

CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA E ESTRUTURAL DAS GRAFITAS PERTENCENTES A SEQUÊNCIA METASSEDIMENTAR DE PITANGUI – MG

Palavras-Chave: GRAFITAS-1, TERMOMETRIA-2, PETROGRAFIA-3, RAMAN-4

LEONARDO DE SOUZA DA SILVA, IG – UNICAMP
PROF. DR. WAGNER DA SILVA AMARAL (Orientador), IG - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

A grafita é um mineral de grande importância industrial e tem se tornado cada vez mais relevante na atualidade, devido às suas amplas propriedades e seus usos em diversos campos, como a fabricação de lápis, lubrificantes, tintas, cadinhos e peças de automóveis. Além disso, novas áreas do campo da tecnologia também estão intimamente relacionadas à grafita, como a produção de nanotubos de grafeno, cujo material base é a grafita. (Palacio et al,2021). No Brasil, o mineral possui uma importância ainda maior, já que o país é o terceiro maior fornecedor mundial de grafita e pode possuir a segunda maior reserva do mundo (Brasil, 2014),

Apesar de sua importância, ainda existem controvérsias e lacunas de conhecimento sobre a grafita, em especial sobre os processos de formação e as condições geológicas que favorecem sua ocorrência. Essas questões são especialmente relevantes nas regiões de Pitangui e Pará de Minas, em Minas Gerais, onde ocorrem grafitas microcristalinas disseminadas em rochas metamórficas.

O objetivo deste trabalho é caracterizar a grafita contida em filitos grafitosos e carbonáceos associados à sequência metassedimentar de Pitangui. A área de estudo está controlada estruturalmente por camadas de rochas dobradas como antififormes de dimensões decamétricas, próximas a uma antiga área de mineração artesanal. (Marinho et al,2018). O estudo consistiu em coletar amostras na região e

aplicar métodos analíticos, como análises petrográficas, químicas e termométricas por microscopia óptica, além de espectroscopia Raman. O principal objetivo é realizar uma caracterização petrográfica e estrutural das grafitas pertencentes à sequência metassedimentar de Pitangui, possibilitando inferir o pico metamórfico que originou a grafita, além de contextualizar do ponto de vista geológico a origem desses depósitos. Os resultados deste trabalho irão contribuir para melhorar o nosso entendimento da formação e evolução das grafitas e também para identificar novas oportunidades de exploração e utilização deste mineral.

Segundo Marinho et al (2018) a região de Pitangui, em Minas Gerais, é de grande importância geológica, com uma sequência metassedimentar que se sobrepõe em discordância erosiva ao Grupo Pitangui, composto por rochas metavulcânicas ácidas e intermediárias de caráter riolítico a andesítico, com forte participação de materiais vulcanoclásticos, além de intercalação de rochas metassedimentares como filitos carbonosos, *metacherts* puros a ferruginosos e Formação Ferrífera Bandada. A sucessão estratigráfica na região é composta por rochas arqueanas e paleoproterozóicas, com o embasamento granítico arqueano recoberto pelo Grupo Nearqueano Pitangui e uma sequência de fluxos vulcânicos ultramáficos a intermediários e piroclásticos com sedimentos associados.

MÉTODOS:

Para realização dos métodos abaixo descritos, foi necessário tanto a adoção de técnicas analíticas qualitativas como de técnicas quantitativas. Neste sentido, a petrografia e a espectrometria Raman foram fundamentais para a caracterização petrográficas e mineralógica e da caracterização da físico-química, bem como cálculos termométricos das ocorrências das grafitas disseminadas na sequência metassedimentar de Pitangui-MG.

Dados de campo

Os métodos o tratamento dos dados de campo foi dividido em três etapas: i) levantamento de campo; ii) croqui digital e; iii) caracterização estrutural dos dados. Durante o levantamento de campo, realizado em quatro dias, foram feitos o reconhecimento da área, levantamento e dimensão das cavas, registro fotográfico e coleta de onze amostras, com cuidado para garantir sua qualidade e integridade.

Em seguida, foi elaborado um croqui digital com base na viagem de campo e desenvolvida hipóteses para a ocorrência das grafitas. Por fim, a partir dos dados estruturais recolhidos com o uso equipamentos geológicos, bússola de campo e aplicativos de medidas estruturais, foi criada uma tabela de dados estruturais e realizada uma análise no estereograma por meio do acúmulo de polos de planos de medidas estruturais de planos de foliação do filito grafitoso. Essa análise foi feita utilizando o programa Stereonet, uma ferramenta gráfica utilizada para determinar padrões de orientação e avaliar estruturas geológicas.

