

NOVA METODOLOGIA PARA DISTINÇÃO ENTRE OPALAS-C E CRISTOBALITA

Roberto Salvador Dias Miceli
Bolsista Capacitação Institucional, Geologia, UFRJ

Jurgen Schnellhath
Orientador, Geólogo, D. Sc.

Resumo

A análise termogravimétrica (DTA/DTG) é proposta como um novo método para diferenciar, inequivocamente, opalas-C azuis de cristobalita. A utilização dessa técnica com essa finalidade é inédita, e a sua vantagem em relação às outras técnicas usadas com o mesmo fim é a exclusão de resultados ambíguos. Nesse trabalho as amostras de um material azul, supostamente exemplares de opala, foram estudadas através de caracterização gemológica, espectroscopia RAMAN, difração de raios-X e termogravimetria (DTA/DTG).

Introdução

A sílica (SiO_2) é um mineral formador de rocha, mais abundante em rochas crustais. Esta substância é amplamente utilizada pelo homem desde a Pré-História, seja como utensílio de caça e defesa, ou como objetos de adorno. A sílica hidratada ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) é designada como opala e é classificada quanto ao seu grau de cristalinidade, sendo que podem variar de amorfas a mais cristalinas (opalas - CT e - C, onde C é referente a cristobalita e T a tridimita). A densidade da opala é baixa, variando de 1,98 a 2,20, sendo mais comuns em torno de 2,10. Opalas de fogo (opala-CT) geralmente apresentam densidades mais baixas (~2,00). O índice de refração das opalas situa-se em torno de 1,450, sendo esta uma substância monorrefringente e que apresenta comportamento isotrópico em polarizadores cruzados. Segundo Flörke (1991) o opala-C é a mais cristalina e possui alto percentual de cristobalita, e discreta quantidade de tridimita, em meio a uma matriz amorfa. Ainda de acordo com o referido autor, a opala-CT tem menor cristalinidade, ou seja, uma quantidade inferior de cristobalita e tridimita, com percentuais semelhantes entre si, intercrescidos na matriz amorfa.

A cristobalita é uma das formas cristalinas da sílica e o polimorfo de alta temperatura e baixa densidade, geralmente associado a rochas vulcânicas (Elzea *et al.*, 1994). Seu campo de estabilidade ocorre a partir de 1470° C e permanece até aproximadamente 1728° C, quando o SiO_2 se funde para formar o vidro de sílica (Webster, 1983). Esse mineral pode existir de duas formas: a α -cristobalita e a β -cristobalita, as quais ocorrem segundo condições termodinâmicas específicas, e que são também chamadas de cristobalita de baixa e de alta temperatura, respectivamente. Contudo, ainda que em condição instável, a α -cristobalita pode existir desde a temperatura ambiente até aproximadamente 230° C, e a β -cristobalita até 267° C (Rykart, 1995). A Figura 1 ilustra as condições termodinâmicas para a formação da cristobalita. Através de um evento de transição de fase cristalina ao redor de 260° C, a fase de baixa temperatura, de geometria tetragonal, se converte para a

de alta temperatura, que é cúbica (Hatch e Ghose, 1991), num fenômeno chamado de polimorfismo de deslocamento.



Figura 1 – Temperaturas de formação e de estabilidade da cristobalita. Em destaque a postulação da existência, metaestável, da α -cristobalita à temperatura ambiente. (Adaptado de Rykart, 1995)

1. Objetivos

O presente trabalho visa demonstrar que a análise termogravimétrica (DTA/DTG) pode ser empregada como um novo método para distinguir opalas-C de cristobalita, sem resultados duvidosos, em substituição às demais técnicas sugeridas pela literatura.

Material e Métodos

As amostras estudadas são provenientes do Rio Grande do Sul, especificamente do município do Salto do Jacuí, e lá são identificadas como opalas azuis. O acesso a este município é feito partindo-se de Porto Alegre via BR 290, até Eldorado do Sul, e depois para Rio Pardo pela RS 403/410, e finalmente seguindo pela RS 400/481 em direção aos municípios de Candelária e Estrela Velha, sendo o percurso total de aproximadamente 300 km. A área fonte dessas amostras está inserida na província vulcânica da Bacia do Paraná naquele estado. O material azul estudado (Figura 2) foi coletado para pesquisas pela equipe do LAPEGE - Laboratório de Pesquisas Gemológicas do Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCTI durante uma excursão de campo à área de Salto de Jacuí.



