

# Aplicação da Microscopia de Força Atômica ao Estudo de Inclusões na Muscovita

**Ana Paula Moura Reis Miceli**  
Bolsista Capacitação Institucional, Física, D. Sc.

**Claudio Luiz Schneider**  
Orientador, Engenheiro de Minas, D. Sc.

**Roberto Salvador Dias Miceli**  
Colaborador, Geólogo, M. Sc.

## Resumo

Neste trabalho, estudamos amostras de mineral muscovita, que contêm inclusões minerais sólidas. Avaliamos características de inclusões, em escala micrométrica, e comparamos com a matriz para diferenciação. Foram utilizadas as técnicas de Microscopia de Força Atômica, Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura, incluindo a Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia. A microscopia de força atômica oferece a possibilidade de caracterizar a micromorfologia de inclusões, permitindo trazer informações relevantes sobre posicionamento, topologia e reconhecimento da matriz. Além disso, permite detalhar o processo de clivagem do plano basal dos cristais de muscovita e visualizar a estrutura interna das inclusões.

## 1. Introdução

Estudos de Mineralogia demandam novos métodos para avaliar as propriedades de minerais e rochas, que permitam fazer análises de características mineralógicas em escalas pequenas, de micrômetros e nanômetros. Análises de superfície constituem uma boa abordagem para coletar informações acerca de propriedades de inúmeros materiais para caracterizar e classificar, a fim de esclarecer questões em ciências e investigar as possibilidades de uso em tecnologia e aplicações industriais (BICKMORE *et al.*, 2001; DE POEL *et al.*, 2014; JUPILLE, 2014; KUWAHARA, 1999; LIU *et al.*, 2005; PANG; BABA-KISHI; PATEL, 2000).

A técnica de microscopia de força atômica (AFM) pode ser aplicada em várias áreas, tanto em pesquisa básica quanto em estudos para o desenvolvimento de novas tecnologias. Consiste em um método experimental para analisar propriedades físicas e químicas de diferentes materiais, em diversos meios, nas escalas nano e micrométrica. Está baseada na ideia de varredura de superfície, por uma sonda composta de ponteira flexível (cantilever), em cuja extremidade há uma agulha que interage com a amostra; a imagem é formada devido a variações no movimento do cantilever, o que permite mapear aspectos da superfície. O método foi proposto por Binnig, Quate e Gerber (1986).

A aplicação dessa técnica em Mineralogia e Processamento Mineral ainda está iniciando e poderá se tornar uma ferramenta útil em estudos morfológicos, de propriedades mecânicas, térmicas e eletromagnéticas, e ainda em investigações de comportamentos minerais, permitindo estabelecer comparações entre escalas de tamanho usuais e pequenas. Surge, assim, a perspectiva de analisar fenômenos não estudados anteriormente, em escalas muito pequenas, e de explicar aspectos acerca da gênese de minerais e preencher as lacunas nas teorias existentes.

Neste trabalho, fazemos uma aplicação de AFM ao estudo de inclusões sólidas, ricas em ferro, encontradas no mineral muscovita incolor. O estudo de inclusões minerais representa um tema importante para o entendimento do processo da gênese do mineral hospedeiro. A muscovita é um filossilicato presente nas rochas metamórficas, magmáticas e sedimentares e também em sedimentos de rochas, e tem clivagem perfeita ao longo do plano basal {001}, o que produz uma superfície atômica plana, geometria essa que favorece a análise.

## **2. Objetivos**

O estudo é realizado com o objetivo de evidenciar aspectos morfológicos, ou seja, de microtopologia, geometria e forma, os quais constituem aspectos físicos de inclusões minerais sólidas, para permitir diferenciá-las da matriz de muscovita. Especificamente, aplicar a Microscopia de Força Atômica e outras técnicas como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS), a fim de caracterizar as amostras, em escala micrométrica.

