

TERMOMETRIA DE CRISTAIS DE GRAFITA DA FAIXA RIBEIRA: ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE RAMAN E DRX

JOÃO FELIPE CAMPANARO¹; LUCAS BRUM SALOMÃO²; VITOR MATEUS LOPES VARGAS³; AUGUSTO NOBRE GONÇALVES⁴; MATEUS MENEGHETTI FERRER⁵

¹Universidade Federal de Pelotas – joao.campanaro@ufpel.edu.br

²Universidade Federal de Pelotas – l.brums01@gmail.com

³ Universidade Federal do Rio Grande do Sul – vitormateuslv@hotmail.com

⁴Universidade Federal de Santa Maria - augusto.nobre@uol.com.br

⁵Universidade Federal de Pelotas - mmferrer@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

A grafita é um mineral amplamente estudado e utilizado em aplicações industriais. Propriedades como condutividade elétrica e térmica, assim como resistividade térmica e estabilidade química, à tornam um material versátil (Burchell, 2020). É empregada pela indústria principalmente na metalurgia, em ânodos de baterias, refratários e fundições, lubrificantes para altas temperaturas e ionas de freio (Sousa e Matos, 2020). Desde o início do século XX é considerada um mineral crítico devido ao número restrito de depósitos mundiais, concentrados em poucos países (Castro, 2022).

Os depósitos de grafita natural são classificados em três tipos. O tipo microcristalino e *flake* podem ser formados a partir do metamorfismo de rochas sedimentares ricas em materiais carbonáceos (Sousa e Matos, 2020). Já o em veio, pode se desenvolver em veios e fraturas de rochas metamórficas de fácies anfibolito à granulito, ou em rochas ígneas, através da percolação de fluidos ricos em carbono (Luque, 2014).

A temperatura (T) média de formação dos depósitos é compreendida através de fatores como paragênese mineral e contexto geológico regional, porém, estudos termométricos aplicados a cristalização da grafita ainda são pouco explorados. Foram desenvolvidos termômetros a partir de técnicas de engenharia de materiais, tradicionalmente utilizadas em estudos de grafitas. A aplicação desses termômetros permite uma estimativa das condições de temperatura em que a grafita se cristalizou, fornecendo informações cruciais sobre o ambiente e as condições de formação das rochas.

O presente estudo tem como objetivo determinar a temperatura de cristalização de cristais de grafita de uma mineralização de grafita localizada no município de Eldorado, estado de São Paulo, Brasil. O estudo foi realizado através de termômetros baseados em análises de espectroscopia Raman e difração de raios X (DRX). Através desta investigação, busca-se contribuir para a compreensão das condições geotérmicas de formação da grafita na região, preenchendo lacunas no campo dos estudos geotermométricos aplicados a esse mineral.

Geologicamente, a região estudada pertence à Faixa Ribeira, um orógeno formado por quatro terrenos que foram imbricados nos limites do cráton São Francisco (Howell, 1989). O Terreno Paraíba do Sul, correspondente a área de estudos, é marcado por rochas metamórficas de alto grau e afetado por zonas de cisalhamento com direção preferencial NE-SW (Heilbron *et al.*, 2004). A litologia que abriga a mineralização de grafita corresponde a um grafita xisto, rico em quartzo, grafita, muscovita e feldspato de potássio.

2. METODOLOGIA

A espectroscopia Raman permite identificar o grau de ordenação estrutural da grafita, analisando as intensidades e posições das bandas D (1200 a 1400 cm⁻¹), G (1500 a 1600 cm⁻¹), D' (\cong 1620 cm⁻¹) e G' (\cong 2700 cm⁻¹) (Ferrari, 2007). Estas bandas correspondem aos defeitos nas ligações covalentes, abundância de interações van der Waals, defeitos nas interações van der Waals e abundância de ligações covalentes, respectivamente. Para a aplicação do termômetro, foram extraídos dados de área, posição e altura das bandas D e G dos espectros. Com isto, foram calculados os parâmetros R1 e R2, segundo Beyssac *et al.*, (2002).

$$R1 = \frac{D1 (\text{intensidade})}{G (\text{intensidade})} \quad R2 = \frac{D1 (\text{área})}{D1 (\text{área}) + D2 (\text{área}) + G (\text{área})}$$

Essas parâmetros foram usadas nos termômetros de Beyssac *et al.*, (2002) e Aoya *et al.*, (2010). O método de Beyssac *et al.*, (2002) possui uma estimativa de erro de $\pm 50^{\circ}\text{C}$, enquanto o de Aoya *et al.*, (2010) possui um erro de $\pm 30^{\circ}\text{C}$.

$$T(^{\circ}\text{C}) = (- 445) \times R2 + 641$$

$$T(^{\circ}\text{C}) = (91, 4) \times R2^2 - 556, 3 \times R2 + 676, 3$$

A difração de raio X (DRX) é uma técnica que permite a identificação de fases minerais, como também a determinação do tamanho dos cristais, através da análise dos picos de difração e da largura à meia altura (FWHM) dos picos principais. A aplicação do geotermômetro por este método é feita a partir do valor de FWHM do pico 002, posicionado a $\pm 26,6^{\circ}$, que corresponde ao pico principal da grafita.