Figura 2 – As amostras estudadas consistem em fragmentos de geodos, localmente identificadas como opala azul.

No LAPEGE foram utilizados: um polariscópio Schneider PK-1, uma balança de precisão Mettler Toledo CB203 com kit para determinação do peso específico e um refratômetro Schneider RF2 com leitura de índices de refração entre 1,30 e 1,81, filtro polarizador e filtro monocromático. Além disso, foi usado também um microscópio horizontal de imersão Schneider DE4 2000C, e medidor de dispersão térmica “Presidium Duotester”. No Laboratório de Caracterização de Minérios do CETEM utilizou-se um microespectômetro dispersivo Raman, fabricado pela Horiba Jobin Yvon, modelo Labram HR com detector CCD, laser de 514,5 nm, grade de difração de 1800 linhas/mm, abertura focal de 200 micrômetros, objetiva de 80x, com acumulação de 5 segundos de exposição, sendo a região analisada de 100 a 3800 cm^{-1} ; termogravímetro DSC 2920 Differential Scanning Calorimeter da marca TA Instruments; e um difratômetro de raios-X Bruker-AXS D5005 equipado com espelho de Goebel para feixe paralelo de raios-X, nas seguintes condições de operação: radiação $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 1,78901 \text{ \AA}$) com aceleração de 35kV, passo de $0,01^\circ 2\theta$ e corrente de 40 mA, com estabilizador de temperatura acoplado.

2. Resultados e Discussão

Ao polariscópio o material apresentou dupla refração anômala e medida do índice de refração revelou um valor de aproximadamente (1,473). A medição do peso específico (densidade) resultou em valores de até 2,25. Tanto o valor do índice de refração, quando da densidade são os maiores já registrados para esse tipo de material de origem brasileira, analisado no LAPEGE. Em decorrência dessas anomalias nos resultados, acima dos usualmente citados nas tabelas internacionais de gemologia para opalas, iniciaram-se indagações quanto a real natureza deste material. Em Schnellrath (2008) foram feitas medidas em um material semelhante, e de mesma origem, ao estudado neste trabalho, cujos resultados estão ilustrados na Figura 3. Neste gráfico, que relaciona índice de refração com o valor da densidade, é possível perceber que os dois diferentes tipos de opala identificados, -C e -CT, se agrupam em campos distintos, e que o outro material azul analisado, embora com comportamento dentro da curva, apresenta valores bem mais elevados que as opalas. Naquele trabalho os pesquisadores ainda não tinham certeza quanto a real classificação do material, mas levantaram a hipótese de se tratar de uma cristobalita.

