ajuda na exploração dos minérios de sulfeto.

A alta condutividade mostrada pelos sulfetos metálicos leva à aplicação dos dados elétricos na exploração geofísica dos sulfetos. A medida da resistância de vários sulfetos metálicos e seus minérios, mostra que a resistividade é altamente variável numa amostra única (fator de 10-100) e entre amostras (fator de 100-1000). Numa única amostra os fatores que contribuem para a variação são fraturas, distribuição de grãos e resistência intergranular. Contudo, quase todos os sulfetos me-

tálicos têm uma condutividade muito maior do que os comuns minerais de formação rochosa. A maior parte dos sulfetos minerais são sólidos cristalinos e podem ser representados numa forma simples usando modelos iônicos nos quais os íons são considerados como esferas de cargas de raio particular. Este procedimento é útil para considerar as relações geométricas entre os átomos nas estruturas dos sulfetos e outros tipos de estruturas.

No entanto, a razão do raio cátion/anion é um fator importante para determinar nos sulfetos o número de coordena - ção e a geometria de coordenação do poliedro , a carga e confi - guração eletrônica do íon tem uma influência predominante na estrutura da maioria dos sulfetos. A coordenação mais comum em poliedros de sulfetos de ferro são a tetrahedral e a octahedral e modificações destas.

Os íons de sulfetos geralmente preferem vizinhanças assimétricas as quais conduzem a grandes diferenças entre os sulfetos e correspondentes sistemas de óxidos, estes sendo mui - to menos polarizáveis. A capacidade dos átomos de enxofre de formar ligações S-S como na pirotita e a marcasita é outra caracte - rística dos sulfetos que é menos importante na mineralogia de óxidos ou silicatos. Muitos sulfetos podem ser descritos em termos do armazenamento dos íons, apesar da tendência das ligações ser direcional. O armazenamento junto de esferas de tamanhos iguais no mesmo plano ou planos sucessivos, pode resultar em estruturas cúbicas hexagonais e outras. Os sulfetos de ferro tam - bém exibem o polimorfismo, no qual temos a existência de um composto químico de uma composição particular em duas ou mais formas estruturais como na pirita e a marcasita. Nestes siste - mas também encontramos as "super-estruturas" ou estruturas cris

talográficas complexas que apresentam, às vezes, uma relação com outras estruturas simples de forma que podem ser considerados como derivados da estrutura mais simples por substituição como na "chalcopirite" (CuFeS_2), pela omissão ordenada, como no Fe_7S_8 ("pyrotite" monoclinica), adição de átomos em sítios normalmente desocupados, como no "talnakite" ($\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$) e por distorção, como na "troillite" (FeS). Nas "estruturas compostas", as estruturas mais complexas contêm blocos das estruturas mais simples, como exibido na "cubanite" (CuFe_2S_3).

Se queremos classificar os sulfetos de ferro para estudar suas propriedades físicas e químicas, uma primeira divisão pode ser feita pela forma de armazenamento dos íons dando lugar a três grupos, o "cubic-close packing", ou "hexagonal close packing" e grupos mistos.

Na classificação geral dos sulfetos metálicos, temos o grupo de dissulfetos, no qual encontramos pares de anions S_2^{2-} ao qual pertence a "marcasite" e a "pyrite", que além de serem os membros mais importantes deste grupo são os sulfetos mais abundantes da crosta terrestre.

A estrutura de "sphalerite" também é uma das estruturas fundamentais sendo uma das primeiras estudadas pelo raios-X. A estrutura é um cubo no qual cada átomo de enxofre está no centro de um tetraedro. Desta estrutura pode ser derivada a "chalcopirite", "stannite", "talmakite", etc. O outro grupo é a "wurtzite", cuja estrutura é parecida com a da "sphalerite", na qual a disposição dos tetraedros na rede conduz a uma estrutura hexagonal. Neste grupo encontramos a "cubanite", "stermbergite", "argentopirite", "hexastanite", etc.

O grupo de tipo "nickel arsenide" é um dos mais

importantes na química dos metais de transição, ocupando uma posição única na química cristalográfica, estando relacionado por um lado à estrutura predominantemente iônica, NaCl e pelo outro lado pelos compostos intermetálicos tendo estrutura CsCl. Nesta estrutura os metais e anions estão respectivamente em sub-redes hexagonais interpenetrantes. Os metais de transição ocupam todas as vacâncias octahedricas na disposição hexagonal de anions e estes estão coordenados por 6 metais de transição para formar um prisma trigonal. A esta estrutura pertence a "troilite", "pyrotite" monoclinica e hexagonal, etc.

O grupo de "camadas de sulfetos" é derivado do tipo NiAs pela omissão de uma camada completa de cátions. Os átomos metálicos estão na coordenação octahedral e os octaedros nas mesmas camadas compartilham os cantos. O arranjo de camadas subsequentes produz uma rede hexagonal. Pertencem a este grupo minerais como "idaite" (Cu_3FeS_4) e "mackinawite".