Caracterização petrográfica:

A caracterização petrográfica foi realizada com base em análises qualitativas, partindo do macro para o micro, com a utilização de lupa de bancada e microscópio óptico. A análise foi complementada posteriormente com espectroscopia Raman para identificar as espécies moleculares presentes nas amostras. Das onze amostras coletadas, duas (PD19-106A e PD19-106B) foram escolhidas para análise e caracterização com os equipamentos disponíveis no Laboratório de Microscopia Didático (LMD) do Instituto de Geociências.

Para análise com lupa de bancada, primeiramente as amostras foram analisadas em macroescala para analisar a mineralogia, definindo-se as regiões de interesse para seções petrográficas. Para a análise com microscopia óptica, foram confeccionadas duas lâminas (106A e 106B) a partir de amostras encontradas em regiões distintas do afloramento grafitoso, nas quais foram constatadas diferenças em seus litotipos. Os microscópios ópticos DM750 da Leica foram utilizados para analisar as lâminas com objetivas de diferentes ampliações (4x, 10x, 40x e 100x) e classificar e discriminar a mineralogia das rochas hospedeiras, além das tipologias e morfologia das grafitas hospedadas.

OBTENÇÃO DO ESPECTRO RAMAN

Para estudar amostras de grafita do tipo microcristalina ou "amorfa" através da Espectroscopia Raman, não foi possível utilizar lâminas petrográficas (106A e 106B) usadas na caracterização petrográfica, pois o polimento de amostras em lâminas delgadas gera deformação da estrutura da grafita quando analisada via Raman. Selecionou-se a amostra PD19-106B a qual foi britada manualmente e selecionado partes diversas da amostra para garantir melhor homogeneização das grafitas ao longo da amostra.

Em seguida, realizou-se a moagem com o uso do almofariz de ágata, cominuindo os pedaços em um intervalo de 2 a 3 minutos. Posteriormente, foi feita a separação manual do concentrado grafitoso de óxidos presentes na massa, utilizando um ímã. O material grafitoso (escuro) foi separado das demais partículas associadas a outros materiais e posteriormente analisado no Espectrômetro Xplora da Horiba, disponível no LAMULT - Laboratórios de Multiusuários, vinculado ao IFGW - Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP.

Cálculos Termométrico:

Utilizando da metodologia de Beyssac et al. (2002) e Aoya et al. (2010), é possível adotar a correlação entre o grau de organização do material carbonoso e a intensidade do metamorfismo, tanto para rochas

metamorfizadas regionalmente como afetadas por metamorfismo de contato.

A cristalinidade ou grau de organização cristalográfica é obtida pelo cálculo dos parâmetros R1 (Equação 1) e R2 (Equação 2). Sendo R1 definido como razão entre a intensidade dos picos contidos nas bandas D1 e G e R2 definido como a razão entre as áreas sob as curvas presentes nas bandas D1, D2 e G (Vide Figura 1).

$$R1 = \frac{D1_{(intensidade)}}{G_{(intensidade)}}$$

$$R2 = \frac{D1_{(área)}}{D1_{(área)} + D2_{(área)} + G_{(área)}}$$

Figura 1. Parâmetros R1 e R2 representados pela equação 1 e 2

Para a equação 2 é necessário o cálculo da área sob as curvas presentes nas bandas D1, D2 e G. Sendo assim, foram utilizados softwares como Excel, Java J e Matlab. Dois métodos foram testados no Excel, o primeiro utilizando valores em formato (.txt) sem tratamento obtidos através da análise do Micro Raman Xplora e o segundo utilizando a imagem do espectro gerado na análise do Ramam, em ambos os casos, definiu-se o intervalo de interesse de cada banda para cálculo de área.

Diretamente no software Image J também foi possível calcular a área sob a curva de cada banda. Para isso, carregou-se a imagem do gráfico de espectroscopia Raman obtido no Microraman Xplora e processou a imagem e os parâmetros de cada eixo x e y, analisando a área a partir da função "Measure", delimitando um "Polígono" que gerava a área delimitada em cada banda.

Com os dados obtidos, tornou-se possível a relação estabelecida entre R2 e as condições máximas de temperatura alcançadas durante o metamorfismo progressivo até o pico térmico. Neste sentido, utiliza-se a (Equação 3) dada pela relação linear entre o parâmetro R2 e a temperatura de formação da grafita (Beysac et al., 2002). (Vide Figura 2)

$$T_{(°C)} = (-445) \times R2 + 641$$

Figura 2. Parâmetros (T°C) - temperatura de alcance do pico metamórfico segundo (Beysac et al., 2002)

Outro modo foi proposto por Aoya et al. (2010) este se assemelha ao de Beysac et al. (2002) entretanto novos dados são adquiridos para rochas de metamorfismo de contato. A relação estabelecida entre R2 e a temperatura é dada pela seguinte equação do segundo grau (Equação 4), dada pela relação quadrática entre R2 e a temperatura de formação da grafita (Aoya et al., 2010) (Vide Figura 3).

