

Transformação de vermiculita para biotita, visando melhor refinamento via método de Rietveld para quantificação de fases: estudo de caso com a vermiculita de Santa Luzia – PB

Gabriel Ericson Lima Costa
Estagiário, Geologia, UFRJ

Reiner Neumann
Orientador, Geólogo, D. Sc.

Resumo

A presença de vermiculita e interstratificados em muitos minérios impedem a quantificação de fases por difração de raios X e método de Rietveld. Testou-se aqui um método de destruição de vermiculita e seus interstratificados pela reação com KCl, transformando-a em mica passível de quantificação, usando amostras de vermiculita de Santa Luzia-PB. Foram identificadas por difração de raios X, na amostra original, vermiculita, mica e interstratificados, mas somente mica após a reação. Análises realizadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiram a identificação de potássio, em baixa quantidade, na composição da vermiculita, e elevada nas micas. Após a reação com cloreto de potássio, as imagens geradas por MEV comprovaram a mudança composicional da vermiculita e interstratificados, com aumento considerável de potássio. A quantificação, pelo método de Rietveld, de uma mistura sintética da vermiculita com quartzo, tratada com KCl, mostrou resultados muito próximos ao esperado, validando a técnica.

1. Introdução

A vermiculita é um grupo de filossilicatos hidratados de ferro, magnésio e alumínio do grupo das esmectitas cuja fórmula molecular pode ser expressa por $(Mg, Fe^{2+}, Al)_3[(Si, Al)_4O_{10}][OH]_2 \cdot 4H_2O$ (Back & Mandarino, 2008). Assim como as micas, possui clivagem basal perfeita, o que lhe confere a capacidade de dividir-se em lâminas. Sua estrutura compreende arranjos de uma folha octaédrica entre duas folhas tetraédricas, empilhados por cátions interlamelares (particularmente Mg, mas também Na, K e Ca) hidrolisados (Ugarte et al. 2005; Meunier, 2005).

Quando submetidas a temperaturas superiores à 900°C, as camadas de água expandem-se ao evaporar, aumentando o volume da vermiculita em até 30 vezes. A essa vermiculita modificada dá-se o nome de vermiculita expandida e, nesta forma, suas propriedades físicas proporcionam seu uso em diversas áreas, como: na construção civil, como isolante térmico e acústico, devido à baixa condutividade térmica e pequena propagação sonora; na horticultura pode ser usada na areação do solo, retendo umidade e estimulando a absorção de nutrientes pelas raízes das plantas; utilização em embalagens industriais pela baixa elasticidade, baixa densidade e elevada capacidade de absorção e adsorção.

A excelente capacidade de troca catiônica é uma importante característica da vermiculita. Este comportamento pode ser explicado devido à presença de íons positivos como Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ nos sítios interlamelares. As

ligações desses íons, presentes no espaço entre as camadas de tetraedro-octaedro-tetraedro, são relativamente fracas, permitindo sua remoção e substituição estequiométrica sem alteração da estrutura de tais camadas.

Um grande problema para análise de vermiculita por difração de raios X é o fato de comumente ocorrer como interestratificado com outros minerais como talco, hidrobiotita, outras esmectitas, illita, clorita, biotita e flogopita. A hidrobiotita não é reconhecida como mineral pela IMA (*International Mineralogical Association*, Back & Mandarino, 2008), e portanto não há arquivos com informações estruturais disponíveis, nem no ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), nem em outros bancos de dados de estruturas de cristais. A vermiculita, por sua vez, possui elevados níveis de desordem do retículo cristalino, e bons arquivos de estruturas são escassos. As várias possibilidades de interestratificação, regular ou não, de vermiculita com outras fases, e a impossibilidade de se adotar um modelo cristalográfico adequado, impossibilitam a quantificação de fases cristalinas baseada em difração de raios X e método de refinamento de espectro multifásico total (método de Rietveld - Rietveld, 1969; Bish & Post, 1993) em amostras contendo vermiculita.

