

Aplicação da espectroscopia Raman na identificação de minerais asbestiformes

Catia Fredericci^{a*}, Daniela Colevati Ferreira^b,
Mirian Cruxen Barros de Oliveira^c e Natasha da Silveira Pinto^c

^a Laboratório de Processos Metalúrgicos, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. São Paulo-SP, Brasil.

^b Laboratório de Papel e Celulose, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. São Paulo-SP, Brasil.

^c Laboratório de Materiais de Construção Civil, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. São Paulo-SP, Brasil.

* E-mail: catiaf@ipt.br

Resumo

O objetivo desse trabalho foi verificar a aplicabilidade da espectroscopia Raman, como técnica alternativa, na identificação de fibras de asbesto em uma amostra de mármore. Foram realizadas análises de espectroscopia Raman em fibras presentes na rocha e os espectros obtidos foram comparados com um padrão do grupo dos anfibólios. Os resultados mostraram que o espectro do mineral fibroso, presente no mármore, assemelha-se à fase tremolita do padrão, indicando que a fibra no mármore trata-se dessa fase ($\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$), corroborando os resultados obtidos pelo estudo petrográfico. Os resultados, embora relacionados somente com a análise de um tipo de rocha e de um mineral do grupo dos anfibólios, mostram que a espectroscopia Raman pode ser uma técnica em potencial para a identificação dos minerais ditos asbestiformes.

Palavras-chave:

asbesto, mineral, identificação, mármore, tremolita

1. Introdução

Amianto e asbesto são termos genéricos aplicados a silicatos fibrosos naturais de diferentes composições químicas, que se apresentam em muitos tipos e texturas, variando desde uma fibra longa, macia e sedosa, com uma orientação definida, até uma massa de fibras curtas, duras e quebradiças, sem orientação dos cristais. As variedades de amianto dividem-se em dois grandes grupos, de acordo com sua composição química e estrutura cristalina: o grupo das serpentinas e o grupo dos anfibólios. As pertencentes ao grupo dos anfibólios, que se caracterizam por fibras duras, retas e pontiagudas, são: antofilita $((\text{Mg,Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2)$, amosita $((\text{Mg,Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2)$, crocidolita $(\text{NaFe}_2+3\text{Fe}_3+2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2)$, tremolita $(\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2)$ e actinolita $(\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe}_2+)_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2)$. No grupo das serpentinas, a principal variedade é a crisotila $(\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$ (ROSS et al., 2008). Suas fibras são curvas e sedosas e seus efeitos na saúde humana são diferenciados e menos significativos do que os dos anfibólios (CHURG, 1988).

Os usos de materiais asbestiformes são numerosos, aproveitando suas propriedades físicas e químicas especiais. Dados da literatura mostram que o amianto era muito utilizado em todo o mundo até que começaram a surgir resultados de pesquisas médicas comprovando seus malefícios à saúde, especialmente à saúde ocupacional (OLIVEIRA, 1996; PAWELCZYK; FRANTISEK, 2015). Após o banimento do amianto na Europa, ainda no século passado, os outros países do mundo passaram a se preocupar em garantir que seus produtos não contivessem amianto. Desta forma, métodos para detecção de amianto em materiais diversos, desde solos, passando por materiais de construção civil, tais como telhas, tubos, materiais de revestimentos até cargas para a indústria alimentícia e de cosméticos, tornaram-se essenciais.

Por meio do Projeto de Capacitação denominado "Desenvolvimento de método de quantificação de minerais asbestiformes ou amiantíferos em materiais de construção civil e em matérias-primas para a indústria de cosméticos", ainda em desenvolvimento no IPT, técnicos deste Instituto estão efetuando uma grande variedade de ensaios e análises, buscando os métodos mais adequados para atingir os objetivos propostos.