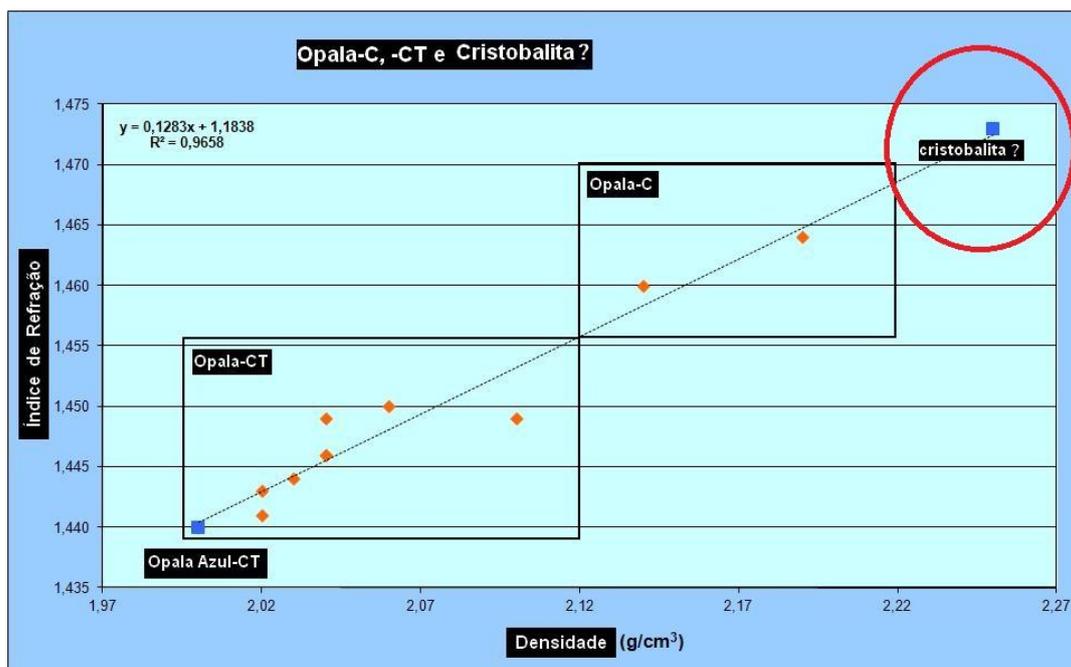


Figura 3 – Gráfico que relaciona índice de refração com a medida da densidade de opalas-C, -CT e cristobalita?" (modificado de Schnellrath, 2008). Em destaque a hipótese de ser uma cristobalita.

A fim de verificar o grau de cristalinidade do material, foi realizada uma análise por difração de raios-X, resultando em um difratograma característico de cristobalita. Os parâmetros de célula foram calculados no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da UFRJ, sob a supervisão do Dr. Hélio Salim de Amorim. Através do método de Rietveld e emprego do software Fullprof, foram produzidos valores que também identificam o material como cristobalita (Tabela A).

Tabela A – comparação dos parâmetros de célula do material estudado e de uma cristobalita pura.

	a (Å)	c(Å)
Opalas azuis (RS)	4.971(1)	6.931
Valores de referência	4.9717	6.9223

A conversão de α - para β -cristobalita por aquecimento só ocorre se o material inicial já for uma α -cristobalita (Elzea et al., 1994). Neste sentido, o estudo da evolução estrutural do material azul com a temperatura foi implementado. O gráfico da figura 4 apresenta os resultados da aquisição do espectro de raios-X durante o aquecimento lento do material, a partir da temperatura ambiente até 300° C. A análise foi realizada elevando a temperatura da amostra até valores discretos, que eram mantidos por estabilizadores de temperatura, para que a medida do espaçamento interplanar (d101) pudesse ser registrada. É possível ver o aumento progressivo da distância interplanar da reflexão 101 da amostra, até o momento em que ocorre uma abrupta variação em torno da temperatura de 250° C, o que indica uma transição cristalográfica. Esse comportamento é característico da

cristobalita, quando esta atinge a temperatura da transição α para β cristobalita, reportadas na literatura entre 200° C e 275° C.

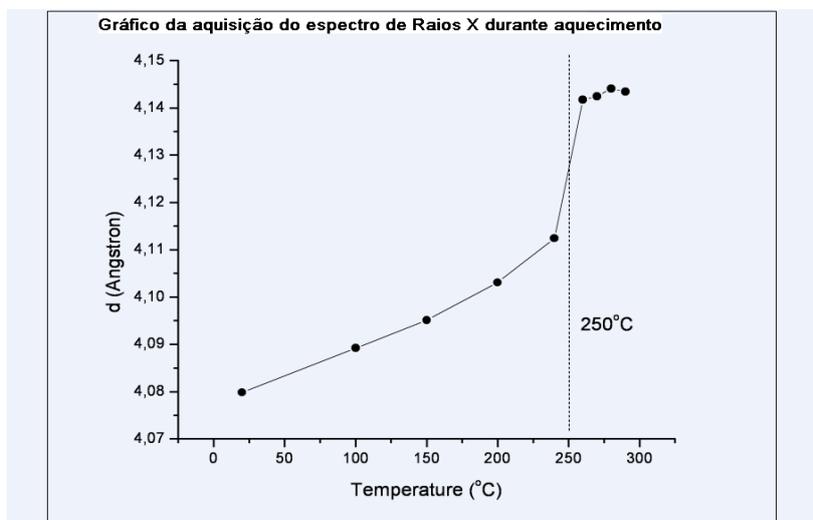


Figura 4 – A transição de α -cristobalita para β -cristobalita está evidente em torno da temperatura de 250° C.