## **3. Material e Métodos**

As inclusões sólidas nas amostras estudadas têm formatos irregulares, cores escuras, comprimentos da ordem de um milímetro, e estão posicionadas aleatoriamente nos cristais de muscovita. As amostras provêm de Minas Gerais, mas desconhecemos o local exato, foram analisadas por Espectroscopia Micro-Raman para identificações do mineral, por Microscopia Óptica (MO) que serviu para localizar as inclusões e selecionar alvos, e a MEV e a AFM da superfície foram usadas para reconhecimento, caracterização morfológica, estimativa de tamanhos, avaliação da microtopologia e aspectos da geometria. Adicionalmente, a EDS foi feita para análise química semiquantitativa. As dimensões das amostras são de 1,0 cm x 1,0 cm aproximadamente, e dentre as inclusões escolhemos duas como alvos representativos para estudo. Os comprimentos das inclusões foram medidos com o uso do software livre ImageJ para processamento de imagens. As técnicas supracitadas foram aplicadas e os resultados comparados.

No Laboratório de Caracterização Mineralógica, CETEM, foram usados o microscópio óptico Zeiss com câmera Autocam MRc5, em luz refletida, o Microscópio Eletrônico de Varredura FEI QUANTA 400, em alto vácuo, voltagem de aceleração 20 kV, com detector de elétrons por retroespalhamento, e acoplado a este foi também utilizado para EDS o aparelho Bruker-AXS Quantax com XFlash detector por deriva de silício, área ativa de 30 mm<sup>2</sup>. Nesse mesmo laboratório, foi ainda usado o espectroscópio Micro-Raman Horiva abRAM HR, com laser verde, de comprimento de onda de 514 nm. No Laboratório de Caracterização de Superfícies, da COPPE/UFRJ,

as imagens foram feitas nos microscópios de força atômica JPK e WITec, equipados com sondas para o modo de operação contato intermitente e *scanners* de 80  $\mu\text{m}$  x 80  $\mu\text{m}$  de área. As especificações nominais das sondas foram: (i) para o JPK, feitas de Si dopado com Antimônio, montadas em cantilevers com constante de mola de  $k=40$  N/m e frequências de ressonância no intervalo de 340-389 kHz; (ii) para o WITec, feitas de Si, montadas em cantilevers com constante de mola  $k=7,4$  N/m e frequências de ressonância  $f_0=160$  kHz. As varreduras foram realizadas em frequências de oscilação livre dos cantilevers, em intervalos de tempo entre 0,6 e 0,9 s/linha aproximadamente, e a amplitude inicial foi de 0,5 V (JPK) e 1,0 V (WITec); equipamentos operaram em temperatura ambiente de  $T \approx 22^\circ\text{C}$ . As imagens foram obtidas no meio ar e a redução foi realizada com *softwares* de processamento de imagens do JPK e do WITec. Os dados foram adquiridos nos seguintes formatos: imagens de altura - expressam variações na posição vertical da superfície; imagens de contraste de fase - representam variações nos ângulos de fase do movimento de oscilação do cantilever; imagens da amplitude de deflexão - representam correções feitas para preservar a amplitude da oscilação da sonda.

#### 4. Resultados e Discussão

Observamos, na primeira amostra, aproximadamente 60 manchas pretas posicionadas aleatoriamente, na segunda, não há inclusões presentes e a terceira amostra apresenta cerca de 10 manchas. Analisamos suas morfologias e hábitos, os quais indicam que as manchas consistem em inclusões minerais na matriz. As imagens em MO não mostram diferenças morfológicas entre as inclusões nessa escala. O Espectro Micro-Raman identificou a mineralogia da matriz de muscovita, cujos três picos principais são os comprimentos  $258,87\text{ cm}^{-1}$ ,  $404,88\text{ cm}^{-1}$  e  $697,43\text{ cm}^{-1}$ , resultados consistentes com o espectro de referência desse mineral (Downs, 2006), confirmando que a amostra analisada é muscovita.

Na Figura 1, são mostradas imagens da matriz de muscovita e inclusões e seu respectivo EDS. A microscopia óptica e a microscopia eletrônica de varredura destacam a inclusão (1), selecionada para estudo, mostrando também a matriz do mineral. O comprimento medido dessa inclusão é de  $1155,10\ \mu\text{m}$ . Em MEV, observam-se manchas verdes e marrons que também são inclusões sólidas na matriz; em particular, a inclusão (1) de formato alongado aparece branca, fato que é evidência de um peso atômico maior, indicando outro componente presente dentro da matriz. No gráfico de EDS da inclusão, verificamos um pico de intensidade alta de Fe, sugerindo um tipo de mineral rico em ferro, provavelmente na forma de óxido, tal como a hematita ou a magnetita.