Visando contornar esta grave limitação, foi realizado um experimento, em amostras de vermiculita da mina do Sítio Serrote Branco, localizada no município de Santa Luzia – PB, transformando-a numa mica susceptível de refinamento e quantificação, através de reação com solução de cloreto de potássio (Sanchez & Gunter, 2006).

Este trabalho foi realizado num período de quatro meses, de março a junho de 2009.

2. Materiais e Métodos

2.1. Difractometria de Raios X (DRX)

As amostras de vermiculita bruta passaram por uma fase inicial de moagem em moinho *Pulverisette* com bolas de carbeto de tungstênio, reduzindo a granulometria a um tamanho máximo de 74 μm . Alíquotas representativas de 4 g de amostra foram moídas usando-se o *McCrone Micronizing Mill* por 10 minutos, em 10 mL de água destilada. O produto desta operação foi colocado em uma placa de Petri e seco em estufa a 70°C durante 24 h.

Com a amostra seca, foi realizada sua preparação para a análise por difração de raios X (DRX), em equipamento *Bruker-AXS D4 Endeavor*, radiação de cobalto $\text{K}\alpha$, pelo método do pó. Cerca de um grama da amostra foi colocado em um porta-amostra de aço, e comprimido com o fundo rosqueado contra uma placa de vidro.

Após a aquisição do espectro de difração, a mesma amostra foi colocada em um becher, e misturada a 100 mL de KCl 1M durante 24 horas, quando foi filtrada em papel-filtro com porosidade de 14 μm . Durante o processo de filtração, a amostra foi lavada com água destilada para eliminar o excesso de KCl, seca em estufa a 70°C durante 24 horas, e dela obtido novo espectro de DRX, procedendo-se da mesma maneira descrita anteriormente.

Por fim, foi gerada uma mistura sintética com aproximadamente 1:1 da vermiculita moída com quartzo. Esta mistura foi moída e adicionada à solução de KCl, como descrito acima, para verificar a viabilidade da quantificação pelo método de Rietveld.

O método de Rietveld tem por objetivo o refinamento de parâmetros de rede cristalina de fases, com a quantificação dessas fases geradas como subproduto, utilizando-se de espectros totais de difração de raios X, gerados em análises pelo método do pó (Bravo & Neumann, 2008).

2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico utilizado foi um *FEI Quanta 400*, para o qual foram preparadas seções polidas de três amostras diferentes: a vermiculita bruta, a vermiculita moída e homogeneizada sem adição de cloreto de potássio, e a vermiculita moída e homogeneizada após reação com cloreto de potássio. Foram geradas imagens de elétrons retroespalhados, com níveis de cinza proporcionais ao peso atômico médio em cada pixel da imagem, e *dot-maps*, mapas de presença e intensidade de sinal, para potássio. No caso da vermiculita bruta, foi realizada também uma leitura em linha (*linescan*), que forneceu uma relação mais clara de abundância do elemento num corte da imagem.

3. Resultados

3.1. Difractometria de Raios X (DRX)

O espectro de DRX da amostra de vermiculita comprovou a existência, além da própria vermiculita, de mica (biotita) e de interstratificado, na Figura 1 identificado como hidrobiotita, mas que na verdade já é uma mistura, pela presença de mais de um pico na região próxima a 12 Å.

Com a adição da solução de cloreto de potássio, ocorreu uma troca catiônica, e o potássio da solução substituiu os demais cátions das camadas interlamelares tanto da vermiculita quanto dos interstratificados. Desta forma, adotou uma disposição cristalográfica similar à de uma mica, como a biotita da interpretação na Figura. A consequência da entrada de potássio na estrutura da vermiculita e dos interstratificados é representada também na Figura 1, onde se podem notar apenas os picos de biotita.