Os estudos termogravimétricos (DTA/DTG) foram feitos no Laboratório de Caracterização Tecnológica do CETEM. Observando o gráfico resultante da análise DTA/DTG (Figura 5) é possível perceber que existem duas descontinuidades evidentes. A interpretação desses comportamentos é a que segue: a 39° C há a perda de água contida nos interstícios do material, visto que este é um agregado, num processo semelhante à desidratação; e a 266° C ocorre justamente a transição cristalográfica anteriormente apontada na figura 4 durante o aquecimento lento. Vale ressaltar que em nenhum DTA/DTG anteriormente feito em opalas-CT ou -C no LAPEGE havia sido observada esta transição. Levando-se em consideração que ocorreu uma transição de α - para β -cristobalita e os dados anteriormente coletados de densidade, índice de refração e parâmetros de cela, a classificação das amostras como opala, como vem sendo praticado pelo comércio, tornou-se insustentável. Opalas-CT e -C, quando aquecidas, não transformam para β -cristobalita, sendo o resultado de seu aquecimento a altas temperaturas sempre uma α -cristobalita (Elzea et al., 1994 e Smith, 1998). β -cristobalita somente pode ser produzido através do aquecimento de α -cristobalita. O inequívoco resultado obtido no DTA/DTG, que comprova a existência da transição α - β cristobalita, indica que essa técnica é uma nova metodologia para se distinguir, com segurança, opalas-C de cristobalita, sem a necessidade de análise por outras técnicas para validar o resultado, visto que pressupõe um fenômeno específico e exclusivo da cristobalita.

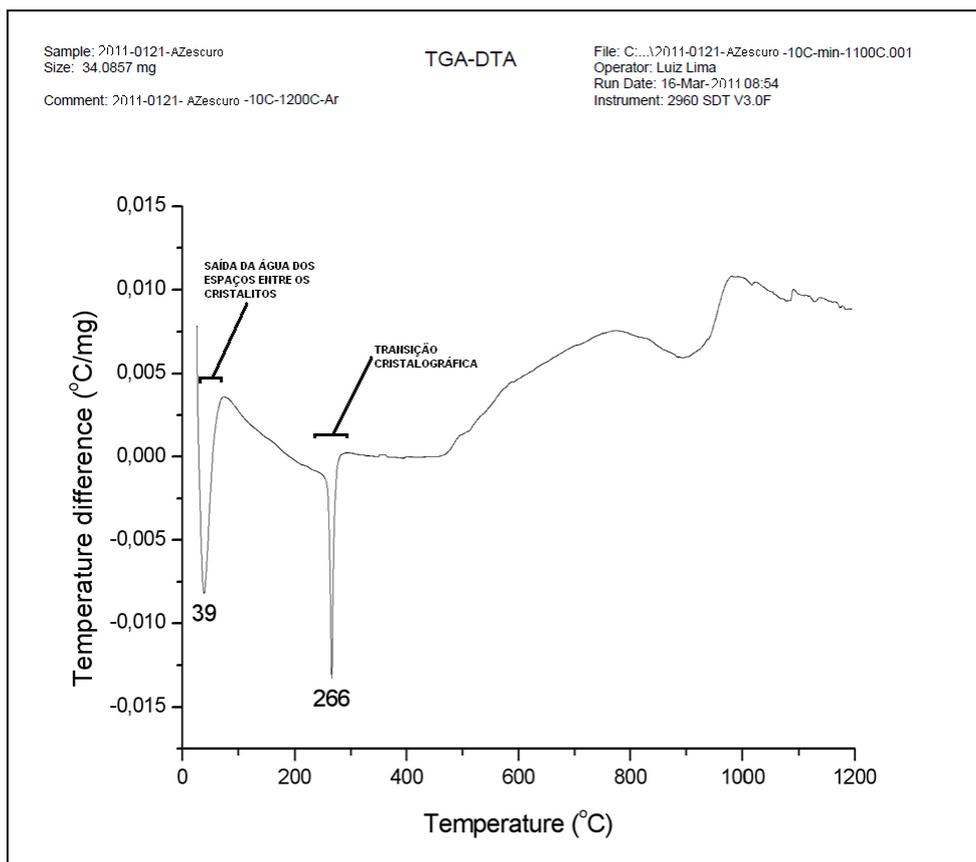


Figura 5 – Gráfico com o resultado da análise termogravimétrica da amostra estudada. O pico presente a 266° C representa a transição cristalográfica de α - para β -cristobalita.

