

Nº 17, out/97, p.1-4

AVALIAÇÃO DE PARTÍCULAS DE CAULINITA POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Carlos Manoel Pedro Vaz¹
Paulo Sérgio de Paula Herrmann Jr²
Rubens Bernardes Filho³
Sílvio Crestana⁴

A microscopia de força atômica (MFA) é uma técnica relativamente nova (Binning et al. 1986) que fornece imagens de alta resolução, em escala microscópica e atômica da superfície de materiais. As imagens são obtidas através da medida da atração ou repulsão em uma agulha extremamente fina que varre a superfície da amostra.

A MFA é uma técnica pouco utilizada, mas promissora, em estudos de ciência do solo (Scheidegger & Sparks 1996). Aplicações potenciais incluem a determinação da estrutura superficial de minerais (Ohnesorge & Binning 1993), medidas de forças na interface mineral-solução (Ducker et al. 1992), visualização da adsorção de substâncias orgânicas (Maurice 1997), determinação da espessura e morfologia de partículas de argila (Lindgreen et al. 1991; Blum & Eberl 1992; Maurice et al. 1995), estudos da interação de microorganismos com minerais, medidas do crescimento, dissolução (Grantham & Dove, 1996), nucleação heterogênea e processos de redução (Scheidegger & Sparks 1996).

O objetivo deste trabalho é aplicar a técnica da MFA para a determinação da espessura e morfologia de partículas de argilas. O solo estudado é um Podzólico Vermelho Amarelo da região de Pindorama-SP, cuja mineralogia de argila é formada predominantemente por caulinita $2(\text{OH})_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, um aluminossilicato hidratado muito comum nos solos brasileiros.

A purificação e preparo das amostras foram realizados através das etapas descritas a seguir:

- 1) Dissolução de carbonatos com acetato de sódio pH 5,0;
- 2) Remoção da matéria orgânica por adição de H_2O_2 (30%) em meio ácido;
- 3) Remoção de óxidos de ferro com ditionito de sódio;

¹ Físico, PhD, EMBRAPA-CNPEDIA, Caixa Postal 741, CEP 13560-970, São Carlos, SP

² Eng. Eletrônico, Msc, EMBRAPA-CNPEDIA, Caixa Postal 741, CEP 13560-970, São Carlos, SP

³ Físico, Msc, EMBRAPA-CNPEDIA, Caixa Postal 741, CEP 13560-970, São Carlos, SP

⁴ Físico, PhD, EMBRAPA-CNPEDIA, Caixa Postal 741, CEP 13560-970, São Carlos, SP

PA/17, CNPDIA, out/97, p.2

- 4) Separação da fração argila por sedimentação, após o peneiramento da fração areia em malha de 53 μm ;
- 5) Floculação, pela adição de MgCl_2 (0,5 M), da fração argila coletada;
- 6) Secagem em estufa da solução contendo as partículas floculadas.

Com o material particulado seco foi realizada uma análise por difração de raios X, a qual evidenciou a presença de caulinita e ausência de picos relativos a óxidos de ferro.

Depois de diversas tentativas de fixação e deposição das partículas no substrato para a análise por MFA, obteve-se um procedimento adequado, descrito à seguir:

- 1) Colocar uma pequena quantidade da amostra (cerca de 0,1 g) em 20 ml de água destilada.
- 2) Aplicar ultrassom na solução contendo as partículas para desagregação e dispersão das mesmas;
- 3) Homogeneizar a solução com um bastão e deixar em repouso por algumas horas para a decantação dos possíveis agregados (partículas não dispersas).
- 4) Retirar uma pequena quantidade da solução contendo as partículas dispersas (cerca de 50 μl) com uma micropipeta e colocar sobre um substrato de mica recém clivada o qual deve estar aderido ao porta-amostra que irá para o análise no microscópio de força atômica.
- 5) Secar a amostra em estufa a 100 $^{\circ}\text{C}$.

O equipamento utilizado nas análises é da Topometrix, Modelo TMX 2010, com scanner de 7 μm . O conjunto cantilever-agulha utilizado é de nitreto de silício, com constante de mola de 0,06 N/m.

A Figura 1 mostra uma imagem típica da topografia de uma dada região da amostra obtida após a secagem por cerca de 12 horas. Observa-se nesta imagem estruturas planas com tamanhos que variam de 100 a 300 nm, sobre o substrato de mica. As partículas apresentaram espessuras que variaram de 2,2 a 2,9 nm. De acordo com Shackelford (1996) a célula unitária da coordenação tetraédrica e octaédrica da caulinita tem espessura de 0,737 nm e portanto as partículas visualizadas na Figura 1, da caulinita do solo podzólico de Pindorama, possui de três a quatro células unitárias.

