

OBSERVAÇÃO DA MORFOLOGIA DE SOLOS POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA*

por

C.M.P. VAZ¹, V. BARANAUSKAS², S. CRESTANA¹,
C.R. RODRIGUES³, M. FUKUI³, L.C. HERMES⁴

RESUMO -- Este trabalho utiliza a técnica de Microscopia de Força Atômica para a obtenção de imagens em nível microscópico e atômico de superfícies de argilas. Procedimentos do preparo e obtenção de imagens são apresentadas, bem como a forma de interpretação e quantificação. As imagens apresentadas com áreas desde 30.000 nm x 30.000 nm até 2,0 nm x 2,0 nm são discutidas visando o estabelecimento dos parâmetros qualitativos e quantitativos para sua interpretação. As imagens em nível microscópico possibilitaram a identificação de partículas individuais e agregadas e as imagens em nível atômico possibilitaram a identificação de ligações Si-O, C-C e C-H.

INTRODUÇÃO

O solo é um sistema poroso composto das fases sólida, líquida, gasosa e organismos vivos. A fase sólida é formada de componentes orgânicos e inorgânicos. Os componentes inorgânicos são constituídos de partículas com tamanhos desde coloidal ($< 2 \mu\text{m}$) até cascalho ($> 2\text{mm}$), sendo que os componentes inorgânicos, tanto quanto os orgânicos afetam as propriedades dos solos e sua disponibilidade como um meio para o crescimento vegetal.

Esses componentes inorgânicos são divididos quanto ao tamanho em areia (2000 a $50 \mu\text{m}$), limo (50 a $2 \mu\text{m}$) e argila ($< 2 \mu\text{m}$). Segundo Bohn et al., 1979, na maioria dos solos as frações areia e silte são compostas de minerais primários como quartzo e feldspatos. A maior parte da fração argila dos solos são minerais secundários como carbonatos, minerais de enxofre, minerais silicatos de camadas ("layer silicates") e vários óxidos, sendo os minerais silicatos de camadas os mais importantes destes. As estruturas mais comuns são os chamados filosilicatos, que são estruturas laminares. Eles são chamados também de minerais de argila, pois a fração de tamanho argila ($< 2 \mu\text{m}$) são em grande parte compostas de filosilicatos. Esses minerais de argila possuem uma combinação estrutural de duas unidades planares, uma de tetraedros de Si-O e outra de octaedros de cátions (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+}) com oxigênios ou OH, formando uma estrutura espacial em camadas.

A fração argila, composta na sua maioria pelos minerais de argila é a fração mais importante e ativa dos componentes inorgânicos do solo. Sendo assim, a identificação e quantificação destes é importante tanto para estudos de classificação e gênese dos solos, como para o entendimento das propriedades dinâmicas que ocorrem nos poros dos solos.

* Este trabalho contou com o apoio financeiro da FAPESP, Proc. nº90/3773-7 e institucional da EMBRAPA/NPDIA

¹ Pesquisadores da EMBRAPA/NPDIA, C.P. 741, CEP 13560-970, São Carlos/SP.

² Professor da FEE/UNICAMP, C.P. 6101, CEP 13100, Campinas/SP.

³ Alunos de Pós-Graduação da FEE/UNICAMP, C.P. 6101, CEP 13100, Campinas/SP.

⁴ Pesquisador da EMBRAPA/CNPDA, C.P. 69, CEP 13820, Jaguariúna/SP.

Para se estudar os minerais de argila do solo, muitas técnicas são utilizadas. Entre elas, procedimentos de identificação química, difração de raios X, técnicas de microscopia (óptica e eletrônica), análise térmica diferencial, difração de nêutrons e ressonância magnética nuclear (Klute, 1986).

Recentemente foi desenvolvida uma técnica conhecida como microscopia de força atômica, MFA (Binning et al. 1986), que fornece imagens da superfície de materiais a nível microscópico e atômico. Esta técnica é baseada na varredura de uma dada amostra por uma agulha de prova, medindo-se ponto a ponto a força de repulsão entre os átomos da amostra e da agulha.

O poder de resolução espacial desta técnica permite, em alguns casos, a observação dos átomos desta superfície, sendo portanto uma ferramenta muito potente para estudos de estruturas de argilas e interações com substâncias orgânicas e inorgânicas. Podem ser obtidas também com a MFA, imagens com resoluções micrométricas, sendo portanto útil no estudo morfológico descritivo das partículas do solo e suas inter-relações com os agentes externos do solo. Nos últimos anos, esta técnica tem sido bastante utilizada em trabalhos nos mais variados campos do conhecimento. Entre eles podemos destacar medidas de espessura e rugosidade de filmes finos, estrutura de cristais (Baranauskas et al., 1991), estudo de moléculas orgânicas e biomoléculas (Hasma et al., 1988) incluindo DNA e polipeptídeos, supercondutores a altas temperaturas e adsorção de átomos e moléculas em superfícies.