O grupo de "excesso de metais" é caracterizado pelas fases que contêm um número maior de átomos metálicos que de enxofre. Neste grupo resulta estruturas interessantes, que muitas vezes contêm curtas distâncias metal-metal, indicando ligações metálicas. Exemplo de importância mineralógica deste grupo são a "bornite" e a "pentlandite".

Outro grupo é o "thiospinel" baseado na estrutura de "cubic close-packed" sub-rede de anions com a metade dos buracos octaedrais e um oitavo dos buracos tetraedrais ocupados pelos cátions. O cubo contém oito unidades formula AFe_2S_4 e cátions divalentes e trivalentes ocupam o sítio

tetrahedral A e octahedral B. Quando os cátions divalentes ocupam o sítio A o "spinel" é normal, sendo inverso quando contém cátions divalentes no sítio B e trivalentes tanto nos sítios octaédrais B e tetraédrais A. Os minerais "daubrelite" (FeCr_2S_4) "greigite" (Fe_3S_4) e "violarite" (FeNi_2S_4) fazem parte deste grupo. Na Tabela 4 estão listados os minerais de sulfetos de ferro indicando suas propriedades elétricas, magnéticas e cristalográficas.

TABELA 4

MINERAIS

FÓRMULA	NOME	NATUREZA ELÉTRICA	NATUREZA MAGNÉTICA	ESTRUTURA CRISTALINA
Ag_2FeSnS_4	Hocartite	—	—	Tetragonal
$AgFe_2S_3$	Argentopyrite	—	—	Ortorrômbico
$AgFe_2S_3$	Sternbergite	—	—	Ortorrômbico
$Ag_2Fe_3S_8$	Freisite	—	—	Ortorrômbico
$Ag_2Fe_7S_{11}$	Arsyropyrite	—	—	Ortorrômbico
$Ag(Fe, Ni)_8S_8$	Argentianpentlandite	—	—	Cúbico
$(Co, Fe)As S-I$	High Cobaltite	—	—	Cúbico
$(Co, Fe)As S-II$	Low Cobaltite	—	—	Ortorrômbico
$(Co, Fe)As S$	Glauco-dot	—	—	Ortorrômbico
$(Co, Fe)As S$	Alloclasite	—	—	Ortorrômbico
Cr_2FeS_4	Daubreelite	Semicondutor	Ferrimagnético	Cúbico
$(Cr, Fe)_{1-1}(Ti, Fe)_2S_4$	Heideite	—	—	Monoclínico
$Cu_1Fe_8S_{16}$	Talkanite	—	Antiferromagnético	Cúbico
$Cu_{17}Fe_{17}O^S_{32}$	High Chalcopyrite	—	—	Cúbico
$CuFeS_2-II$	Im Chalcopyrite	—	—	Tetragonal
$CuFeS_2$	Chalcopyrite	Semicondutor	Antiferromagnético	Tetragonal
Cu_5FeS_4-I	High Bornite	—	—	Cúbico
Cu_5FeS_4-II	Im Bornite	—	—	Cúbico
Cu_5FeS_4-III	Bornite	Semicondutor	Paramagnético	Ortorrômbico
$Cu_4Fe_5S_8$	Haycockite	—	—	Ortorrômbico

(continua)

MINERAIS (continuação)

Cu_9FeS_{16}	Mooihockite	—	Antiferromagnético	Tetragonal
$CuFeS_3-I$	High Cubanite	Condutor Metálico	—	Cúbico
$CuFeS_3-II$	Cubanite	Semicondutor	Ferrimagnético (fraco)	Ortorrômbico
Cu_3FeS_4	Idaite	—	—	Cúbico
Cu_3FeS_8	Fulsuchilite	—	—	Cúbico
$Cu_3(Fe, Ge)S_4$	Renierite	—	—	Tetragonal
$Cu_3(Fe, Ge)S_4$	Ferrianite	—	—	Cúbico
$Cu_3(Fe, Sn)S_4$	Mausonite	—	—	Cúbico
Cu_2FeSnS_4-I	Isostannite	—	—	Cúbico
Cu_2FeSnS_4-II	Stannite	Semicondutor	—	Tetragonal
$Cu_8Fe_3Cr_{11}S_{18}$	Gentnerite	—	—	—
$Cu_2(Fe, Zn)GeS_4$	Briartite (β)	—	Antiferromagnético (Temp. de Néel=12K)	Tetragonal
$Cu_3Fe_2SnS_6$	Hexastannite	—	—	Hexagonal
$Cu_2FeSn_3S_8$	Rhodostannite	—	—	Hexagonal
$Cu_5(Fe, Zn)_2SnS_8$	Stannoidite	—	—	Ortorrômbico
$Cu_2(Fe, Zn)GeS_4$	Briartite (α)	—	—	Tetragonal
$(Cu, Zn, Fe)_3InS_4$	Sakuraiite	—	—	Tetragonal
$Cu_3Ti_2FeS_4$	Thalcosite	—	—	Tetragonal
Fe_9S_{10}	Im Pyrrhotite (5c)	Condutor Metálico	Antiferromagnético	Hexagonal
$Fe_{11}S_{12}$	Im Pyrrhotite (6c)	Condutor Metálico	Antiferromagnético	Hexagonal
$Fe_{10}S_{11}$	Im Pyrrhotite (11c)	Condutor Metálico	Antiferromagnético	Ortorrômbico
$Fe_9S_{10} + F_{11}S_{12}$	Non-integral Pyrrhotite (nc)	Condutor Metálico	Antiferromagnético	Ortorrômbico ou Monoclinico
FeS_2	Pyrite	Semicondutor	Diamagnético	Cúbico