Dentre os métodos comumente empregados na detecção de minerais amiantíferos em materiais diversos, destacam-se a análise petrográfica e a análise mineralógica (ambas por microscopia óptica de luz transmitida polarizada); a difratometria de raios X; a análise térmica diferencial e termogravimétrica simultânea e a espectroscopia de energia dispersiva em microscópio eletrônico de varredura. Os métodos citados apresentam caráter destrutivo da amostra uma vez que requerem queima, maceração e/ou cortes. Na busca por métodos menos invasivos e destrutivos, a espectroscopia Raman, técnica discutida neste trabalho, apresenta-se vantajosa uma vez que, em geral, não requer pré-tratamentos da amostra e nem causa sua degradação durante a análise (FARIA, 2011).

A espectroscopia Raman é uma espectroscopia vibracional complementar à espectroscopia de absorção no infravermelho (IV). Ambas as técnicas nos fornecem informações sobre a natureza de ligações químicas, geometria molecular, conformação e interações intermoleculares, entre outras. Apesar de

estas técnicas fornecerem informações semelhantes, o princípio físico no qual estão baseadas é completamente distinto.

A espectroscopia de absorção no IV envolve o fenômeno de absorção de radiação, o que implica que a radiação empregada tenha que ter energia exatamente igual à diferença de energia entre dois níveis vibracionais da molécula (Figura 1a). Na espectroscopia Raman, o fenômeno físico envolvido é o espalhamento inelástico da radiação, ou seja, a radiação espalhada possui energia distinta da radiação incidente. De uma maneira geral, na espectroscopia Raman, a radiação espalhada detectada possui energia menor que a radiação incidente (espalhamento Stokes) e a diferença de energia entre elas corresponde à diferença de energia entre dois níveis vibracionais da molécula (Figura 1b). Com isso, são utilizadas nesta técnica radiações na região do visível e infravermelho próximo (200 nm a 1080 nm); portanto, com energia muito maior que aquela entre dois níveis vibracionais (SALA, 2008a).

Por envolver fenômenos físicos de interação radiação-matéria distintos, as espectroscopias de absorção no IV e Raman também possuem regras distintas de seleção para atividade. Para um modo vibracional ser ativo no IV é necessário que haja uma variação do momento de dipolo elétrico da molécula com a vibração; já na espectroscopia Raman o que deve variar com a vibração é a sua polarizabilidade, ou seja, a capacidade de deformação da nuvem eletrônica da molécula. Desta maneira, modos que são ativos na primeira técnica podem ou não ser ativos na segunda e vice-versa, daí a complementaridade das técnicas. Discussões mais aprofundadas dos princípios da espectroscopia Raman podem ser encontradas na literatura (SALA, 2008b; WILSON JUNIOR; DECIUS; CROSS, 1980; HARRIS; BERTOLUCCI, 1989).

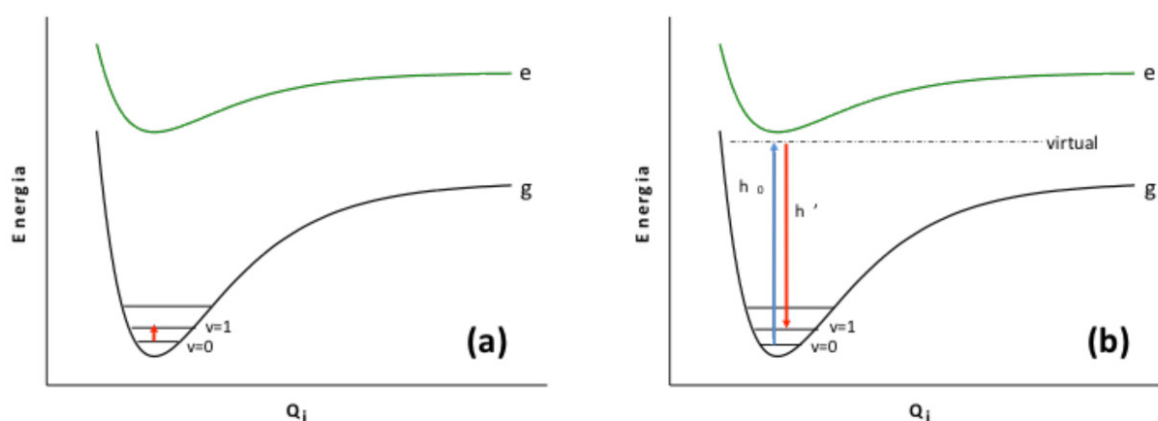


Figura 1 – Esquema representativo do processo físico envolvido na (a) espectroscopia de absorção no IV e (b) espectroscopia Raman. “g” e “e” correspondem aos estados eletrônicos fundamental e excitado da molécula, respectivamente. q_i = coordenada normal do i -ésimo modo normal de vibração da molécula, que representa a distância interatômica entre os átomos envolvidos na vibração molecular. As setas representam a intensidade da energia da radiação envolvida em cada espectroscopia.

