

Viabilização da quantificação de fases por DRX/método de Rietveld em minérios de origem carbonatítica pela transformação de vermiculita e interestratificados em flogopita: avaliação da influência na química mineral de pirocloro

Gabriel Ericson Lima Costa
Estagiário, Geologia, UFRJ

Reiner Neumann
Orientador, Geólogo, *D. Sc.*

Resumo

O tratamento com cloreto de potássio é uma técnica que viabiliza a análise quantitativa por difração de raios X e método de Rietveld em rochas que contenham minerais como vermiculita e interestratificados. Contudo, outras fases minerais poderiam ser afetadas por essa técnica, levando a análises quantitativas de qualidade duvidosa. Neste trabalho foram investigadas as possíveis alterações na química mineral de minerais do grupo do pirocloro, contidos em minérios de origem carbonatítica que foram tratados com KCl para eliminação das fases de vermiculita e interestratificados. As análises de MEV-EDS indicaram que K foi incorporado pelos minerais do grupo do pirocloro, em parte ocupando as vacâncias do sítio A dos minerais, mas também substituindo os cátions presentes Na, Ca e Ba, com preferência deste último, ao menos em uma das amostras. Por outro lado, o teor total de K incorporado à estrutura não é elevado a ponto de inviabilizar a técnica, e a sua influência aos espectros de difração de raios X gerados após o tratamento com KCl limita-se ao objetivo: a transformação de vermiculita, esmectita e interestratificados em mica passível de refinamento.

1. Introdução

Os minerais do grupo do pirocloro são caracterizados por sua estrutura octaédrica e clivagem típica {111}, sendo comumente encontrados em rochas alcalinas, pegmatitos graníticos e carbonatitos. Sua fórmula química geral é definida por $A_{2-m}B_2X_{6-w}Y_{1-n}.pH_2O$, onde o sítio A é ocupado por cátions de número de coordenação 8, como Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} e K^+ ; o sítio B, ocupado principalmente por Nb^{5+} , Ta^{5+} e Ti^{4+} (entre outros cátions de número de coordenação 6); X contém O^{2-} , OH^- e F^- ; e Y comumente ocupado por O^{2-} , OH^- , F^- e H_2O . Geralmente, o grupo do pirocloro apresenta estruturas com defeitos, gerados por combinações de cátions do sítio A e ânions do sítio Y que são removidos e levam à formação de vacâncias. Normalmente a quantidade de água presente na estrutura desses minerais está relacionada às vacâncias no sítio A (Andrade, 2007).

Com base na predominância dos elementos que ocupam o sítio B, o grupo do pirocloro pode ser dividido nos subgrupos do pirocloro, microlita e betafita, que representam respectivamente a predominância dos elementos Nb, Ta e Ti. Tais subgrupos podem ainda ser classificados com base no elemento predominante no sítio de ocupação A. Deste modo, surgirão nomenclaturas como kalipirocloro e bariopirocloro, conforme predominem respectivamente K e Ba no sítio A.

Os minerais desse grupo são considerados de grande interesse econômico, pois constituem uma das principais fontes de nióbio e tântalo. O nióbio possui uma grande variedade de aplicações tecnológicas, como fabricação

de aços especiais, catalisadores, reatores atômicos, motores de propulsão a jato, entre outras. Da mesma forma, o tântalo abrange uma variada gama de utilidades: capacitores, circuitos eletrônicos, fabricação de vidros e aços especiais, chegando até áreas da medicina, com usos em reparos cirúrgicos.

O Brasil é o maior produtor mundial de nióbio (cerca de 98% do total mundial), produzindo nos estados de Minas Gerais e Goiás (Pereira, 2009), e sendo proveniente dos pirocloros que se encontram nos carbonatitos dessas regiões. Além dos minerais do grupo do pirocloro, os carbonatitos são constituídos por apatita, ilmenita, magnetita, flogopita, carbonatos e outros minerais. A ação do intemperismo sobre os carbonatitos leva ao surgimento de minerais secundários como a vermiculita (Fava, 2001), produto da alteração de flogopitas.