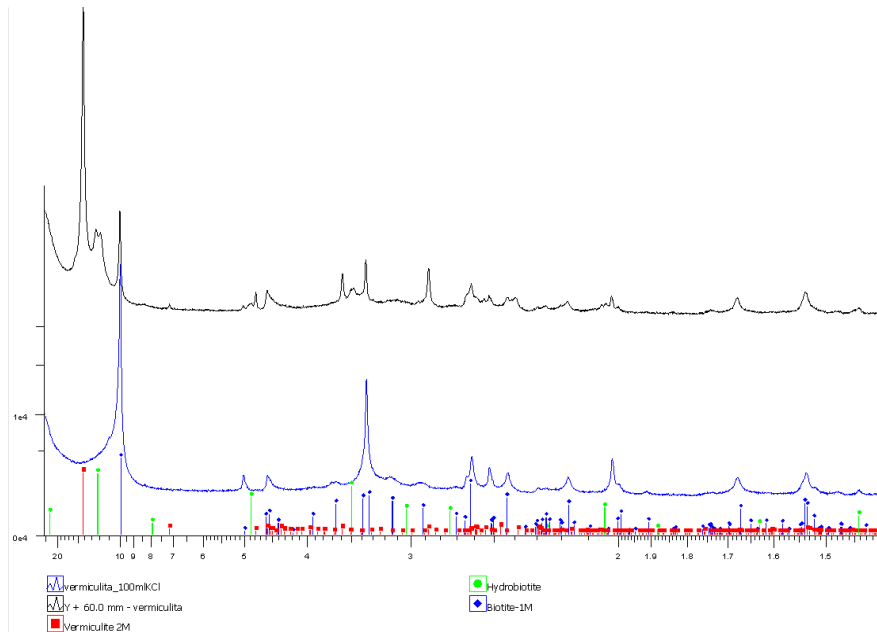


Figura 1. Espectro gerado por DRX de vermiculita sem adição de KCl (preto) e com adição de KCl (azul).

3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

3.2.1. Vermiculita bruta

A imagem gerada pelo microscópio eletrônico pode ser observada na Figura 3, identificando-se os filossilicatos com sua característica clivagem basal, além de raras partículas mais claras de magnetita ou cromita.

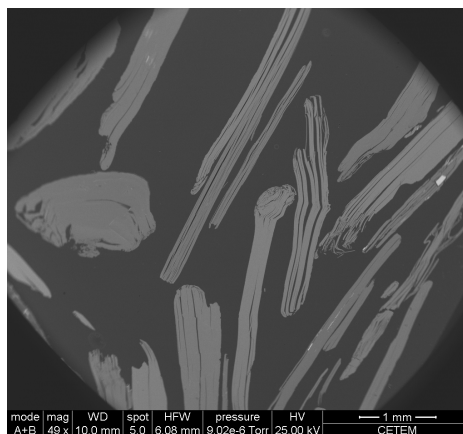


Figura 3. Imagem de elétrons retroespalhados gerada por MEV da vermiculita bruta.

Na imagem com contagem linear de potássio (linescan) da Figura 4, observou-se a coexistência de fases com K proporcionalmente mais elevado, associadas à mica, com outras com concentração muito menor (interestratificados), até praticamente ausente (vermiculita). O nível de cinza ligeiramente mais claro, portanto, pode ser correlacionado à presença de K, proporcionalmente de elevado número atômico.