Apesar de ter sido desenvolvida na década de 1930, somente nas últimas décadas é que a espectroscopia Raman se popularizou, principalmente devido aos avanços tecnológicos, tais como o emprego de radiação monocromática oriunda de lasers, acoplamento a microscópios ópticos para focalização de áreas diminutas da amostra e uso de fibras ópticas para introdução na radiação no espectrômetro (JAVIER, 2014). Dentre as vantagens da técnica, destacam-se aquelas já mencionadas de não necessidade de pré-tratamento da amostra e não destrutibilidade, mas também a possibilidade de trabalhar em meio aquoso, permitindo assim a caracterização de materiais biológicos, por exemplo. Dentre as desvantagens, tem-se a baixa intensidade do sinal Raman e a possível interferência pelo fenômeno de fluorescência.

Neste trabalho, será avaliada a aplicabilidade da espectroscopia Raman para caracterização de material amiantífero. Para fins de comparação, resultados da caracterização petrográfica por microscopia óptica com luz transmitida polarizada também serão discutidos.

2. Procedimento metodológico

Amostra

Foi escolhida para análise uma amostra de rocha carbonática. Trata-se de um tremolita-dolomita mármore, com bandamento anastomosado de bandas compostas por tremolita + serpentina (+ carbonato), alternadas com bandas compostas puramente por carbonato. Essa rocha foi caracterizada por análise petrográfica, complementada por difratometria de raios X.

Análise petrográfica

A análise petrográfica inicia-se pela descrição macroscópica da amostra, seguida da análise microscópica, para a qual se faz necessária a execução de uma lâmina delgada. Inicialmente é extraído um bloquete de dimensões (40 x 20 x 10) mm³ da amostra, por meio de uma serra diamantada, o qual é colado com resina epóxi numa lâmina de vidro, polido com pó abrasivo progressivamente mais fino até a espessura de 30 µm. Após a cobertura da lâmina com uma lamínula, a mesma encontra-se pronta para estudo. O microscópio petrográfico utilizado é o modelo DM4500 P, com câmera digital DFC295, ambos da marca Leica, em aumentos médios de 50X a 500X, empregando-se iluminação de luz branca polarizada, com polarizadores cruzados e paralelos. A identificação dos minerais é baseada nas suas propriedades ópticas (TRÖGER, 1979). A descrição e a classificação da rocha foram baseadas em Winkler (1976).

Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos a partir da seção delgada da amostra, sem laminula, empregando-se um espectrofotômetro Raman Confocal da marca WiTec modelo alpha 300R (WiTec GmbH, Germany), contendo duplo monocromador, rede de difração de 600 linhas/mm e detector CCD. A focalização do laser na amostra e a coleta da radiação espalhada a 180° foram feitas através de um microscópio metalúrgico marca WiTec e lente objetiva de 100x CF Plan com número de abertura de 0,55. Foi utilizada linha de excitação na região do visível em 532 nm de um laser de argônio (marca WiTec, S/N 100-1665-154). A potência do laser foi mantida abaixo de 10 mW para evitar a degradação da amostra. Cada espectro corresponde à média de 100 acumulações, adquiridas com tempo de integração de 50 s. A Figura 2 apresenta uma fotografia do equipamento.

Para fins de comparação, os espectros Raman de amostras padrão de tremolita da *RTI International* (*RTI Calibration Standard* nº 13) foram obtidos nas mesmas condições empregadas para a amostra de rocha carbonática.



Figura 2 - (a) Espectrofotômetro Raman Confocal da marca WiTec modelo alpha 300R e (b) detalhe da parte interior do equipamento mostrando o microscópio ótico e focalização do laser.