A presença de vermiculita em minérios impede a quantificação de fases por difração de raios X e método de Rietveld, pois ela comumente ocorre interestratificada com outros minerais, como esmectitas e a própria flogopita precursora, formando a "hidrobiotita". Desta forma, não há uma descrição adequada da estrutura de hidrobiotita, e os arquivos de informações estruturais disponíveis em bancos de dados de estruturas de cristais da vermiculita também são inadequados, já que possui elevados níveis de desordem do retículo cristalino.

Essa limitação é contornada com sucesso destruindo-se a vermiculita e os interestratificados através de reação com KCl, transformando-os em micas passíveis de quantificação (Costa & Neumann, 2008). Contudo, ao se tratar amostras de carbonatitos com KCl, outras fases minerais poderiam ser afetadas, o que levaria a resultados pouco confiáveis de quantificação de fases. É objetivo deste trabalho verificar se o tratamento com KCl altera substancialmente os minerais do grupo do pirocloro presentes nesse carbonatito.

2. Materiais e Métodos

2.1. Tratamento com KCl

Duas amostras do carbonatito foram inicialmente separadas em alíquotas representativas de 3 g de amostra e em seguida moídas utilizando-se um moinho vibratório com tarugos de ágata (*McCrone Micronizing Mill*) por 10 minutos, em 10 mL de KCl 1 M. O produto desta etapa foi colocado em um bécher e seu volume preenchido com KCl, até que completasse 100 ml de volume total. A amostra foi então deixada em repouso durante 24 h.

Com a amostra já decantada, passou-se por uma etapa de filtração em papel-filtro com porosidade de 14 µm. Durante a filtração, a amostra foi lavada com água destilada por várias vezes, visando eliminar o excesso de KCl, e então seca em estufa a 70°C.

2.2. Difração de Raios X (DRX)

Após a secagem, foi realizada a preparação das amostras 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. Aproximadamente um grama de cada amostra foi colocado em porta-amostra de aço, e comprimido com o fundo rosqueado contra uma placa de vidro.

Também foram preparadas as amostras sem adição da solução de KCl após moagem em grau de ágata, da mesma maneira descrita.

2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS)

Foram realizadas quatro seções polidas: duas seções com as amostras puras, sem passar pela reação com KCl, mas sendo moídas em grau de ágata, e duas com as amostras alteradas pela reação com o KCl, da maneira descrita anteriormente. As seções foram recobertas com carbono e analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) utilizando-se o microscópio LEO S440 e sistema de EDS Link ISIS L300, detector de SiLi Link Pentafet, janela ultrafina ATW II, de resolução de 128 eV a 5,9 keV. Foram geradas imagens de elétrons retroespalhados, com níveis de cinza proporcionais ao peso atômico médio. As análises quantitativas dos elementos foram realizadas pelo programa SEMQUANT, da suíte Oxford ISIS L300 e o sistema foi calibrado, antes das análises, com padrões de cobalto de pureza 99,995%.

3. Resultados

3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS)

Os dados das análises por EDS foram recalculados para proporções atômicas e em seguida foram calculadas as fórmulas estruturais das variedades de pirocloro, com base em dois átomos ocupando o seu sítio B, inclusive as vacâncias no sítio A, considerando-se o sítio completo com 2 átomos. Os ocupantes do sítio Y, assim como água, não podem ser quantificados por EDS, e a fórmula não os contempla.

A partir destes dados, foram elaborados gráficos que correlacionam a proporção atômica dos cátions originais (Na, Ca e Ba), o K introduzido no tratamento e as vacâncias na estrutura dos minerais. O gráfico gerado para a amostra 1 (Figura 1) indica que antes do tratamento, apenas um cristal analisado apresenta K na sua estrutura, e em quantidades muito baixas. Os valores para vacância (\square) são em sua maioria elevados, englobando uma faixa de aproximadamente 0,58 a 0,74, que correspondem a uma proporção atômica de Na+Ca+Ba variando de 0,26 a 0,42. À medida que as vacâncias diminuem, as proporções desses elementos se tornam mais significativas. O tratamento com KCl leva à entrada de K na estrutura em proporções em torno de 0,1, na maior parte dos casos. A consequência dessa reação é a redução das proporções atômicas de Na+Ca+Ba e dos valores de vacância na maioria dos cristais, indicando que parte do K substitui esses elementos e parte entra nas vacâncias.