Outra técnica utilizada para diferenciar entre opalas-C e cristobalita é a espectrometria Raman. As características do espectro RAMAN das amostras estudadas (figura 6) mostraram-se típicas de cristobalita, com picos muito bem definidos e situados em 114, 231 e 419 cm^{-1} (FWHM a 23 cm^{-1}).

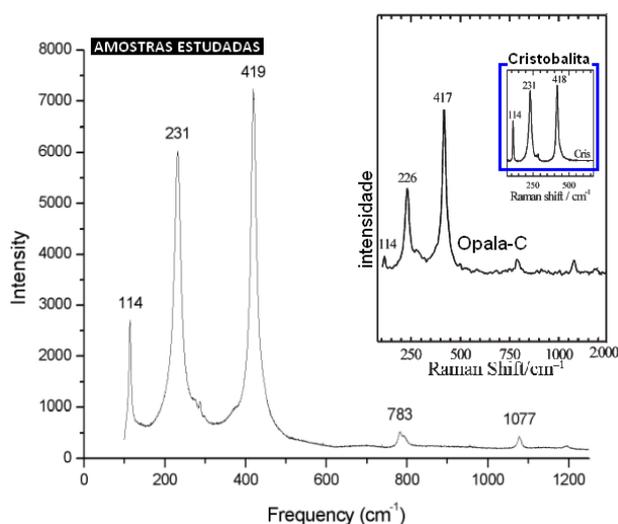


Figura 6 – Espectro RAMAN das amostras analisadas. Os valores nos três picos mais intensos coincidem com os da cristobalita. Em detalhe a comparação (adaptado de llieva et al., 2007) com os espectros de opala-C e da cristobalita.

3. Conclusão

A nova metodologia proposta é um ensaio simples, de baixo custo e requerer pouquíssima quantidade de amostra. A termogravimetria (DTA/CTG) é uma técnica eficaz e segura para distinguir opala-C de cristobalita, através da detecção inequívoca da transição cristalográfica α - β cristobalita, que não ocorre a partir de opalas. Trata-se, contudo, de um ensaio destrutivo, não podendo ser aplicado em gemas já lapidadas.

Agradecimentos

Agradeço ao CETEM pela oportunidade de trabalho como bolsista PCI, ao Dr. Jurgen Schnellrath por todo apoio e orientações para que esse trabalho fosse feito, ao Dr. Hélio Salim de Amorim, professor do Instituto de Física da UFRJ, pelo seu suporte analítico e explicações teóricas, e aos meus colegas do CETEM que, de uma forma ou de outra, participaram desse estudo.

Referências Bibliográficas

- Elzea, J. M.; Odom, I. E.; and Miles, W. J. Distinguishing well ordered opal-CT and opal-C from high temperature cristobalite by X-ray diffraction. **Anal. Chim. Acta**, v. 286, p. 107-116, 1994.
- Flörke, O. W.; GRAETSCH, H.; MARTIN, B.; RÖLLER, K.; WIRTH, R. Nomenclature of micro- and non crystalline silica minerals, based on structure and microstructure. **N. Jb. Mineral.** Abh. 163: 19-42, 1991.
- Webster R. **Gems: Their Sources, Descriptions and Identifications**. 4th Ed., Butterworth & Co Ltd, London, 1983. 1006 pp.
- Hatch D. M., and Ghose S. **The α – β Phase Transition in Cristobalite, SiO₂ Symmetry Analysis, Domain Structure, and dynamical Nature of the β -phase**. Phys. Chem. Minerals, 1991 17:554 562, 1991.
- Schnellrath J. Opalas azuis: umas falsas, outras verdadeiras. In: **Anais do 44º Congresso Brasileiro de Geologia**, Curitiba, outubro de 2008
- Smith D. K. **Opal, cristobalite, and tridymite: noncrystallinity versus crystallinity, nomenclature of the silica minerals and bibliography**. Powder Diffraction 13(1): March 1998.
- Rykart, R. **Quarz-Monographie Die Eigenheiten Von Bergkristall, rauchquarz, Amethyst, Chalcedon, Achat, Opal und anderen Varietäten**. 2. Auflage, Switzerland, 1995, 462 p.