(continua)

MINERAIS (continuação)

Formula	Mineral Name	Conductor Type	Magnetic Property	Crystal System
FeS ₂	Marcasite	Semicondutor	Diamagnético	Cúbico
Fe ₁₄ xS	Mackinawite	Condutor Metálico	Paramagnetismo de Pauli	Tetragonal
FeS	Troilite	Condutor Metálico	Antiferromagnético (Temp. de Néel=588K)	Hexagonal
Fe ₇ S ₈	Monoclinic Pyrrhotite (4c)	Condutor Metálico	Ferrimagnético (Temp. de Currie=578K)	Monoclínico
Fe ₃ S ₄	Greigite	Condutor Metálico (dividido)	Ferrimagnético	Cúbico
FeAs _{1,1} S _{0,9}	High Arsenopyrite	-----	-----	Ortorrômbico
FeAsS	Arsenopyrite	Semicondutor	Diamagnético ou Paramagnético	Monoclínico
FeSbs	Gudmundite	Semicondutor	Diamagnético	Monoclínico
FeIn ₂ S ₄	Indite	-----	-----	Cúbico
FeNi ₂ S ₄	Violarite	Condutor Metálico	Paramagnetismo de Pauli	Cúbico
(FeNi) ₉ S ₁₁	Smythite	-----	Ferrimagnético (dividido)	Hexagonal
FeTlS ₂	Ragunite	-----	-----	Ortorrômbico
(Fe,Cu) ₈ (PbCd)S ₈	Shadlumite	-----	-----	Cúbico
K ₃ Fe ₁ S ₁₄	Rasvumite	-----	-----	Ortorrômbico
(Mg,Fe,Mn)S	Niningerite	-----	-----	Cúbico
(Mn,Fe)S	Vion Alabandite	-----	-----	Cúbico
(Ni,Co,Fe)AsS	Gersdorffite-I	-----	-----	Cúbico
(Ni,Co,Fe)AsS	Gersdorffite-II	-----	-----	Cúbico
(Ni,Co,Fe)AsS	Gersdorffite-III	-----	-----	Cúbico
(Ni,Fe)S ₈	Pentlandite	Condutor Metálico	Paramagnetismo de Pauli	Cúbico

(continua)

MINERAIS (continuação)

$TlFe_2S_3$	Picotpaulite	—	—	Ortorrômbico	
$3(Mg,Al)(OH)_2FeCuS_2$	Vallerite	—	—	Hexagonal	
$3Fe(OH)_2FeCuS_2$	Vion Vallerite	—	—	Hexagonal	
$3,34(Mg,Fe)(OH)_2FeS$	Tochilinite	—	—	Monoclínico	
$2(Fe,Ni)S_{1,61}(Mg,Fe)(OH)_2$	Haapalite	—	—	Hexagonal	
$K_3Cu_3(Fe,Ni)_{11}S_{14}$	Djerfischerite	—	—	Cúbico	

5 PROTEÍNAS FERRO-ENXOFRE

Enquanto que o desenvolvimento dos campos da biofísica como das hemes e hemeproteínas pode ser considerado em termos de séculos, o campo de pesquisa sobre as proteínas de ferro-enxofre²⁰⁻⁴⁴ data de vinte anos atrás se for considerada a presença do ferro, um elemento decisivo e não mero conhecimento de alguma proteína que parece pertencer a esta categoria. Uma compreensão das funções biológicas e propriedades moleculares das proteínas de ferro-enxofre tem crescido rapidamente durante a última década. O passo acelerado da pesquisa científica em nossos dias apoiada pela alta tecnologia de laboratórios e comunicações, garante que o tempo desde o início de um campo de pesquisa até seu auge, maturidade e domínio final, isto é, o tempo quando "todo mundo" sabe que existe e que é interessante, está cada vez mais diminuindo até o ponto em que todos estes eventos possam acontecer no período de vida de uma geração de investigadores. A extensa ocorrência das proteínas de ferro-enxofre e suas funções principalmente como portadoras de elétron de incomum baixo potencial nas principais reações que mantêm a vida nas bactérias mais primitivas até o homem, tais como fixação de nitrogênio, fotossíntese ou transporte de elétrons, parece amplamente justificar a consideração do estudo destes sistemas como um campo de pesquisas em sua própria razão.