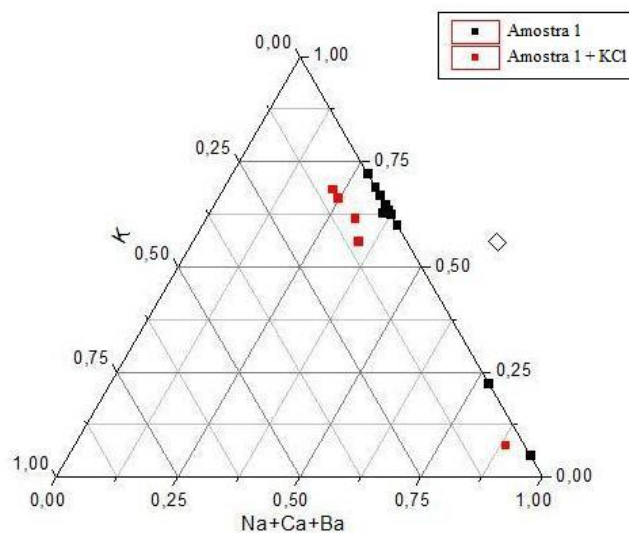


Figura 1. Gráfico ternário correlacionando proporções atômicas de (Na+Ca+Ba), K e \square , antes e depois de reação com KCl na amostra 1.

Antes do tratamento com KCl, o gráfico da amostra 2 (Figura 2) indica que não foi analisado nenhum cristal com K na estrutura. Os valores de vacância estão compreendidos numa faixa de cerca de 0,75 a 0,63 e as proporções atômicas de Na+Ca+Ba num intervalo de 0,25 a 0,37 na maioria dos cristais. Após a reação, esses valores se concentram respectivamente em intervalos de aproximadamente 0,47 a 0,75 e 0,12 a 0,37. Essas reduções nos valores de vacância e nas proporções atômicas dos elementos representam que assim como na amostra 1, parte do K entra nos espaços vazios, e parte substitui os elementos citados.

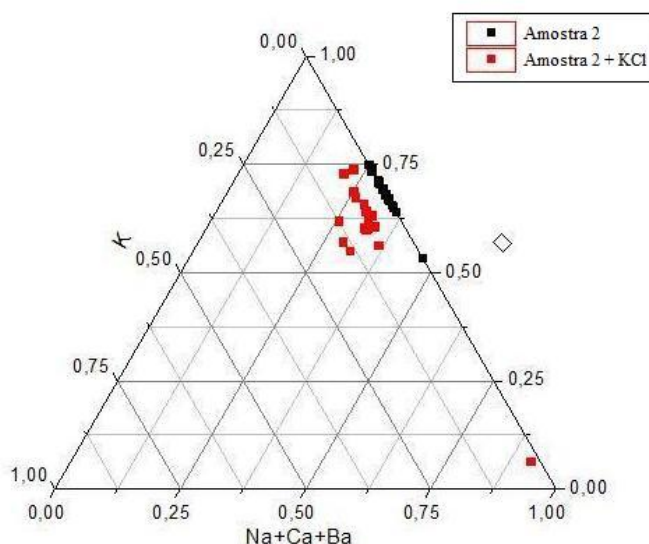


Figura 2. Gráfico ternário correlacionando proporções atômicas de (Na+Ca+Ba), K e \square , antes e depois de reação com KCl na amostra 2.

Em cada uma das amostras ocorre um cristal que apresenta valores elevados de Na+Ca+Ba e pequenos valores para vacância após o tratamento. Nesses casos o K ocupa preferencialmente as vacâncias, sem substituir esses elementos.

Foram também desenvolvidos gráficos ternários correlacionando os valores atômicos de (Na+Ca), Ba e K, ocupação do sítio A respectivamente no pirocloro primário, bariopirocloro secundário e nas espécies anteriores após incorporação de K pelo tratamento. A análise desses gráficos objetiva a identificação de quais elementos estão sendo substituídos pelo K.