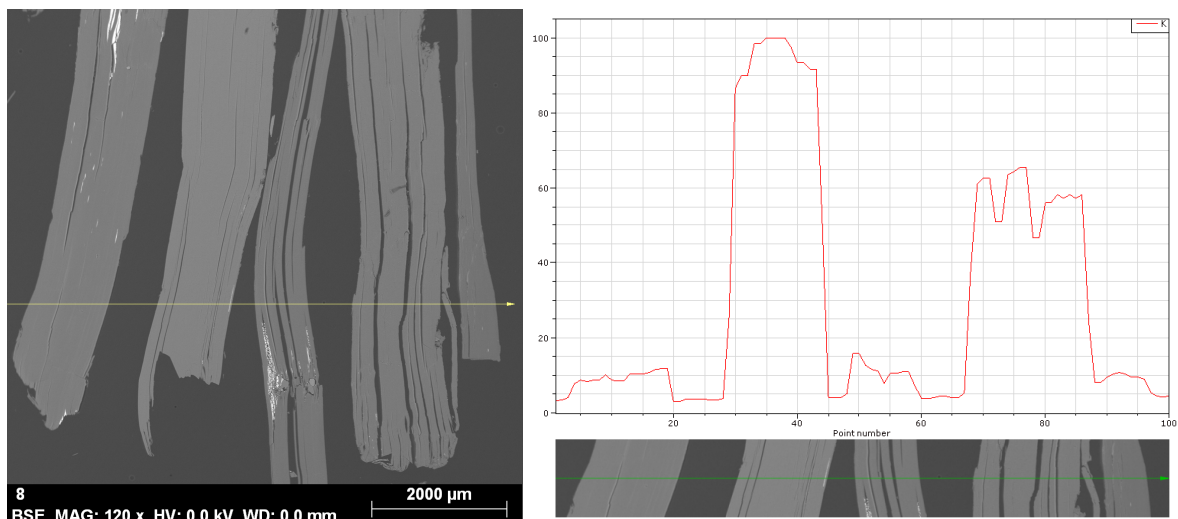


Figura 4. Imagem gerada por MEV e *linescan* para K da amostra de vermiculita bruta.

3.2.2. Vermiculita moída e homogeneizada sem adição de cloreto de potássio

As imagens obtidas neste caso permitiram a identificação das diferentes fases mineralógicas por meio de uma leitura da quantidade de potássio (representado por pontos vermelhos). Os grãos com maior quantidade de pontos vermelhos, ou seja, com maior quantidade de potássio, correspondem à mica, e os com menor quantidade, à vermiculita e eventuais interestratificados (Figura 5).

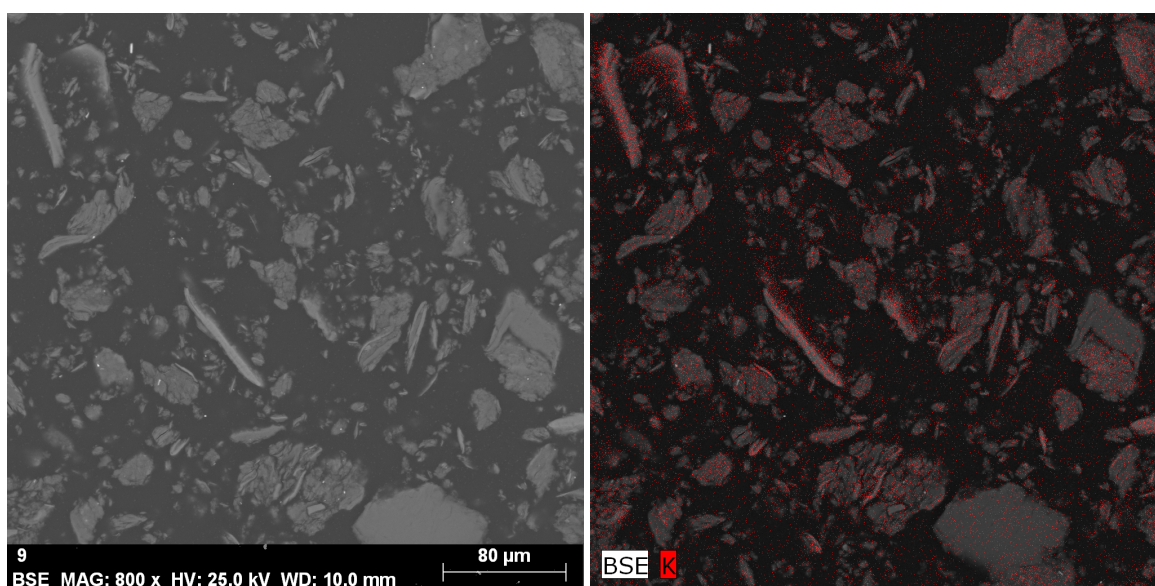


Figura 5. Imagens geradas por MEV, da vermiculita moída e homogeneizada sem adição de KCl (esquerda), permitindo-se distinguir as fases de vermiculita das de mica pela concentração de pontos vermelhos (direita).