3. Discussões e resultados

A Figura 3 exibe o aspecto microscópico da amostra.

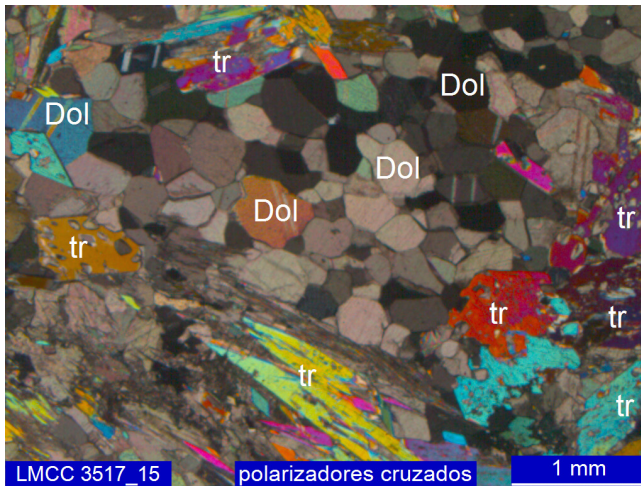


Figura 3 – Fotomicrografia da amostra de mármore, observando-se os prismas longos de tremolita (tr), destacados do agregado granoblástico de dolomita (Dol).

Na Figura 4a, é apresentada uma micrografia da lâmina contendo a rocha carbonática na qual é possível observar a fase fibrosa. Na Figura 4b, são apresentados espectros Raman ($\lambda_0 = 532 \text{ nm}$) da fibra presente na rocha carbonática e do padrão de tremolita.

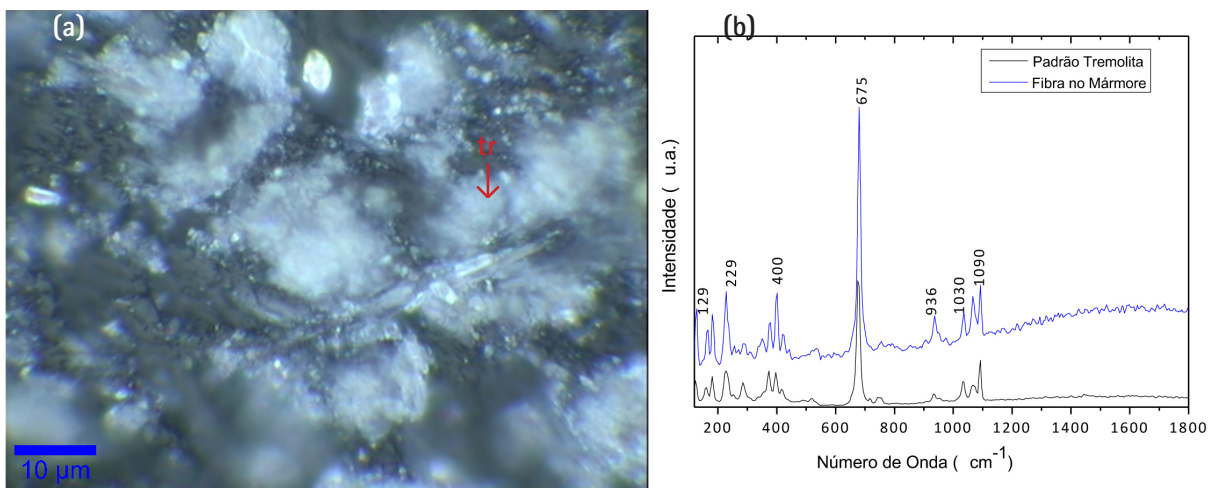


Figura 4 – (a) fotomicrografia óptica de uma região específica da amostra de mármore e (b) espectros Raman ($\lambda_0 = 532 \text{ nm}$) da fibra apresentada em (a) e do padrão de tremolita (tr).