Na Figura 2, apresentamos mais uma inclusão selecionada para análise. Sua extensão vertical é de  $1608,5\ \mu\text{m}$  e contém uma mancha vermelha central de extensão de  $529,03\ \mu\text{m}$ . Com base na ideia de que o óxido de ferro é vermelho, quando pulverizado, admitimos que a composição da mancha seja algum composto desse óxido.

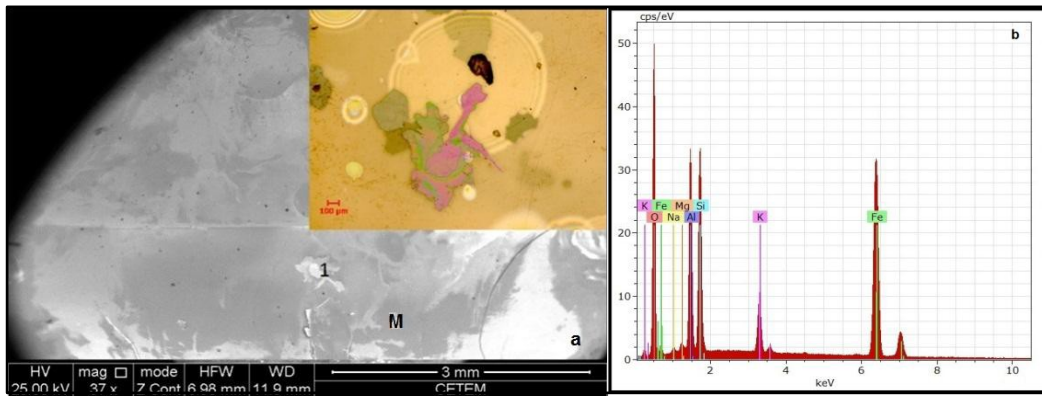


Figura 1. (a) Acima, a microscopia óptica em luz refletida mostra a inclusão (1), e a imagem de fundo em MEV mostra a mesma inclusão (1) e a matriz M; (b) Espectro EDS da inclusão.

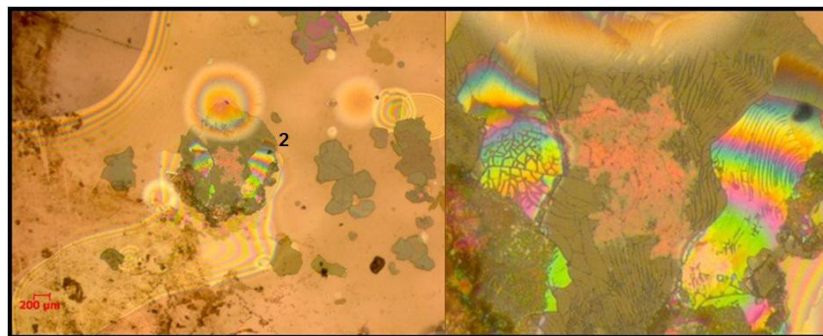


Figura 2. Microscopia óptica da inclusão (2), selecionada para análise. A área vermelha em destaque, à direita, foi analisada em AFM.

As próximas figuras mostram imagens feitas em AFM das inclusões selecionadas para estudo e da matriz. Os dados foram obtidos nos formatos de contraste de fase, microtopografia, amplitude de deflexão e perfis de altura em três dimensões (3D), ou superfícies.