O gráfico da amostra 1 (Figura 3) mostra que, antes do tratamento com KCl, a maioria dos cristais analisados correspondem a bariopirocloro com Ba ocupando aproximadamente de 0,49 a 0,72, da posição A, e valores correspondentes de Na+Ca variando de 0,28 a 0,51. Após a reação, estes valores passam respectivamente à faixa de 0,50 a 0,54, e 0,14 a 0,31, indicando que tanto Ba quanto Na+Ca foram substituídos, em proporções aproximadamente equivalentes.

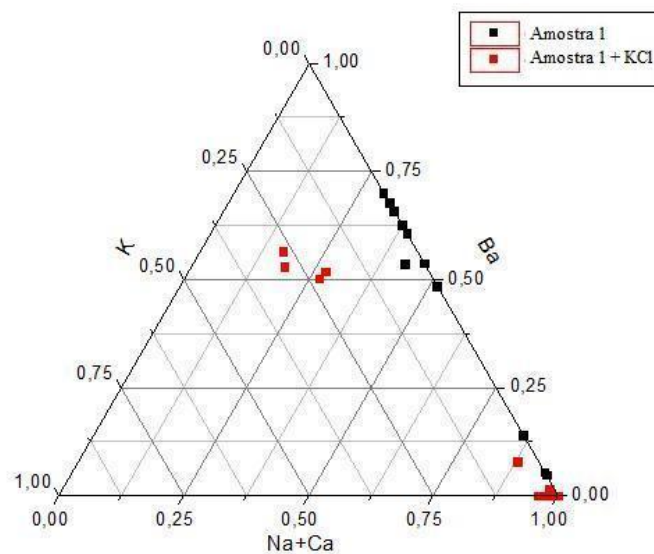


Figura 3. Gráfico ternário correlacionando proporções atômicas de (Na+Ca), Ba e K, antes e depois de reação com KCl na amostra 1.

Para a amostra 2 (Figura 4) foram identificados apenas cristais de bariopirocloro antes do tratamento, onde as proporções atômicas de Ba variam de aproximadamente 0,72 a 0,87, com valores correspondentes para Na+Ca numa faixa de 0,13 a 0,28. Após a entrada de K na estrutura, verifica-se uma redução nas proporções de Ba, que passam a apresentar valores entre 0,50 e 0,72 na maioria dos cristais. Por outro lado, os valores para Na+Ca permanecem na mesma faixa na maior parte dos casos. Nesta amostra conclui-se que o K substituiu preferencialmente o Ba na estrutura dos cristais. Algumas análises de pirocloro praticamente desprovido de Ba, após tratamento com KCl, provavelmente se referem a pirocloro precursor, não identificado na amostra prévia, e com entrada de K na estrutura também muito discreta.

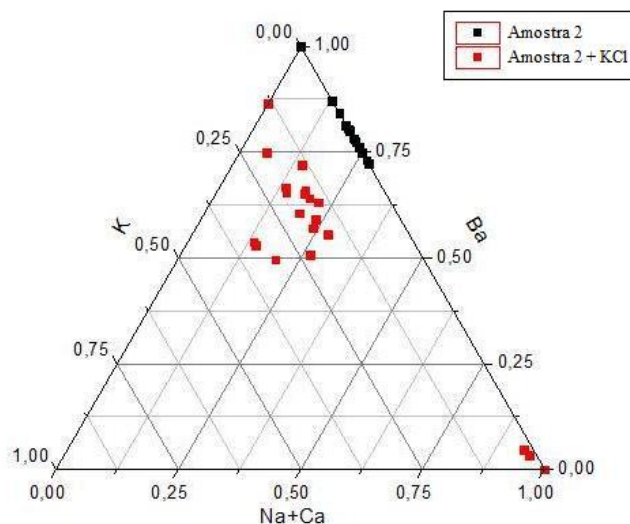


Figura 4. Gráfico ternário correlacionando proporções atômicas de Na+Ca, Ba e K, antes e depois de reação com KCl na amostra 2.