O espectro da região fibrosa apresenta padrão espectral semelhante ao observado para o padrão de tremolita mostrado na Figura 4b. A banda observada em aproximadamente 1090 cm^{-1} é referente à fase carbonática, visto que a matriz da rocha é formada por carbonato de cálcio e magnésio (dolomita), como apresentado na Figura 3. A banda mais intensa do espectro em 675 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo de vibração simétrico das ligações Si-O-Si ponteantes. As bandas na região de

1000 cm^{-1} a 1070 cm^{-1} são características das vibrações assimétricas das ligações Si-O-Si, e aquelas na região de (200-650) cm^{-1} são atribuídas às vibrações de M-O (M = Ca, Mg e Fe) (APOPEI; BUZGAR, 2010).

Desta maneira, os resultados da análise por espectroscopia Raman indicam que as fibras presentes na rocha carbonática tratam-se de tremolita, corroborando a análise mineralógica.

4. Conclusões

A espectroscopia Raman mostrou-se uma técnica adequada para auxiliar na identificação dos minerais fibrosos presentes em rocha carbonática, indicando que a fase corresponde à tremolita. Os resultados obtidos estão em acordo com aqueles determinados pela análise petrográfica por microscopia óptica da mesma amostra, confirmando a aplicabilidade da técnica espectroscópica.

A utilização da espectroscopia Raman revelou-se uma técnica interessante para a distinção entre minerais anfibólio do tipo tremolita, considerado, no caso específico, um mineral asbestiforme. Ressalta-se, porém, que para confirmar a aplicabilidade da técnica de espectrometria Raman para a identificação de minerais asbestiformes, pretende-se analisar outros materiais que contenham amianto, utilizando-se também diferentes técnicas de preparação de amostra.

5. Agradecimentos

As autoras agradecem ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. (IPT) pela oportunidade de desenvolver os Projetos de Capacitação "Desenvolvimento de método de quantificação de minerais asbestiformes ou amiantíferos em materiais de construção civil e em matérias-primas para a indústria de cosméticos" e "Capacitação em Espectroscopia Raman para atendimento às diferentes demandas de Centros Tecnológicos do IPT".

6. Referências

- APOPEI, A. I.; BUZGAR, N. The Raman Study of Amphiboles. *Geologie Tomul.* v. 56, n. 1, p. 57-83, 2010.
- CHURG, A. Chrysotile, tremolite and malignant mesothelioma in man. *Chest*, v. 93, n. 3, p. 621-628, 1988.
- FARIA, D. L. Entenda o que é a espectroscopia Raman. São Paulo: QuímicaViva - CRQ-IV, 2011. 4 p.

Disponível em <http://www.crq4.org.br/default.php?p=texto.php&c=quimica_viva>. Acesso em: 8 dez. 2015.

HARRIS, D. C.; BERTOLUCCI, M. D. Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy. New York: Dover Publications, 1989. 550 p.

JAVIER, J. An Introduction to Raman Spectroscopy: introduction and basic principles. Spectroscopy Now, 1 July 2014. Disponível em: <<http://www.spectroscopynow.com/details/education/sepspec1882education/An-Introduction-to-Raman-Spectroscopy-Introduction-and-Basic-Principles.html?ttzcheck=1>>. Acesso em: 8 dez. 2015.

OLIVEIRA, M. C. B. Caracterização tecnológica do Minério de crisotila da Mina de Cana Brava. 1996. 250 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

PAWELCZYK, A.; FRANTISEK, B. Health risk associated airborne asbestos. Environmental Monitoring Assessment, v. 187, p. 1-11, 2015.

ROSS, M. et al. The mineral nature of asbestos. Regulatory Toxicology and Pharmacology, v. 52, p. S26-S30, 2008.

SALA O. Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho. 2. ed. São Paulo: Editora da UNESP; 2008b. 276 p.

SALA, O. I2- uma molécula didática. Química Nova, v. 31, p. 914-920, 2008a.

TRÖGER, W. E. Optical determination of rock forming minerals: part I determinative tables. Stuttgart: E. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, 1979. 188 p.

WILSON JUNIOR, E. B.; DECIUS, J. C.; CROSS, P. C. Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra. New York: Dover Publications, 1980. 388 p.

WINKLER, H. G. Petrogenesis of metamorphic rocks. 4. ed. New York: Springer-Verlag, 1976. 334 p.