Na Figura 3, a topografia da área de  $9 \mu\text{m}^2$  da inclusão (1) revela existir grande heterogeneidade no perfil de alturas. Uma estrutura central oblíqua se prolonga no campo da imagem, revelando morfologia laminar. Consideramos que o plano basal do cristal muscovita {001} está posicionado paralelamente ao campo observado, e concluímos que essa estrutura oblíqua intercepta o cristal, e se orienta em direção ao lado esquerdo da imagem, formando um ângulo de aproximadamente 21,08 graus. A estrutura produz uma morfologia com aspecto de degrau, e isso indica que o topo da inclusão é uma borda quebrada do mineral da inclusão, região que aparece como a porção mais alta, com altura de 588,6 nanômetros aproximadamente. No gráfico em 3D, a ocorrência de estruturas laminares é observada e aparecem topograficamente mais altas devido à sua inclinação. A imagem de amplitude da deflexão apresenta o mesmo hábito oblíquo e inclinado e ainda observa-se o padrão em formato de degrau, visto na topografia. A variação ou contraste de fase acrescenta informação acerca da presença de descontinuidades da estrutura do mineral. Como na imagem de fase não há variação significativa de cores nas regiões mais claras, é possível admitir não haver grande variação

na composição química do material, e o que se observa pode ser o resultado da influência da variação da topografia, na alteração da fase do movimento da sonda. Ressaltamos que a micromorfologia laminar pode ser comparada ao aspecto da imagem em AFM da hematita, em Johnson *et al.* (1991).

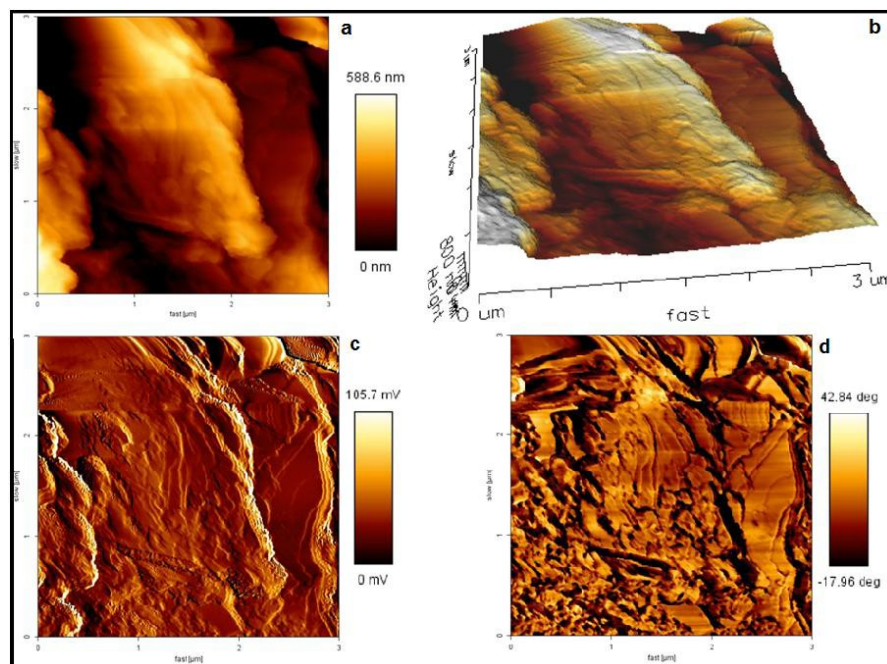


Figura 3. (a) Microtopografia da inclusão (1), (b) Perfil de altura como superfície em 3D, (c) Amplitude de deflexão e (d) Contraste de fase para a inclusão (1), imagens em AFM feitas no microscópio JPK.

A topografia na Figura 4 corresponde a uma área de  $64 \mu\text{m}^2$  dentro da região vermelha central na inclusão (2). Na topografia, reconhecemos três elevações maiores (altura  $\geq 273 \text{ nm}$ ) e uma depressão em formato de “x” dentre estas, indicando que o material apresenta topografia muito irregular. No gráfico em 3D é ainda mais notória a variação de altura no perfil de superfície. A amplitude da deflexão e o contraste de fase, que são mostrados, confirmam as mesmas posições das elevações, identificadas previamente na microtopografia. O início de um desses patamares ocorre como a longa descontinuidade marcada nas imagens pelas setas. A amplitude da deflexão retrata visualizações de áreas mais planas e não apresenta grande variação nos valores de correção. O contraste de fase apresenta um padrão descontínuo, revelando extremidades de planos inclinados; o que confirma que a estrutura laminar foi quebrada nessas posições.