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

Figura 3. Parâmetros (T°C) - temperatura de alcance do pico metamórfico segundo Aoya et al. (2010)

O grau de cristalinidade é obtido pela equação de Tuinstra-Kononing ou fórmula de Knight (Ferrari e Robertson, 2000; Mathews et al., 1999; Tuinstra e Koenig, 1970) que estabelece uma relação inversamente proporcional entre o tamanho de cristalito (L_a) e o parâmetro R1 (Equação 5), dado pela Relação entre o parâmetro R1 e o tamanho do cristalito (Ferrari e Robertson, 2000) (Vide Figura 4).

$$L_a = C(\lambda) \times R1^{-1}$$

Figura 4. Parâmetro L_a - Define o grau de cristalinidade da grafita (Ferrari e Robertson, 2000).

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Dados de campo e caracterização petrográfica:

Ao estabelecer paralelos das análises da atividade realizada em campo, as duas amostras coletadas na área que foram posteriormente analisadas em laboratório, percebe-se a discriminação de dois litotipos. A primeira amostra, associada a um filito quartzoso (106B), enquanto a segunda amostra, mais pelítica (106A).

A presença de matriz de granulação fina e escura associada a grafita, muscovita e outros minerais como óxidos que ocorreram devido ao intemperismo sugere que ambas as amostras experimentaram deformação em condições metamórficas semelhantes. Os veios de quartzo orientado e recristalizado, assim como o quartzo policristalino com presença de sigmoide, indicam que ambas as amostras foram submetidas a deformações dúcteis, como as causadas por dobramento.

Quanto às formas da grafita, a amorfa ou microcristalina é normalmente encontrado em rochas que sofreram metamorfismo a temperaturas mais baixas, enquanto que a grafita em *flake e lump* é normalmente encontrado em rochas que atingiram metamorfismo a temperaturas mais altas.

Em resumo, a análise petrográfica das amostras coletadas na região de Pitangui sugere que a grafita se concentrou como resultado do metamorfismo e deformação de rochas sedimentares sob condições que estariam possivelmente correlacionadas a baixa pressão e baixa temperatura, dentro da fácies xisto verde inferior a anfibolito superior. A forma amorfa da grafita pode indicar que o metamorfismo ocorreu em temperaturas mais baixas que não tiveram energia suficiente para recristalizar a grafita. A presença de veios de quartzo orientados e

recristalizados e de quartzo policristalino com extinção sigmoide é comum e reflete um estágio deformacional dinâmico. (Vide Figura 5)

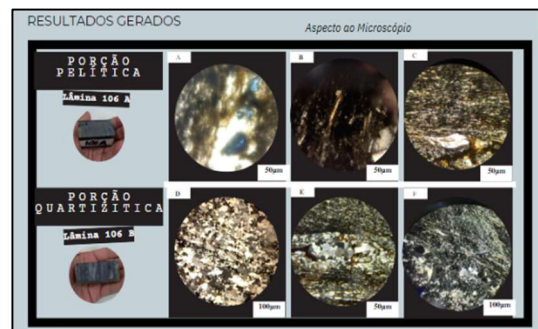


Figura 5. Mosaico de análises de amostra

Resultados dos dados da espectroscopia Raman e cálculos termométricos

Segundo Amaral Junior e Baldan (2017), pela morfologia do espectro e respostas ou presença das bandas D e D' (equivalentes a D1 e D2) as grafitas podem ser caracterizadas. No caso da amostra (PD19-106B) está se correlaciona a grafita de grão fino (GGF) (Vide Figura 6)

Concomitantemente a isso os dados obtidos a partir dos cálculos termométricos, como proxy geotermal, indicam a faixa com temperatura que variam de 424,5° a 564,3 °C, estando de acordo com a fácies xisto verde (Vide Tabela 1)