3.2. Difração de Raios X (DRX)

O espectro de DRX da amostra 2 do carbonatito (Figura 5) mostra a existência de pirocloro, bariopirocloro, flogopita e interstratificados (hidrobiotita e nontronita), além de outros minerais, omitidos por serem irrelevantes neste trabalho. Após a adição da solução de cloreto de potássio, o potássio da solução substituiu os demais cátions das camadas interlamelares dos interstratificados, que passaram a adotar um arranjo cristalográfico similar ao de uma mica, interpretada como flogopita no espectro (Costa & Neumann, 2008). Essa transformação é comprovada no espectro em azul da Figura 5, que mostra o desaparecimento dos picos de interstratificados e aumento considerável no pico principal de flogopita.

Observa-se que as alterações causadas em pirocloro e bariopirocloro não são significativas o suficiente para gerarem mudanças perceptíveis em análises por difração de raios X.

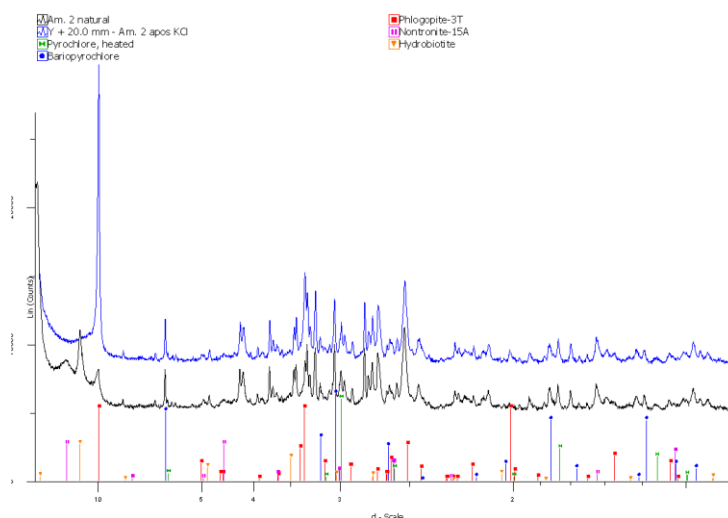


Figura 5. Espectro de DRX da amostra 2 sem adição de KCl (preto) e com adição de KCl (azul).

4. Conclusões

Os minerais do grupo do pirocloro admitem a entrada de K em sua estrutura cristalina, substituindo os cátions que antes ocupavam o seu sítio A, ou preenchendo vacâncias, num total de 10 a 15% do sítio. A composição original dos minerais do grupo do pirocloro, portanto, é modificada pelo tratamento com KCl.

A substituição, no entanto, é limitada, não altera substancialmente o espectro de difração de raios X no que diz respeito ao pirocloro, e portanto não deve alterar sua quantificação pelo método de Rietveld. Dessa forma, conclui-se que o tratamento com KCl para amostras minerais contendo vermiculita e outros filossilicatos interstratificados é viável do ponto de vista do mineral de minério, o pirocloro. Por outro lado, a alteração na composição de pelo menos dois grupos de minerais nas amostras deve ser sempre considerada, particularmente se outras análises estiverem previstas.

5. Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador Reiner Neumann, pela atenção, paciência e orientação a mim dedicadas durante a realização deste trabalho. Aos vários amigos cuja colaboração fora essencial para o desenvolvimento deste projeto. A minha família pelo incentivo e educação. Ao CETEM pela oportunidade de estágio.

6. Referências Bibliográficas

COSTA, G.E.; NEUMANN, R. 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. XVII Jornada de Iniciação Científica, CETEM, Rio de Janeiro, 2009.

FAVA, N. **O Manto de Intemperismo e a Química do Pirocloro de Catalão I (GO): Um Estudo Preliminar.** 2001. 124p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília (Brasil).

ANDRADE, M. B. **Estudo Cristalquímico de Minerais do Grupo do Pirocloro no Brasil.** 2007. 207p. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo (Brasil).

PEREIRA, R. F. Mineração de Metais Ferrosos. In: Diretoria de Desenvolvimento e Economia Mineral (Ed.). Economia Mineral do Brasil. Brasília, DF, Brasil: Departamento Nacional de Produção Mineral, 2009, p.129-147.