Na Figura 5, foram mostradas, para comparação, imagens da análise de AFM da matriz de muscovita. A microtopografia revela linhas horizontais paralelas suaves, que correspondem à característica morfológica principal e que determinam um padrão homogêneo na matriz. As áreas mais claras que aparecem são originárias de arranhões micrométricos na superfície, portanto não denotam características intrínsecas da matriz. A amplitude de deflexão confirma o padrão de superfície plana, que é a característica mais marcante do hábito do cristal de muscovita. A variação de fase demonstra que a matriz é um mineral contínuo, em escala micrométrica. As linhas indicadas pelas setas nas imagens correspondem a descontinuidades, na matriz, e são evidências do processo de clivagem dos cristais no plano basal da muscovita.

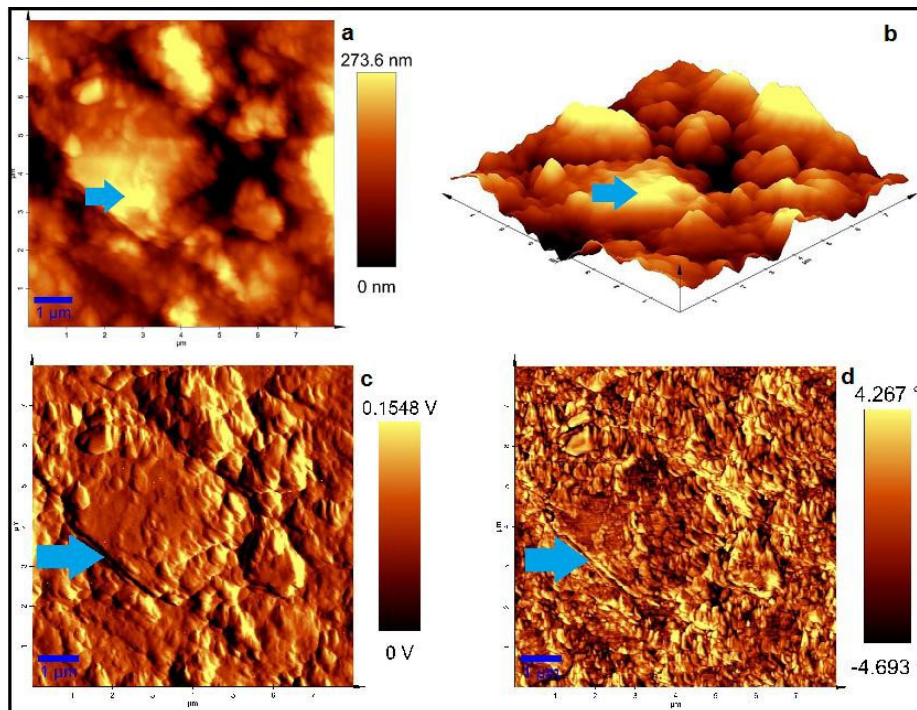


Figura 4. (a) Microtopografia em AFM da área vermelha da inclusão (2), (b) Perfil de altura em 3D, em que as cores amarelas indicam regiões mais altas e a seta indica a altura de 273,6 nm, (c) Amplitude de deflexão, (d) Contraste de fase, imagens em AFM feitas no microscópio WITec. A seta indica a extremidade de uma estrutura laminar da inclusão (2).

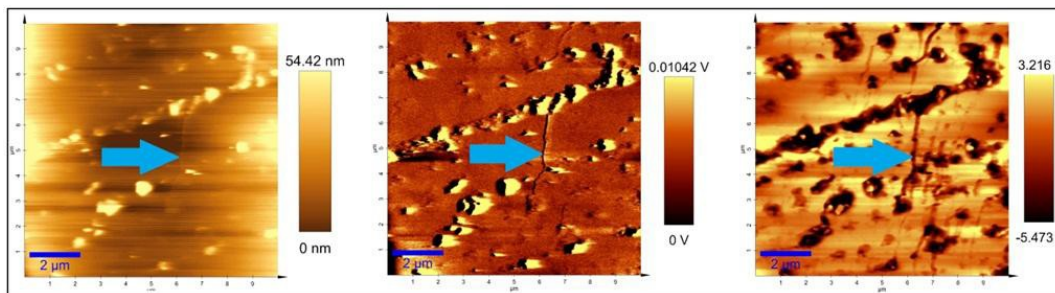


Figura 5. Microtopografia da matriz de muscovita mostra a morfologia plana, à esquerda; amplitude da deflexão mostra fragmentos de arranhão, no centro; contraste de fase enfatiza arranhões como variações na escala de cores, à direita.