De várias formas, o ferro aparece na matéria viva. Há um número de espécies de ferro mais ou menos fortemente ligado às proteínas de baixo peso molecular. As proteínas ferro-enxofre representam aproximadamente 1% do ferro total no corpo humano. O nome proteína ferro-enxofre aplica-se às proteínas de ferro nas

quais o enxofre é um ligante do ferro e o ferro não é simultaneamente mantido por um ligante muito mais forte, tal como a profirina, a qual dominaria o ambiente ferro. Como constituintes de organismos anaeróbicos as proteínas ferro-enxofre foram provavelmente elaboradas pela natureza há muito tempo, contudo até metade deste século ainda foram compilados sinais da existência destas proteínas.

O termo "proteínas ferro-enxofre" é usado, principalmente quando o enxofre é um ligante do ferro como nas rubredoxinas, ferredoxinas tipo clostridial, proteínas de ferro de alto potencial nas proteínas das ferredoxinas tipo planta, e pode também ser assumido para as mais complexas ferro-flavo ou molibidênio-ferro-flavoproteínas.

De forma sucinta, pode-se dizer que os fatores principais das ferredoxinas são a presença de um centro ativo contendo ferro e enxofre, seu baixo potencial redox, sua participação em transporte biológico de elétrons. A Tabela 5 mostra alguns tipos de ferredoxinas na vida animal, vegetal e bacteriana e as principais funções das proteínas ferro-enxofre.

Há uma forte pesquisa para detectar a presença dos precursores das moléculas biológicas (açúcares, proteínas e ácidos nucleicos) na matéria extra-terrestre e a presença destes precursores em meteoritos e outros planetas indiretamente provaria sua existência na atmosfera prebiótica da Terra. Existem poucos métodos para se obter o dado evolucionário além da comparação da sequência de uma proteína específica de espécies numerosas. As ferredoxinas são fósseis vivos e conseqüentemente a sequência de estudos das ferredoxinas podem fornecer dados evolucionários dos organismos vivos que podem ter existido há três bilhões de anos atrás.

TABELA 5 - Alguns tipos de ferredoxinas na vida animal, vegetal e bacteriana e principais funções das proteínas ferro-enzimas.

PLANTA	ANIMAL	BACTÉRIA
Microcystis	Glândula supra-renal	Clostridium
Nostoc	(adrenoxina)	Pseudomonas putida
Scenedesimus	Mitochondria coração	Azobacteria Tipo I
Equisetum	(Proteína Fe-S Complexo III)	e Tipo II
Spinacea		

Principais funções das proteínas ferro-enzimas.

- Transporte de elétrons
- Reação oxidação-redução
- Fotorredução
- Fixação de nitrogênio
- Fotossíntese
- Assimilação de carbono
- Redutor de sulfatos
- Monooxigenase (metabolismo de hormônios)
- Metabolismo das células vivas
- Hidroxilação de hidrocarbono
- Hidroxilação de moléculas
- Transferência de elétrons
- Reação luminosa de transporte eletrônico dos cloroplastos das plantas
- Significância funcional vital (presente na maioria dos organismos cujo metabolismo envolve hidrogênio molecular)
- Fatores catalíticos

Um número de cientistas tem clamado que as ferredoxinas podem ser proteínas muito antigas, baseando-se numa série de fatos: (1) a presença e ausência de certos amino ácidos nas ferredoxinas e que provaria que as ferredoxinas são uma das primeiras proteínas a emergir da "sopa primitiva da Terra" há vários bilhões de anos atrás; (2) a biossíntese da ferredoxina é relativamente simples e uma vez que a proteína é sintetizada, o ferro e o enxofre tomam lugar na proteína; (3) o exame da composição de amino ácidos de algumas das ferredoxinas mostra que elas contêm somente quatorze diferentes amino ácidos, nove dos quais são comuns a todos os organismos e estes mesmos nove amino ácidos são idênticos com aqueles que são feitos em experimentos de laboratório que simulam condições sobre a terra primitiva. Além disso, a presença destes amino ácidos foi constatada numa análise dos meteoritos Murchison e Murray e em amostras lunares obtidas nas missões Apolo. Todas estas propriedades sugerem a possibilidade da presença das ferredoxinas em organismos muito primitivos.

É uma tese geral que as estruturas primárias de proteínas homólogas são reflexos das sequências de nucleotídeos de seu material genético. As ferredoxinas são encontradas em todas as espécies de organismos. As sequências de amino ácidos das ferredoxinas de cinco espécies de bactéria anaeróbica são conhecidas e elas mostram um alto grau de homologia. As ferredoxinas provavelmente teriam origem de um comum gens ancestral. As ferredoxinas tipo-planta têm o dobro de comprimento das ferredoxinas tipo-clostridial, porém os dois grupos mostram certas similaridades em suas propriedades e sequências de amino ácidos. Uma comparação quantitativa das sequências de amino ácidos destes dois tí

pos de ferredoxinas indica uma relação evolucionária entre os dois grupos, porém a distância evolucionária pode ser grande. A ferredoxina da bactéria vermelha fotossintética *Chromatium* tem um comprimento intermediário entre as ferredoxinas planta e *Clostridia* porém em sua sequência e função está mais próxima do tipo-*Clostridia* do que das ferredoxinas tipo-planta. A sequência completa de uma ferredoxina de uma bactéria fotossintética verde pode ser desconhecida; entretanto da composição conhecida de amino ácidos e resíduos térmicos destas ferredoxinas pode-se predizer que elas são intermediárias entre os anaeróbicos não-fotossintéticos e o *Chromatium* vermelho. Do estudo comparativo da estrutura primária e função das ferredoxinas das várias espécies, pode-se tentar propor uma classificação²⁵ filogênica¹.

