

Desordem ocupacional em Ti-granada natural - schorlomita.

Erica Gonçalves Gravina^{1,*} (PG), Nelson Gonçalves Fernandes¹ (PQ).

*egogra@gmail.com

¹Universidade Federal de Minas Gerais.

Av. Antonio Carlos 6627. Pampulha / Belo Horizonte – MG. CEP 31270-901

Palavras Chave: difração de raios X, distribuição catiônica, Ti-granada.

Introdução

Estruturas ideais podem ser consideradas aquelas nas quais é possível descrever uma cela unitária 100% representativa das celas que formam o cristal. Nestes casos, os sítios cristalográficos, que são simetricamente equivalentes, devem ser ocupados pela mesma espécie química e o composto resultante é definido como tendo uma fórmula química ideal¹.

Muitos compostos não apresentam esta idealidade, possuem em suas estruturas um mesmo elemento ocupando sítios cristalográficos diferentes ou um mesmo sítio sendo ocupado por mais de uma espécie química. Nestas estruturas desordenadas, as posições relativas das espécies químicas não são regulares ao longo do cristal. Dessa forma, a cela que melhor representa o cristal é uma cela estatística que expressa a probabilidade de certo sítio ser ocupado por determinado átomo. Nestes casos, o composto é mais bem definido pela fórmula cristaloquímica, na qual se consideram a estequiometria e a percentagem de ocupação do elemento químico no sítio cristalográfico¹.

Silicatos constituem mais de 95% (em massa) da crosta e manto terrestre. São largamente usados em vidros, cerâmicas, peneiras moleculares, dispositivos eletrônicos e catalisadores. Silicatos formam uma grande família de compostos e, portanto, fornecem uma fértil base para estudos comparativos². Em silicatos, de um modo geral, os íons Si⁴⁺ ocupam sítios tetraédricos, entretanto, em compostos naturais esses sítios podem ser ocupados por outros cátions, como Fe³⁺, Fe²⁺ e Al³⁺. Ademais, estes íons podem apresentar diferentes coordenações e assim, ocuparem mais de um sítio, por exemplo, Al³⁺ pode apresentar coordenação tetraédrica ou octaédrica, o que denota assim, uma desordem ocupacional.

Resultados e Discussão

Análises química em Microsonda Eletrônica evidenciaram a presença de cálcio, titânio, silício e ferro como elementos majoritários na estrutura da schorlomita estudada, enquanto magnésio e alumínio constituem elementos minoritários, e zircônio e manganês aparecem em menos de 1% em peso de seus respectivos óxidos. A estrutura então foi resolvida pelo método direto, com dados de monocristal, para os elementos majoritários. A Espectroscopia Mossbauer foi realizada em duas etapas, a 298 K e a 110 K. O abaixamento da

32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

temperatura nesta análise foi de fundamental importância uma vez que, a temperatura ambiente, foi observada uma delocalização eletrônica entre Fe³⁺ octaédrico e Fe²⁺ dodecaédrico. A estabilidade do cristal decorrente da baixa temperatura sugere um modelo com a presença de Fe³⁺ em dois sítios de ocupação, octaédrico e tetraédrico, e também sugere a presença de Fe²⁺ nos sítios dodecaédrico e octaédrico. Espectroscopia no Infravermelho apresentou banda intensa em 603 cm⁻¹ e bandas menos intensas em 668, 514 e 351 cm⁻¹ implicando na presença de Ti⁴⁺ octaédrico, como discutido por Tarte *et al.*³. O primeiro refinamento da estrutura pelo método de monocristal foi feito com fator de estrutura para íons e com os elementos majoritários alocados da seguinte forma Ca²⁺ e Fe²⁺ no sítio dodecaedro, Ti⁴⁺, Fe³⁺ e Fe²⁺ no sítio octaédrico, e Si⁴⁺ e Fe³⁺ no sítio tetraédrico, conforme resolução da estrutura. Posteriormente foram propostos refinamentos com distribuição de magnésio e alumínio nos sítios octaédrico e tetraédrico. A escolha do melhor modelo foi baseada nos resultados estatísticos R, wR e S dos refinamentos. O modelo escolhido indicou que a melhor alocação de ambos os elementos, Mg²⁺ e Al³⁺, é no sítio octaédrico. O último refinamento foi realizado liberando-se as ocupações de Ca²⁺, Ti⁴⁺ e Si⁴⁺ enquanto os demais elementos mantiveram-se fixos.

Conclusões

Por meio de diferentes técnicas, adicionadas à difração de raios X de monocristal, foi possível a determinação da desordem estrutural e a definição da fórmula cristaloquímica que melhor representa a schorlomita estudada: {Ca²⁺_{2,98(1)}Fe²⁺_{0,04(1)}} [Ti⁴⁺_{0,94(1)}Fe³⁺_{0,70(2)}Fe²⁺_{0,21(1)}Mg²⁺_{0,16(2)}Al³⁺_{0,13(1)}] (Si⁴⁺_{2,40(1)}Fe³⁺_{0,54(6)})O²⁻₁₂.

Agradecimentos

Dra. Victória R. P. Marciano, do Museu de Mineralogia Prof. Djalma Guimarães (Belo Horizonte, MG), pela concessão da amostra de schorlomita, suporte financeiro da FAPEMIG e CNPq.

¹Scordari, F., In Giacovazzo, C. *et al.* Fundamentals of Crystallography. 1995, 2a. ed. IUCr. 436.

²Coppens P. X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding. 1997

³Tarte, P.; Cahay, R. e Garcia, A., Phys. Chem. Minerals 1979, 4, 55.