A Figura 6 apresenta uma composição de imagens de contraste de fase. O padrão de linhas horizontais da matriz é reconhecido em algumas porções da inclusão (2), que estão circundadas na imagem. De acordo com essa visualização, consideramos que a ocorrência da morfologia aproximadamente plana, observada na microtopografia da inclusão, deve-se à existência de microfragmentos da matriz, posicionados logo acima da inclusão. A imagem em destaque, à esquerda, confirma que as linhas horizontais que caracterizam a matriz de muscovita podem ser observadas na inclusão.

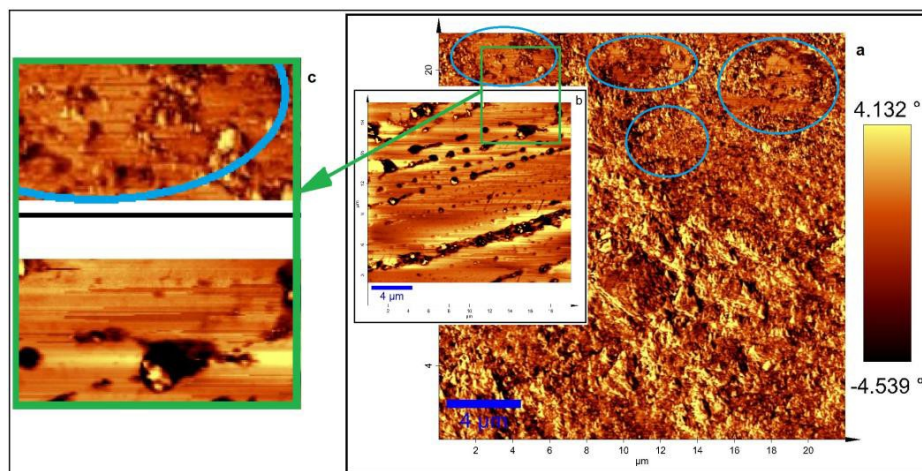


Figura 6. Contrastes de fase em AFM: (a) Região vermelha da inclusão (2); (b) Matriz de muscovita é observada, para ressaltar a similaridade entre algumas partes (circundadas) na região vermelha e o padrão da matriz; (c) abaixo, destaque da matriz e acima, fragmento da matriz encontrado dentro da inclusão.

Outra característica importante que pode auxiliar no estudo de minerais, em escala micrométrica, é a rugosidade (De Oliveira *et al.*, 2012), que é usualmente descrita como irregularidades da superfície espaçadas proximamente. As avaliações mais comuns são a rugosidade média  $R_a$ , definida como a média aritmética dos valores absolutos das alturas do perfil da superfície, e dada pela soma:

$$\text{---} \quad (1)$$

em que  $N$  é o número total de alturas e  $h_i$  corresponde à cada altura considerada, e a rugosidade quadrática  $R_q$ , que é a raiz quadrada da média do quadrado dos desvios, em relação ao perfil médio de uma região da amostra, que é expressa como:

$$\text{---} \quad (2)$$

Os valores de rugosidade foram tabulados para a matriz e para as inclusões (1) e (2).

Tabela 1. Valores de rugosidades média e quadrática.

Região	$R_a$ (nm)	$R_q$ (nm)
Matriz	4,80	10,15
Inclusão (1)	314,90	411,60
Inclusão (2)	56,60	73,08

A Tabela 1 mostra que as rugosidades medidas para as inclusões selecionadas são maiores do que as medidas das rugosidades para a matriz. Ressaltamos que as medidas de rugosidade de minerais distintos podem

apresentar valores muito próximos, portanto esse parâmetro, quando analisado isoladamente, não é fator determinante para se diferenciar dois ou mais minerais, na imagem de AFM.