Na Tabela 6 pode-se ver um esboço da origem e evolução da vida sobre a terra com respeito à escala de tempo geológico. De acordo com os evolucionistas supõe-se que a terra foi criada há cerca de cinco bilhões de anos atrás. Inicialmente a atmosfera da terra era anaeróbica, gradualmente a terra esfriou e algum tempo durante os primeiros bilhões de anos a crosta terrestre esfriou suficientemente e um período de evolução química ocorreu. Durante este período de tempo a natureza estava experimentando com diferentes compostos para determinar qual seria usado como comida e para construir blocos de células. Desse processo desenvolveu-se a primeira célula primordial, o precursor primitivo de todas as células presentes na terra de hoje. Os primeiros organismos que desenvolveram-se das células primordiais foram as bactérias anaeróbicas, já que a atmosfera da terra era anaeróbica. Os chemoautotrofos, tais como

TABELA 6 - Escala de tempo geológico e a evolução de formas de vida (Ref. 20).

	TIPO DE ATMOSFERA	TEMPO (anos)	PROTEÍNA DE FERRO NÃO HEME	ERA GEOLOGICA	
EVOLUÇÃO BIOLÓGICA	Presente atmosfera			"Cenozoic"	homem mamífero plantas 1ºs vertebrados terrestres
		1x10 ⁹	adrenodoxina putidaredoxina rubredoxina P.O.rubredoxina	"Proterozic"	1º fósseis multicelulares
	Atmosfera reduzida	2x10 ⁹		"Archezoic"	Algas azul-verde fóssil
		3x10 ⁹	HIPIP Proto-rubredoxinas? Proto-ferrodoxinas?		Microfósseis ? evolução química formação da terra
		4x10 ⁹ 4,8x10 ⁹			

os redutores de sulfato, estão entre os organismos mais velhos , presente na terra. Este raciocínio está baseado no modelo metabólico e na razão S^{32}/S^{34} do enxofre presente na terra. Argumentos são também antecipados os quais favorecem à teoria que a bactéria enxofre verde e vermelha foram as seguintes a se desenvolver e que as espécies clostridiais desenvolveram-se depois da bactéria fotossintética primitiva. Depois disto, é postulado que desenvolve-se a alga azul-verde. A alga azul-verde tem células que são mais primitivas que as das algas mais altas e mais semelhantes às da bactéria. Postula-se que as algas azul-verde vivem simbioticamente com células de plantas e eventualmente desenvolvem-

-se em cloroplastos. Há evidência fóssil que as algas azul-verde existem sobre a terra dois bilhões de anos atrás. Dois importantes compostos bioquímicos resultaram do desenvolvimento do mecanismo fotossintético na alga: oxigênio e carboidrato (dióxido de carbono + água). Os organismos anaeróbicos fazem uso do oxigênio acumulado na atmosfera e utilizam o carboidrato como energia e constroem blocos pelos caminhos bioquímicos bem conhecidos. Os precursores de fungos e animais agora desenvolvem-se e utilizam o oxigênio e carboidrato.

6 CONCLUSÃO

De tudo que foi relatado, pode-se concluir que a combinação ferro-enzofre é de grande importância na natureza , dando origem a proteínas que estão presentes nos animais, plantas, bactérias e envolvidas em importantes funções fisiológicas. A união dos elementos ferro-enzofre em diferentes formas de ligação e coordenação química, de estruturas cristalinas e de estados de oxidação, resulta também numa grande diversidade de outros sistemas, tais como, minerais, metais, semicondutores, isolantes, etc, materiais que constituem a base da própria vida na Terra. Os sulfetos de ferro devem estas interessantes e diversas propriedades à ocorrência de comportamento, tanto localizado como deslocalizado dos elétrons às vezes no mesmo material.

FIGURAS

FIG. 1 - As diversas formas dos sulfetos de ferro.

FIG. 2 - a) Rubredoxina;
b) Ferredoxina;
c) Alkali-dithioferrato.

FIG. 3 - Níveis de energia dos orbitais d do Fe íon livre, em campos cristalinos e participando de orbitais moleculares na ligação química de Ferro-Enxofre. Modelo esquemático de bandas de sólidos.

FIG. 4 - a) Os orbitais c , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} em coordenação tetrahedral;
b) Orbital d_{yz} como exemplo de orbital t_2 em coordenação tetrahedral.