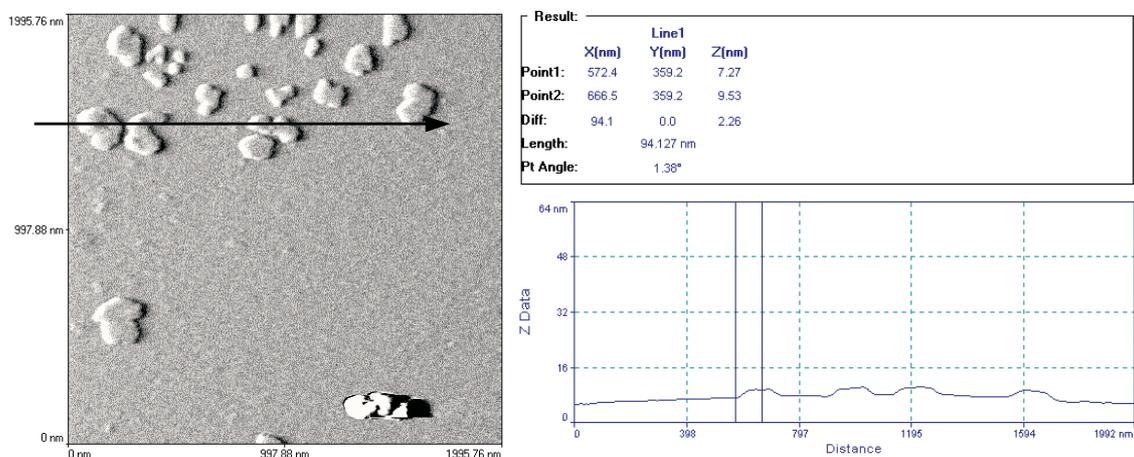


Figura 1. Imagem da topografia das partículas de argila obtidas por MFA e perfil horizontal.

PA/17, CNPDIA, out/97, p.3

Uma imagem com mais detalhes de uma das partículas da Figura 1 é apresentada na Figura 2. É apresentado, além do modo de topografia, os modos de força lateral direta e reversa e um perfil da topografia da partícula. A espessura da partícula medida no perfil é de 2,73 nm indicando a presença de 4 células unitárias. As imagens de força lateral refletem a torção da agulha na amostra devido a diferenças de materiais. Neste caso as partículas são bastante finas e as imagens de força lateral fornecem um contraste, entre a partícula e o substrato (mica), melhor que a imagem de topografia. Vale ressaltar a que a força lateral reversa apresentou uma tonalidade invertida com relação à da força lateral direta, devido ao efeito da inversão da reflexão do laser no fotodiodo. Nas 3 imagens da Figura 2 observa-se a ausência de materiais depositados na superfície das partículas, o que é plenamente justificável, devido aos tratamentos realizados para purificação das partículas.

O procedimento de preparo das amostras, as calibrações e análises realizadas mostraram-se adequadas ao estudo proposto e apresentam um grande potencial em estudos de mineralogia e morfologia das partículas do solos e de suas interações com outros materiais inorgânicos e orgânicos.