## 5. Conclusão

A investigação realizada com a aplicação de microscopia de força atômica, em conjunto com a MEV e a MO tornou possível visualizar a morfologia e a geometria das inclusões estudadas, e também seu posicionamento dentro do cristal, em escala micrométrica. Imagens de AFM revelaram que existe um ângulo de inclinação, entre os planos dos minerais, que não foi percebido na MEV ou por outro método de microscopia. Em particular, o processo de clivagem dos cristais de muscovita e as estruturas internas de inclusões sólidas também foram ressaltados. Essa técnica de análise pode contribuir com informação relevante para a compreensão das interações entre um mineral hospedeiro e suas inclusões. Permite ampliar o conhecimento acerca de componentes minerais, além disso, é uma ferramenta eficiente para caracterizar inclusões micrométricas e realizar estudos para aplicações de minerais, e também avaliar o impacto da presença de inclusões, em aplicações tecnológicas desses materiais. Este estudo pode ser feito para outros minerais e auxiliar na análise de métodos de processamento mineral.

## 6. Agradecimentos

Agradeço ao Dr. Claudio Luiz Schneider e à Dra. Marisa Bezerra de Mello Monte pelo apoio, e à Instituição do CETEM pela oportunidade de realizar este trabalho. Sou grata à Dra. Renata Antoun Simão, por disponibilizar para uso os equipamentos do Laboratório de Caracterização de Superfícies, do Departamento de Engenharia Metalúrgica da COPPE/UFRJ. Também agradeço a ajuda dos técnicos do CETEM e da UFRJ. Finalmente, agradeço a Roberto Salvador Dias Miceli, com quem contei para explicar a mineralogia da muscovita e de suas inclusões. Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro da Agência Brasileira CNPq, com a permissão de Deus.

## 7. Referências Bibliográficas

- BICKMORE, B.R.; BOSBACH, D.; HOCELLA JR., M.F.; CHARLET, L.; and RUFÉ, E. In situ atomic force study of hectorite and nontronite dissolution: Implications for phyllosilicate edge surface structures and dissolution mechanism. **American Mineralogist**, v. 86, p.411-423, 2001.
- BINNIG, G.; QUATE, C.F.; and GERBER, CH. Atomic Force Microscope. **Physical Review Letters**, v. 56, no. 9, p. 930-933, 1986.
- DE OLIVEIRA, R.R.L.; ALBUQUERQUE, D.A.C.; CRUZ, T.G.S.; YAMAJI, F.M.; e LEITE, F.L. Measurement of the Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy: Basic Principles and Applications, In: BELLITTO, V. (Ed). **Atomic Force Microscopy – Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale**. 1ª ed. Rijeka, Croatia, p.147-174, 2012.



- DE POEL, W.; PINTEA, S.; DRNEC, J.; CARLA, F.; FELICI, R.; MULDER, P.; ELEMANS, J.A.A.W.; VAN ENCKEVORT, W.J.P.; ROWAN, A.E.; VLIEG, E. Muscovite mica: Flatter than a pancake. **Surface Science**, v. 619, p.19-24, 2014.
- DOWNS, R.T. **The RRUFF Project Database: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals**. Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan, O03-13, 2006. Disponível em: <[http://rruff.info/about/about\\_general.php](http://rruff.info/about/about_general.php)> Acesso em: Dezembro de 2014.
- JOHANSSON, P.A.; EGGLESTON, C.M.; and HOCELLA JR., M.F. Imaging molecular-scale structure and microtopography of hematite with the atomic force microscope. **American Mineralogist**, v. 76, p. 1442-1445, 1991.
- JUPILLE, J. Analysis of Mineral Surfaces by Atomic Force Microscopy. **Reviews in Mineralogy & Geochemistry**, v. 78, p.331-369, 2014.
- KUWAHARA, Y. Muscovite surface structure imaged by fluid contact mode AFM. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 26, p. 198-205, 1999.
- LIU, Z.; LI, Z.; ZHOU, H.; WEI, G.; SONG, Y.; WANG, L., **Micron**. Observation of the mica surface by atomic force microscopy, v. 36, p. 525-531, 2005.
- PANG, G.K.H.; BABA-KISHI, K.Z.; PATEL, A. Topographic and phase-contrast imaging in atomic force microscopy. **Ultramicroscopy**, v. 81, no. 2, p. 35-40, 2000.