3.2.3. Vermiculita moída e homogeneizada com adição de cloreto de potássio

As imagens geradas após a adição de cloreto de potássio (Figura 6) revelaram uma elevada concentração de potássio em praticamente todos os grãos, corroborando a idéia da substituição catiônica da vermiculita e sua mudança composicional (alterando-se para mica).

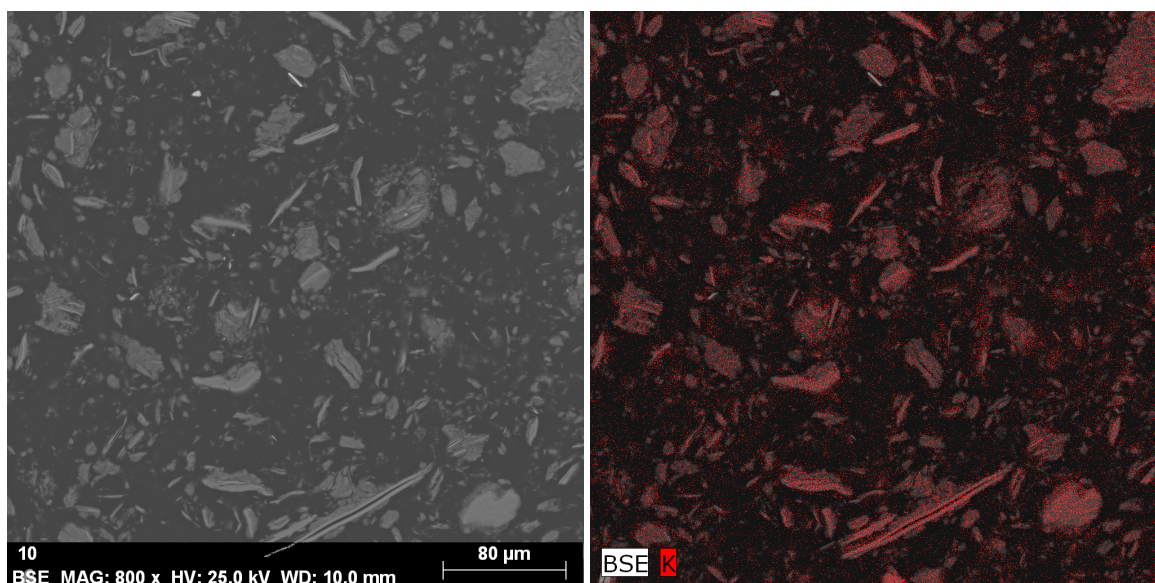


Figura 6. Imagens geradas por MEV, da vermiculita moída e homogeneizada com adição de KCl, evidenciando a presença massiva de biotita, representada pelos grãos com grande concentração de pontos vermelhos (direita).

3.3. Método de Rietveld

A mistura sintética de aproximadamente 1:1 de vermiculita moída com quartzo, após processamento com KCl, mostrou um bom resultado para análise pelo método de Rietveld (Figura 7). A superposição dos espectros medido (azul) e calculado (vermelho) é muito boa, e a curva residual (cinza) mostra esta discrepância reduzida. A figura de mérito do refinamento, Rwp (resíduo ponderado) é da ordem de 7,7, que pode se considerado muito bom para uma assembléia mineralógica contendo filossilicato. A quantificação de quartzo (52,08%) e biotita (47,92%), com um erro relativo de pouco mais de 4%, confirma a viabilidade do tratamento para posterior aplicação do método de Rietveld na quantificação de fases.