O primeiro passo é calcular o tamanho dos cristais de grafita (Lc), segundo Baiju *et al.*, (2005). Este cálculo se da através da equação de Scherrer, em que: k é o fator de forma, um valor adimensional que depende da morfologia do cristalito, assumido como 0,9 para partículas anisotrópicas como as de grafita; λ corresponde ao comprimento de onda da radiação utilizada, sendo 1,5406 Å para a radiação Cu-K α ; β é o valor de FWHM, expressado em radianos (inversamente proporcional ao tamanho dos cristalitos); por fim, θ é a posição do pico principal, também expresso em radianos.

$$Lc(002) = k\lambda/\beta(002)\cos\theta$$

O próximo passo é o cálculo do parâmetro de desordem cristalina (GD), para a seguir, aplicar os resultados na equação termométrica de Wada *et al.* (1994).

$$GD = \{[d(002) - 3.7]/[\log(Lc(002)/1000)]\} \times 100$$

$$T(^{\circ}\text{C}) = 3.2 \times GD + 280$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A coleta dos valores de área posição e altura são apresentados na Tabela 1, seguido dos cálculos dos parâmetros R1 e R2.

Tabela 1: resultado da coleta de dados das bandas do espectrograma.

D (1200 - 1400)			G (1500 - 1600)			G' (aprox. 2700)		
Área	Posição	Altura	Área	Posição	Altura	Área	Posição	Altura
80.4	1333.2	1.2	347.7	1572.2	7.2	293.9	2663.3	3.7

$$R1 = \frac{1333.38}{1572.24} = 0.848$$

$$R2 = \frac{80,53}{80,53 + 0 + 347,83} = \frac{80,53}{428,36} = 0,188$$

O geotermômetro segundo Beyssac *et al.* (2002):

$$T(^{\circ}C) = (-445) * 0,188 + 641 = -83,66 + 641 = 557,34^{\circ}C$$

O geotermômetro segundo Aoya *et al.* (2010):

$$T(^{\circ}C) = 91,4 * 0,188^2 - 556,3 * 0,188 + 676,3$$

$$T(^{\circ}C) = 3,23 - 104,78 + 676,3 = 574,75^{\circ}C$$

A seguir são apresentados os cálculos realizados a partir da análise de DRX: tamanho médio dos cristalitos (Lc), grau de desordem (GD) e temperatura de cristalização. O valor de FWHM (θ) foi de 0,302.

$$Lc(002) = \frac{0,9 * 1,54}{0,3 * \cos 26,6} = \frac{1,35}{0,24} = 5,1 \mu m$$

$$GD = \frac{\frac{1,7 - 3,7}{\log 5,1}}{1000} = 86,6$$

$$T(^{\circ}C) = 3,2 * 86,6 + 280 = 557,1^{\circ}C$$

Os resultados dos cálculos de temperatura de cristalização das grafitas variaram entre 557,1°C e 574,75°C, esboçando um ambiente metamórfico de alto grau, característico de fácies anfibolito. Estes dados corroboram com as informações a cerca da geologia regional, e além disso, demonstram a confiabilidade dos termômetros utilizadas. Os resultados também convergem com a temperatura da paragênese mineral da rocha, rica em quartzo, grafita, muscovita e feldspato de potássio.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos por meio das análises, tanto pela espectroscopia de Raman quanto pela difração de raio X contribuiram para um maior entendimento

das condições geotérmicas e estruturais da cristalização de grafita na região. A convergência dos dados obtidos pelos dois métodos e pela interpretação da paragênese mineral da rocha demonstra sua confiabilidade, confirmado sua capacidade em fornecer estimativas precisas a cerca da temperatura de cristalização destes minérios. Estas informações são relevantes para a compreensão geológica da Faixa Ribeira, e fornecem subsídios importantes para futuros estudos sobre a evolução termal da área.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AOYA, M. et al. Extending the applicability of the Raman carbonaceous-material geothermometer using data from contact metamorphic rocks. **Journal of Metamorphic Geology**, v. 28, n. 9, p. 895-914, 2010.
- BAIJU, KR; SATISH-KUMAR, M.; KAGI, H.; NAMBIAR, CG; RAVINSANKAR, M. Caracterização mineralógica de depósitos de grafite do cinturão Thodupuzha-Kanjirappally, bloco de granulito Madurai, sul da Índia. **Gondwana Research**, v.8, p.223–230, 2005.
- BEYSSAC, O. et al. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. **Journal of metamorphic Geology**, v. 20, n. 9, p. 859-871, 2002.
- BURCHELL, TD; PAVLOV, TR Grafite: propriedades e características. Em: KONINGS, RJM (Ed.) **Comprehensive Nuclear Materials**: Segunda edição. Elsevier, 2020. p.355–381.
- CASTRO, F. F.; PEITER, C. C.; GÓES, G. S.: Minerais estratégicos e críticos: uma visão internacional e da política mineral brasileira. **Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada**. 2768 ed., 2022.
- LUQUE, FJ; et al. Depósitos de grafite em veios: configurações geológicas, origem e significado econômico. **Mineralium Deposita**, v.49, p.261–277, 2014.
- HEILBRON, Monica et al. Província mantiqueira. Geologia do continente sul-americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida, p. 203-235, 2004.
- HOWELL, D.G.: **Tectonic of suspect terranes: mountain building and continental growth**. Chapman & Hall, London. 1989.
- SOUSA, M. J.; MATOS, D. R.: Projeto Avaliação do Potencial da Grafita no Brasil: Fase 1. **Informes de recursos**. CPRM, São Paulo, 5 ed. 2020.
- WADA, I.H.; TOMITA, T.; IUCHI, K.; ITO, M.; MORIKIYO, T. Graphitization of carbonaceous matter during metamorphism with reference to carbonate and pelitic rocks of contact and regional metamorphism, Japan. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 118, p. 217–228, 1994.