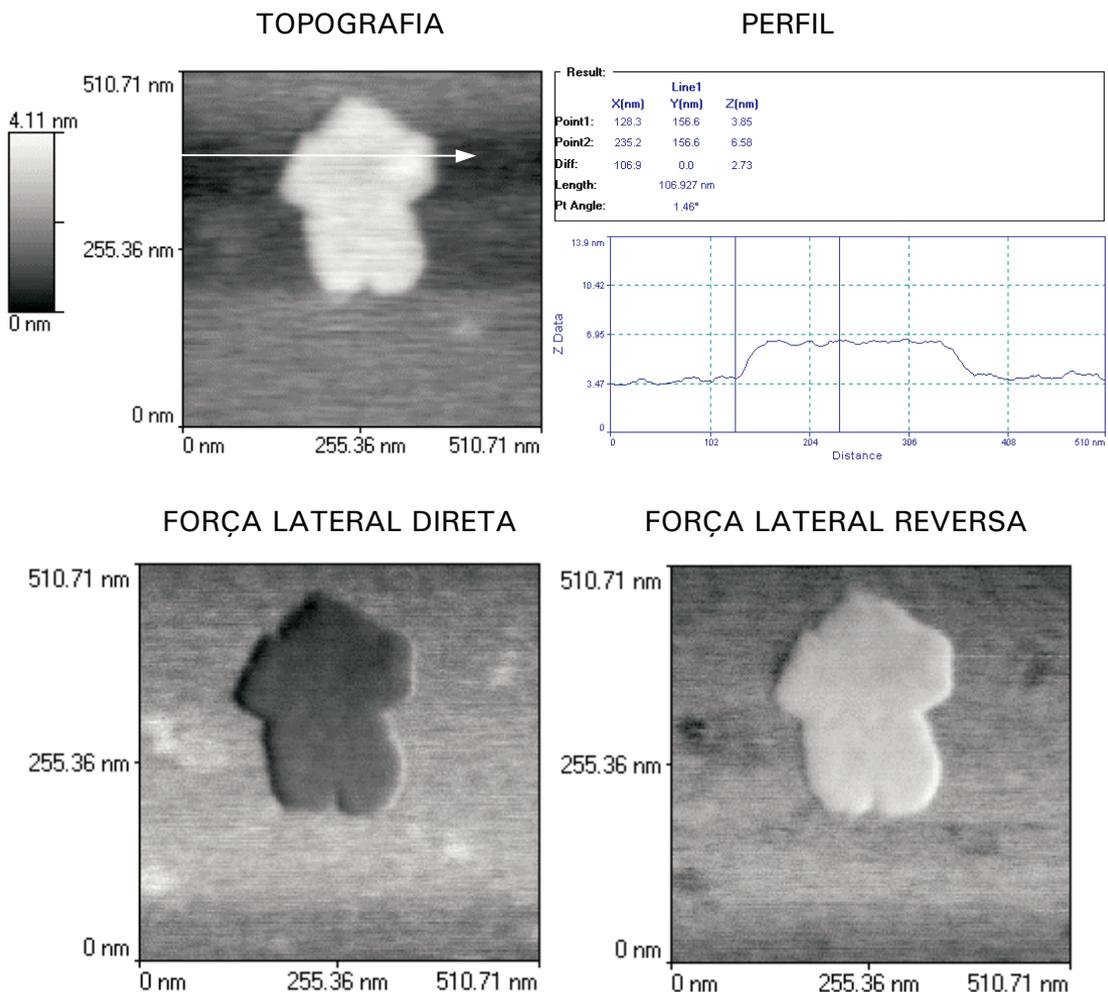


Figura 2. Partícula de caulinita em substrato de mica analisada por MFA, nos modos de força lateral de topografia, juntamente com um perfil horizontal mostrando a espessura da partícula.

PA/17, CNPDIA, out/97, p.4

Referências Bibliográficas

- BINNING, G.; QUATE, C.F.; GERBER, C. Atomic force microscope. **Physical Review Letters**, v.56, n.9, p.930-933, 1986.
- SCHEIDEGGER, A.M.; SPARKS, D.L. A critical assessment of sorption-desorption mechanisms at the soil mineral/water interface. **Soil Science**, v.161, n.12, p.813-831, 1996.
- OHNESORGE, F.; BINNING, G. True atomic resolution by atomic force microscopy through repulsive and attractive forces. **Science**, v.260, p.1451-1456, 1993.
- DUCKER, W.A.; SENDEN, T.J.; PASHLEY, R.M. Measurement of forces in liquids using a force microscope. **Langmuir**, v.8, p.1831-1836, 1992.
- MAURICE, P.A. Scanning probe microscopy of mineral surfaces. In: Environmental Particles, vol. 4. Structure and surface reactions of soil particles. P.M. Huang, N. Senesi; J. Buffle (eds.) Wiley, New York, 1997.
- BLUM, A.E.; EBERL, D.D. Determination of clay thickness and morphology using scanning force microscopy. In: Water-rock interaction. Y.K. Kharaka; A.N. Maest (eds.) Proceedings of the 5th international symposium on water-rock interaction, Park City, Utah, A.A. Balkema, Rotterdam, p.133, 1992.
- GRANTHAM, H.C.; DOVE, P.M. Investigation of bacterial-mineral interactions using fluid tapping mode atomic force microscopy. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v.60, p.2473-2480, 1996.
- LINDGREEN, H.; GARNAES, J.; HANSEN, P.L.; BESENBACH, F.; LAEGSGAARD, I.; GOULD, S.A.; HANSMA, P.K. Ultrafine particles of north sea illite/smectite clay minerals investigated by STM and AFM. **American Mineralogist**, v.76, p.1218-1222, 1991.
- MAURICE, P.A.; HOCELLA, PARKS, G.A.; SPOSITO, G.; SCHWERTMANN, U. Evolution of hematite surface microtopography upon dissolution by simple organic acids. **Clay and Clay Minerals**, v.43, p.29-38, 1995.
- SHACKELFORD, J.F. Introduction to materials science for engineers. 4th ed. Prentice Hall, Inc., New Jersey, 1996.