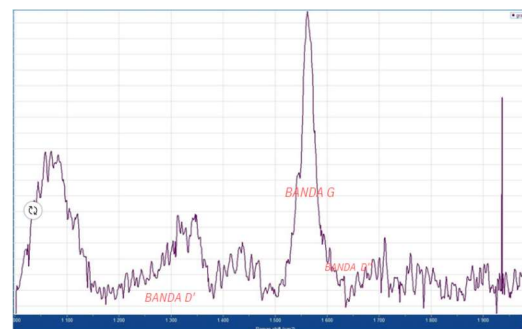


Figura .6 Espectro Raman da grafita analisada

TABELA DE DADOS REFERENTES AO CÁLCULO TERMOMÉTRICO														
Amostra -	D1 (D)			G			D2			Parâmetros		Temperatura		LA
Medida	Área	Posição	Altura	Área	Posição	Altura	Área	Posição	Altura	R1	R2	Beyssac et al. (2002)	Aoya et al. (2010)	
PD19-106B	1752,6	1332,0	26	3086,6	1560,0	90,0	56,0	1620	18,0	0,3	0,4	481,7	488,8	284,8
PD19-106B	1228,4	1332,0	26	3437,5	1560,0	90,0	1228,4	1620	18,0	0,3	0,2	548,3	564,3	284,8
PD19-106B	5923,2	1332,0	90	3878,5	1560,0	90,0	2373,5	1620	85,0	1,0	0,5	424,5	427,3	82,5

Tabela 2 – TABELA DE DADOS OBTIDOS DO CÁLCULO TERMOMÉTRICO.

CONCLUSÕES:

Os resultados das análises permitem inferir que a grafita se concentrou nesta região como resultado do metamorfismo e deformação de rochas sedimentares sob condições de baixa pressão e baixa temperatura (424-564 °C), dentro da fácies xisto verde inferior a anfíbolito superior. A forma amorfa da grafita pode indicar que o metamorfismo ocorreu em temperaturas mais baixas que não tiveram energia suficiente para recristalizar a grafita.

A cristalinidade dos grãos das grafitas (hospedados no filito carbonoso) quando aliada a fundamentos dos espectros Raman e somados a estudos isotópicos, devem contribuir para averiguar a possibilidade de material orgânico querogênio pré-existente, ser ou não a fonte de carbono principal para a formação da grafita. Em suma, espera-se que em estudos futuros possam ser obtidos novos resultados e informações que permitam inferir o contexto geológico responsável pela origem desses depósitos, bem como levantar novos questionamentos sobre a presença de materiais orgânicos em contextos geológicos de idades arqueana e paleoproterozóica.

BIBLIOGRAFIA

1. Amaral Junior, M. A.; Baldan, M. R. (2017). **Rotina de ajuste do espectro Raman de primeira ordem para materiais carbonosos**. São José dos Campos: INPE. Acesso em 31 de julho 2023, <<http://mtc-m21b.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m21b/2017/07.12.19.35/doc/publicacao.pdf>>
2. Aoya, M.; Kouketsu, Y.; Endo, S.; Shimizu, H.; Mizukami, T.; Nakamura, D.; Wallis, S. (2010). **Extending the applicability of the Raman carbonaceous-material geothermometer using data from contact metamorphic rocks**. *Journal of Metamorphic Geology*, 28(9), 895-914.
3. Beyssac, O.; Goffé, B.; Chopin, C.; Rouzaud, J. N. (2002). **Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer**. *Journal of Metamorphic Geology*, 20, 859–871.
4. Brasil. Sumário Mineral. Departamento Nacional de Produção Mineral, 2014.
5. Ferrari, A. C. (2007). **Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects**. *Solid State Commun*, 143, 47–57. Acesso em 30 de julho de 2023, <<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>>.
6. Ferrari, A. C.; Robertson, J. (2000). **Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon**. *Physics Review B*, 61, 14095–14107. Acesso em 30 de julho de 2023, <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>>.
7. Marinho, M.S., Silva, M.A., Lombello, J.C., Di Salvo, L.P. Silva, R.N., Féboli, W.L., and Brito, D.C., 2018, **Projecto ARIM-Áreas de elevante Interesse Mineral – Noroeste do Quadrilátero Ferrífero – Mapa Geológico Integrado do Sinclínório Pitangui, Belo Horizonte**, CPRM, 2018, 1 map, scale 1:75 000
8. Mathews, M. J.; Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Endo, M. (1999). **Origin of dispersive effects of the raman d band in carbon materials**. *Condensed Matter and Material Physics*, 59, 6585–6588. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.R6585>>
9. Minas Gerais. **Recursos Minerais de Minas Gerais: síntese do conhecimento sobre as riquezas minerais, história geológica, e ambiente e mineração de Minas Gerais / Pedrosa-Soares, Antônio Carmeio los; Voll, Eliane; Cunha, Edson Campos (coordenadores)**. Belo Horizonte: Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais (CODEMGE)— 2018.
10. Palacio, Mariana Giacomini et al. **GRAFENO: O NOVO MATERIAL DE GRANDE PONTENCIAL PARA ÁREA INDUSTRIAL**. ETIC-ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA-ISSN 21-76-8498, v. 17, n. 17, 2021.
11. Tuinstra, F.; Koenig, J.L. (1970). **Raman Spectrum of Graphite**. *Journal of Chemistry and Physics*, 53, 1126–1130.