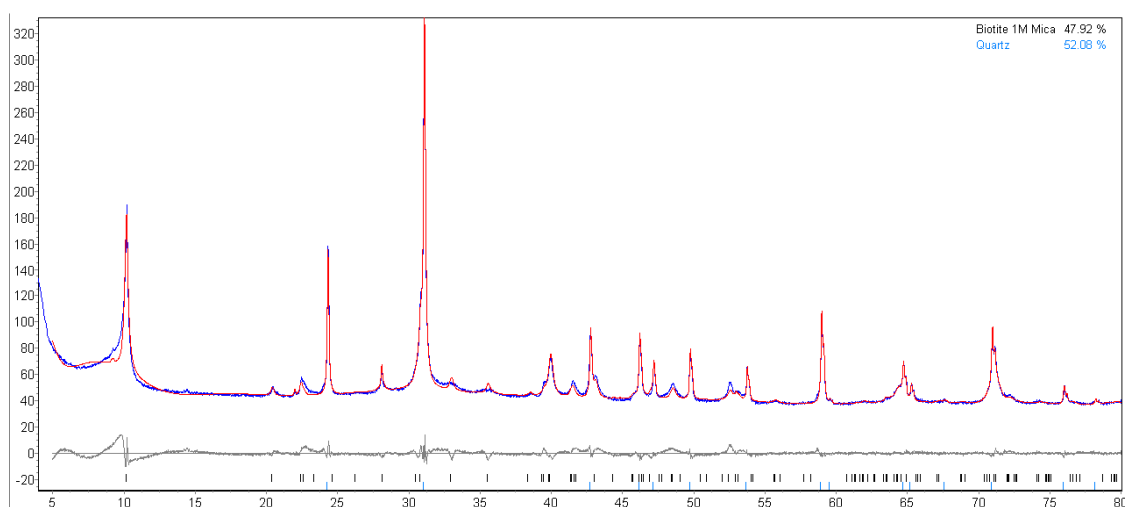


Figura 7. Espectro gerado pela análise através do método de Rietveld.

4. Conclusões

Os resultados obtidos com este trabalho permitem concluir que, devido à elevada capacidade de troca catiônica da vermiculita, é possível sua modificação composicional com adição de potássio à sua estrutura, fazendo com que suas distâncias interplanares se aproximem das distâncias existentes nas micas (neste caso, biotita). Com essa alteração torna-se possível a análise quantitativa pelo método de Rietveld, que antes era impedida devido à presença de vermiculita e interestratificados.

5. Agradecimentos

Ao CETEM pela oportunidade de estágio. Ao meu orientador, Reiner Neumann, pelo incentivo e orientação. A minha família pelo apoio e educação. E aos amigos que ajudaram em diferentes áreas deste trabalho.

6. Referências bibliográficas

BACK, M.E.; MANDARINO, J.A. **Fleischer's Glossary of Mineral Species 2008**. 10.ed. Tucson, AZ, USA: The Mineralogical Record Inc., 2008. 345p.

BISH, D.L.; POST, J.E. Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method. **American Mineralogist**, v.78, p.932-940, 1993.

BRAVO, L.; NEUMANN, R. Quantificação de Fases Minerais e de Amorfos por Difração de Raios X, Método de Refinamento de Espectro Multifásico Total (Método de Rietveld). XV Jornada de Iniciação Científica, CETEM, Rio de Janeiro, 2007.

MATTHEW, S.S; GUNTER, M.E. Quantification of amphibole content in expanded vermiculite products from Libby, Montana U.S.A. using powder X-ray diffraction. **American Mineralogist**, v.91, p.1448-1451, 2006.

UGARTE, J.F.O. et. al. Vermiculita. In: LUZ, A.B.; Lins, F.F. (Eds). Rochas & Minerais Industriais Uso e Especificações. 1 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral, 2005, p.677-698.