Neste trabalho utilizamos a MFA para mostrar o seu potencial de aplicação em estudos de mineralogia e morfologia de solos. Utilizando amostras de partículas de solos da fração argila, obtivemos imagens com áreas de amostragem desde 30.000 nm x 30.000 nm até 2,0 nm x 2,0 nm.

As imagens apresentadas são analisadas de modo qualitativo (descritivo) e quantitativo, evidenciando aspectos relevantes na avaliação morfológica das estruturas das partículas analisadas. Nas análises quantitativas foram utilizadas técnicas estatísticas (distribuições de frequências) e espectrais (Transformada de Fourier).

MATERIAIS E MÉTODOS

O solo utilizado para a obtenção das amostras de argila foi um podzólico da região de Pindorama-SP (Brasil). Análises prévias deste solo mostraram quantidades desprezíveis de sais solúveis e carbonatos e teor de matéria orgânica muito baixo. Segundo Kunze e Dixon (1986), nestes casos os pré-tratamentos podem ser simplificados sendo necessárias apenas dispersões mecânicas e químicas.

O tratamento escolhido foi portanto uma dispersão mecânica com agitador de alta rotação (10.000 rpm) por 15 minutos, com hexametáfosfato de sódio (1N), na proporção de 10 ml para cada 40 g de solo. Análises por difração de raios X indicaram a presença predominante de minerais de argila tipo caulinita (1:1).

As partículas de argila foram separadas das frações mais grossas inicialmente por peneiramento e lavagem em malha de 0,53 μm e posteriormente por sedimentação em água destilada numa proveta de 1 litro. O procedimento de sedimentação foi repetido 8 vezes e o tempo de cada sedimentação foi de 1 dia.

A solução resultante foi concentrada por evaporação a 60 °C, para uma solução final de 80 g/l. As amostras na forma sólida foram obtidas filtrando-se esta solução com vácuo num filtro de 0,2 µm até se formar uma fina camada de partículas depositadas no filtro. Ao secar, as partículas se desprenderam do filtro na forma de uma fina casca, que se quebrou em pequenos pedaços. Um desses pedaços foi devidamente fixado no porta-amostra e posteriormente analisado.

As imagens são obtidas medindo-se a força de repulsão entre a ponta de uma agulha e a amostra em diversos pontos, varridos automaticamente por um mecanismo X-Y piezoelétrico. A agulha é suportada por uma micro-viga engastada, cuja flexão é detectada por um sistema de interferometria a laser, conforme ilustra a Figura 1. Foram realizadas imagens com as seguintes áreas de amostragem: 30.000 nm x 30.000 nm, até 2,0 nm x 2,0 nm, ou com ampliações de 10³ a 10⁷ vezes, respectivamente.

A dificuldade da análise de amostras como as de argila é a de se monitorar forças de repulsão da ordem de 10⁻⁸N, sem a penetração da agulha na amostra ou sua contaminação com partículas soltas na superfície. Os parâmetros utilizados para a interpretação e quantificação foram: tamanho típico dos agregados, histograma de rugosidade, distribuição de tamanho de poros e medida e classificação das distâncias interatômicas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta a imagem da amostra de argila numa região de observação de 30.000 nm x 30.000 nm. Nesta escala pode-se observar uma estrutura composta de pontos claros que são partículas e regiões escuras que são poros e canais. Desta imagem foi possível quantificar a rugosidade da superfície através de um histograma que forneceu um perfil gaussiano, com valor mais provável de 530 nm e altura máxima de 1.060 nm. Foram observados poros de diversos diâmetros. Com o corte de seções transversais típicas e da Transformada de Fourier desta topografia, observou-se que os poros tem preferencialmente tamanhos de 6.100 nm a 730 nm.

A estrutura típica das argilas observadas apresenta partículas agregadas, como mostram as Figuras 3 e 4, que são imagens da amostra de argila, com áreas de amostragem de 800 nm x 800 nm e 500 nm x 500 nm respectivamente. Destas imagens, podemos distinguir com mais detalhes do que na Figura 2 as partículas com seus contornos e agregações. Na Figura 4 observamos com bastante nitidez as cavidades porosas. Nestes casos os tamanhos típicos das partículas estão em torno de 100 nm.