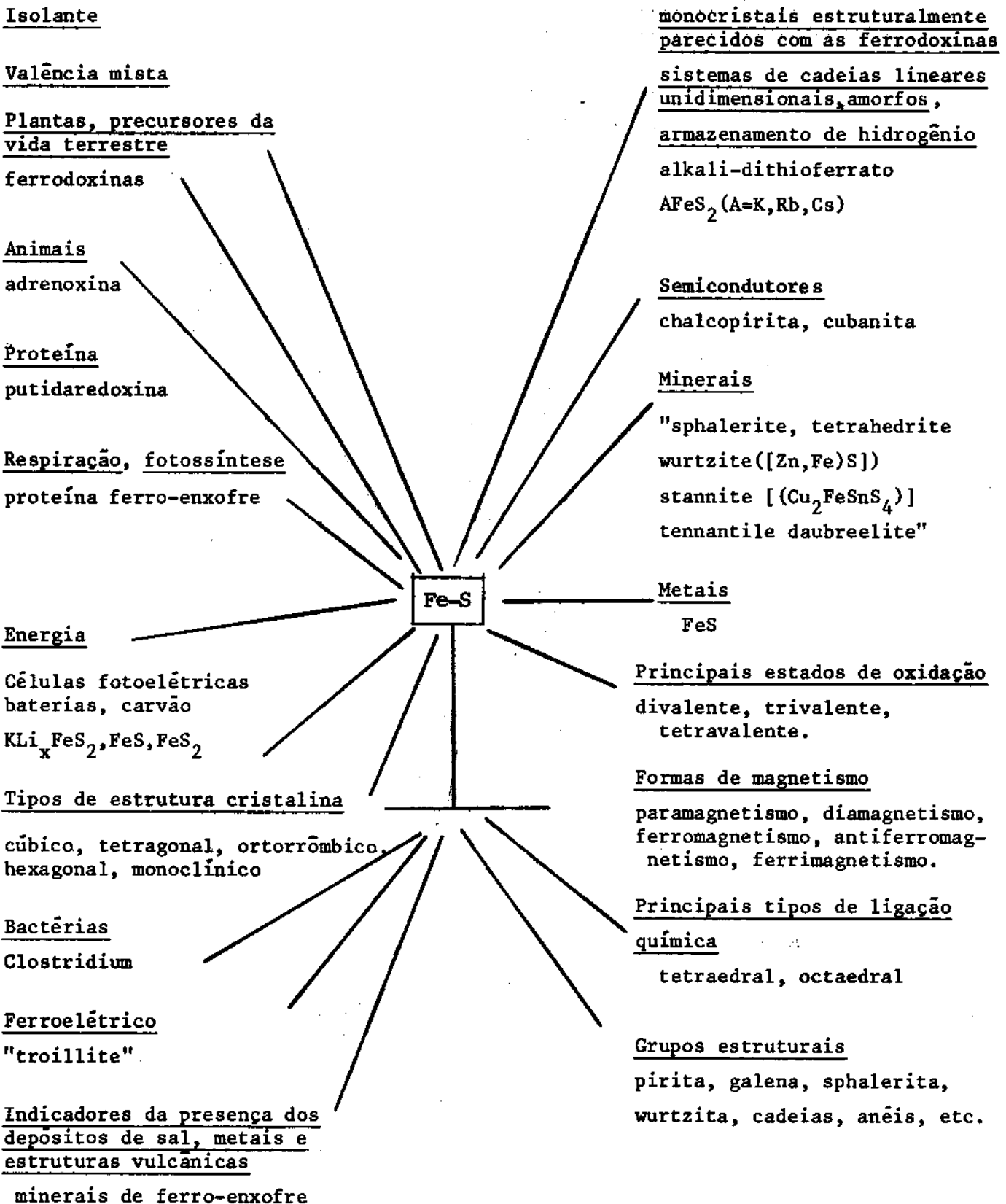
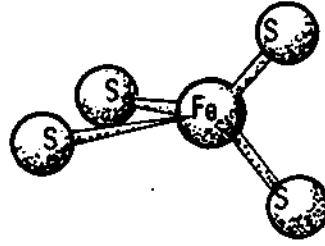
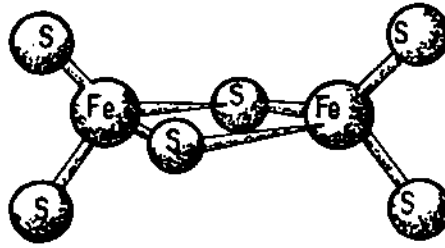
SULFETOS DE FERRO

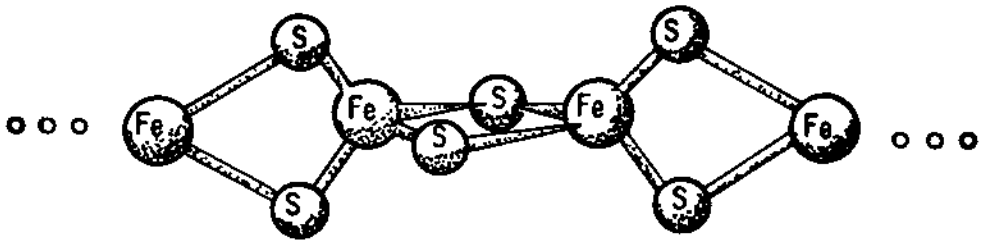
Figura 1 - As diversas formas dos sulfetos de ferro.



(a)



(b)



(c)

FIG. 2

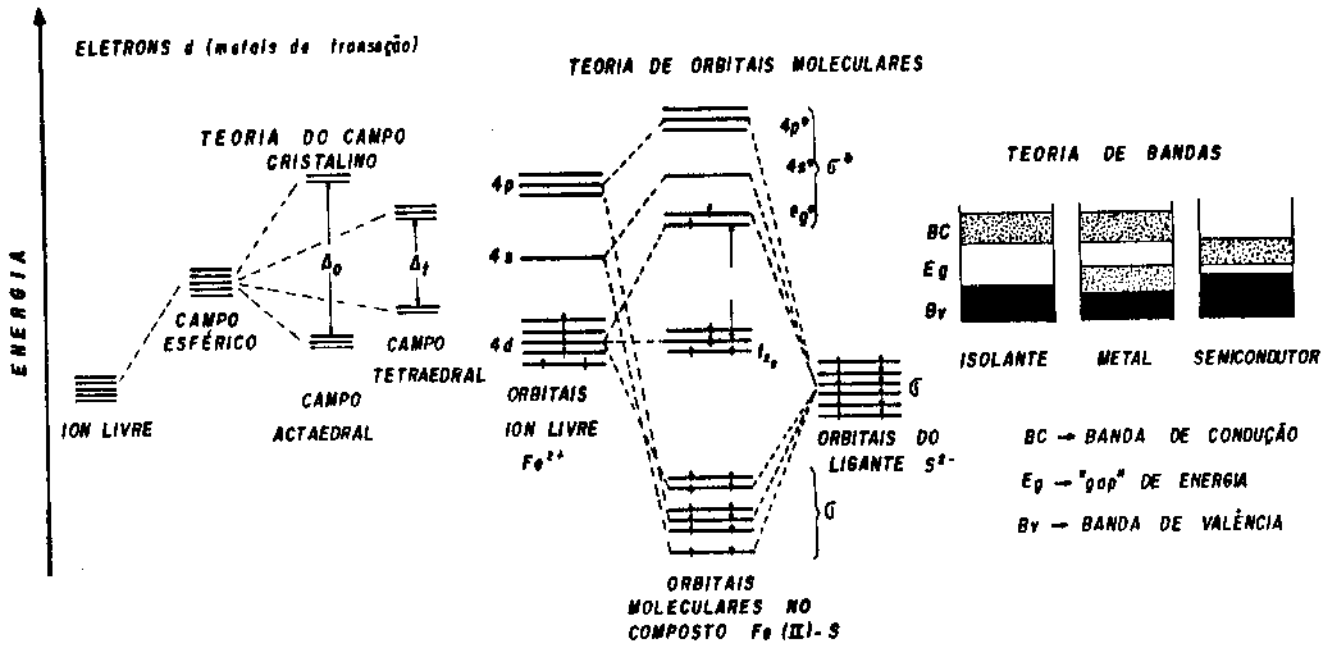
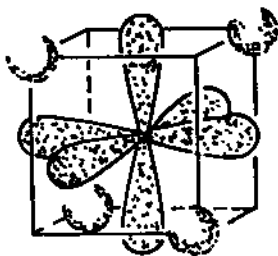
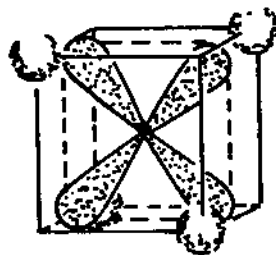


FIG. 3



(a)



(b)

FIG. 4

REFERÊNCIAS

- 1) - T.P. Arsenio e C.A. Taft, Notas de Física, CBPF-NF-024/84.
- 2) - C.A. Taft, D. Raj and J. Danon, Int. Conf. on Mossbauer Spectroscopy, Bendor, France, (1974), [J. Phys. (Paris) , 35, 241 (1974)].
- 3) - C.A. Taft, D. Raj and J. Danon, J. Phys. Chem. Solids , 36, 283 (1975).
- 4) - R.S. de Biasi and C.A. Taft, J. Mat. Sci. 13, 2274(1976).
- 5) - C.A. Taft, J. Phys. (Paris) 38, 15(1977).
- 6) - R.B. Scorzelli, C.A. Taft, J. Danon and V.K. Garg, J. Phys. C11, 1397 (1978).
- 7) - C.A. Taft and M.A. de Paoli, J. Chem. Phys. Lett., 68, 94 (1979).
- 8) - R.S. de Biasi, C.A. Taft and N.C. Furtado, J. Magn. and Mag. Mater. 21, 125(1980).
- 9) - C.A. Taft and M. Braga, Phys. Rev. B21, 5802 (1980).
- 10) - C.A. Taft, S.F. Cunha, N.G. Souza and N.C. Furtado, J.
- 11) - T.P. Arsenio, P.H. Domingues and C.A. Taft, Phys. Status Solidi B105, K31 (1981).
- 12) - T.P. Arsenio, P.H. Domingues, N.C. Furtado, C.A. Taft , Solid State Communications, 38, 205 (1981).
- 13) - T.P. Arsenio, Z. Arguello, P.H. Domingues, N.C. Furtado and C.A. Taft, Phys. Status Solidi 110, K129 (1982).
- 14) - S.K. Lie and C.A. Taft, Chem. Phys. Lett. 89, 463 (1982).
- 15) - D.M. Cooper, D.P.E. Dickson, P.H. Domingues, G.P. Gupta , C.E. Johnson, M.F. Thomas, C.A. Taft and P.J. Walker, J.

Magn. Mag. Mater. 36, 171 (1983).

- 16) - S.K. Lie and C.A. Taft, Phys. Rev. B28, 7308 (1983).
- 17) - A. Mauger, M. Escorne, C.A. Taft, N.C. Furtado, Z.P. Arguello and T.P. Arsenio. Aceito para publicação no Physical Rev. B.
- 18) - Mineral Chemistry of Metal Sulfides, Editors D.J. Vaughan and J.R. Craig, Cambridge University Press (1978).
- 19) - L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, L. Pauling, Cornell University Press, N. York (1960).
- 20) - Iron Sulfur Proteins, Editor W. Lovenberg, vol. I,II,III, Academic Press, N. York and London (1973).
- 21) - D.I. Arnon, Science 149, 1460 (1965); D.I. Arnon (1965). in: "Non-Heme Iron Proteins: Role in Energy Conversion", (A. San Pietro, ed.) Antioch Press, Yellow Springs, Ohio.
- 22) - B.B. Buchanan and D.I. Arnon, Advan. Enzymol. 32, 119, (1970).
- 23) - D.E. Green, in: "Enzymes: Units of Biological Structure and Function", Henry Ford Hospital Int. Symp. (O.H. Gaebler ed.) Academic Press, N. York (1956).
- 24) - F.L. Crane, J.L. Glenn and D.E. Green, Biochim. Biophys. Acta 22, 475 (1956).
- 25) - H. Beinert, G. Palmer, T. Cremona and T.P. Singer. J. Biol. Chem. 240, 475 (1965).
- 26) - H. Beinert and R.H. Sands, Biochem. Biophys. Res. Commun. 3, 41 (1960).
- 27) - H. Beinert, W. Heinen and G. Palmer. Enzyme Models and Enzyme Structure Nº 15, Brookhaven. Symposia in Biology , (1962).
- 28) - D.J.D. Nicholas, P.W. Wilson, W. Heinen, G. Palmer and

- H. Beinert. Nature (London) 196, 433 (1962).
- 29) - L.E. Mortenson. Ann. Rev. Microbiol. 17, 115 (1963).
- 30) - V. Massey, J. Biol. Chem. 229, 763 (1967).
- 31) - W. Lovenberg, B.B. Buchanan and J.C. Rabinowitz, J. Biol. Chem. 238, 3899 (1963).
- 32) - B.B. Buchanan, and J.C. Rabinowitz, J. Bacteriol., 88, 806 (1964).
- 33) - D.W. Cushman, R.L. Tsai, and I.C. Gunsalus. Biochem. Biophys. Res. Commun. 26, 577 (1967).
- 34) - J.C.M. Tsibris, R.L. Tsai, I.C. Gunsalus, W.H. Orme-Johnson, R.E. Hansen and H. Beinert. Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. 59, 959 (1968).
- 35) - H. Beinert and W.H. Orme-Johnson. Ann. N.Y. Acad. Sci. 158, 336 (1969).
- 36) - C.E. Johnson. in: Magnetic Resonance in Biological Systems (A. Ehrizberg, B.G. Malmstron and T. Vangard, eds.) p. 405, Pergamon Press, Oxford (1967).
- 37) - D.P.E. Dickson, C.E. Johnson, R. Cammack, M.C.W. Evans, D.O. Hall and K.K. Ras, J. Biochem. 139, 105 (1974).
- 38) - D.P.E. Dickson, C.E. Johnson, C.L. Thompson, R. Cammack, M.C.W. Evans, D.O. Hall, K.K. Ras and U. Weser, J. Phys. (Paris) 35, C6-343 (1974).
- 39) - D.P. E. Dickson and R. Cammack, J. Biochem. 143, 763 (1974).
- 40) - K. Tagawa and D.I. Arnon. Nature 195, 537 (1962).
- 41) - T.H. Moss, D. Petering and G. Palmer. J. Biol. Chem., 244, 2275 (1969).
- 42) - K.A. Kvenvolden, J.G. Lawless, K. Pering, E. Peterson, J. Flores, C. Ponnampereuma, I.R. Kaplan and C. Moore, Nature 228, 923 (1970).

- 43) - J.G. Lawless, C.E. Johnson and K.A. Kvenvolden, *Sci.Amer.* 226 (b), 38 (1982).
- 44) - D.O. Hall, R. Camack and K.K. Rao. in: *Theory and Experiment in Exobiology*, Vol. 2 (A. Schwartz ed.) p. 67 , Wolters-Noordhof Netherlands (1972), *Pure and Applied Chemistry*, 34, 553 (1973).