Focalizando um dos grãos da estrutura na escala de 50 x 50 nm começamos a observar a estrutura da superfície a nível atômico. Na figura 5 podemos ver claramente alguns contornos de grão, arranjos cristalinos e suas deslocções. Uma amplificação desta região é apresentada na figura 6, com 2,0 x 2,0 nm. A análise das distâncias interatômicas permite a identificação de átomos característicos. As distâncias identificadas foram 0,18 nm, 0,13 nm e 0,11 nm, correspondentes às ligações de Si-O, C-C e C-H respectivamente.

CONCLUSÕES

As imagens apresentadas fornecem informações dos tamanho, formas e contornos das partículas, agregação e em nível atômico, informações das estruturas atômicas cristalinas ou amorfas das partículas.

Obviamente as partículas da fração argila, apesar de mais simplificadas que de um solo completo, apresentam uma grande variação, podendo ser composta de caulinita e outros filosilicatos, óxidos de ferro, alumínio e manganês e eventualmente quartzo, feldspatos e micas. Desta forma, a identificação completa das estruturas atômicas por esta técnica não é algo evidente, mas suas imagens fornecem dados importantes tanto das estruturas em nível atômico, quanto em nível de partículas. Por exemplo, foi possível identificar uma quantidade muito grande de ligações de Si-O, o que sem dúvida fazem parte das estruturas tetraédricas da caulinita presente.

A experiência obtida com a realização deste trabalho, forneceu-nos subsídios importantes que serão utilizados nos trabalhos futuros. Essas conclusões são as seguintes:

1. O tipo das partículas agregadas formadas pela deposição das partículas em papel de filtro é conveniente, mas há necessidade de se testar também outros substratos, que possibilitem a observação das partículas de forma mais individualizada.
2. O procedimento de preparo de amostras utilizado, foi uma simplificação do método completo, considerando desprezíveis as quantidades de sais solúveis carbonatos e matéria orgânica. No entanto, a observação de ligações C-C e C-H, dão indicação de uma possível presença de matéria orgânica e carbonatos, como agregadores das partículas de argila. Desta forma, sugerimos que sempre que se utilize esta técnica para mineralogia de partículas do solo, se faça o procedimento completo de pré-tratamento, mesmo que as quantidades a serem eliminadas estejam em quantidades pequenas.

Como observação final, chamamos a atenção para a potencialidade desta técnica como desbravadora de uma nova fronteira em análise de meios porosos em nível microscópico e atômico. Como exemplo de uma aplicação importante, estamos atualmente concentrados na utilização da MFA para o estudo da adsorção de pesticidas na superfície de argilas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARANAUSKAS, V.; FUKUI, M.; RODRIGUES, C.R.; PARIZOTTO, N.; TRAVA AIROLDI, U.J. Direct observation of chemical vapor deposited diamond films by atomic force microscopy. *Applied Physics Letter*, mar.1992.
- BINNING, G.; QUATE, C.F.; GERBER, C. Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, v. 56, n.9, p. 930-933, 1986.
- BOHN, H.L.; MCNEAL, B.L.; O'CONNOR, G.A. *Soil chemistry*. New York: J. Wiley, 1979.
- HANSMA, P.K.; ELINGS, V.B.; MARTI, O.; BRACKER, C.E. Scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy: application to biology and technology. *Science*, v.242, n.4876, p. 209-216, 1988.
- KLUTE, A. *Methods of soil analysis*. Part 1: physical and mineralogical methods. 2.ed. Madison: American Society of Agronomy, 1986. (ASA Series Agronomy, 9).

- KUNZE, G.W.; SIXON, J.B. Pretreatment for mineralogical analysis. In: KLUTE, A. **Methods of soil analysis. Part 1: physical and mineralogical methods.** 2.ed. Madison: American Society of Agronomy, 1986. P.91-92. (ASA Series Agronomy, 9).

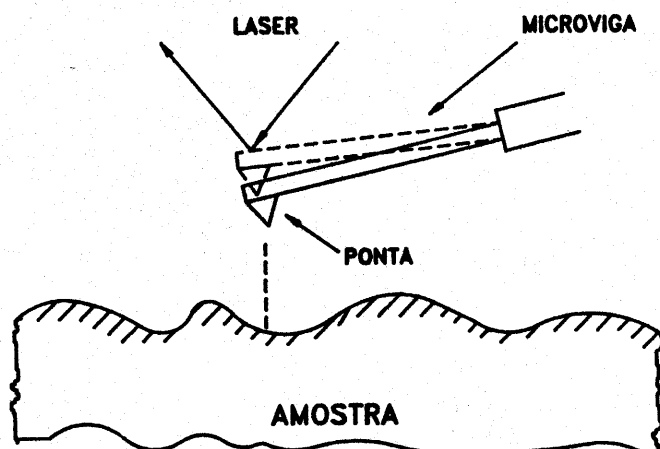


Figura 1. Esquema de obtenção de uma imagem por MFA

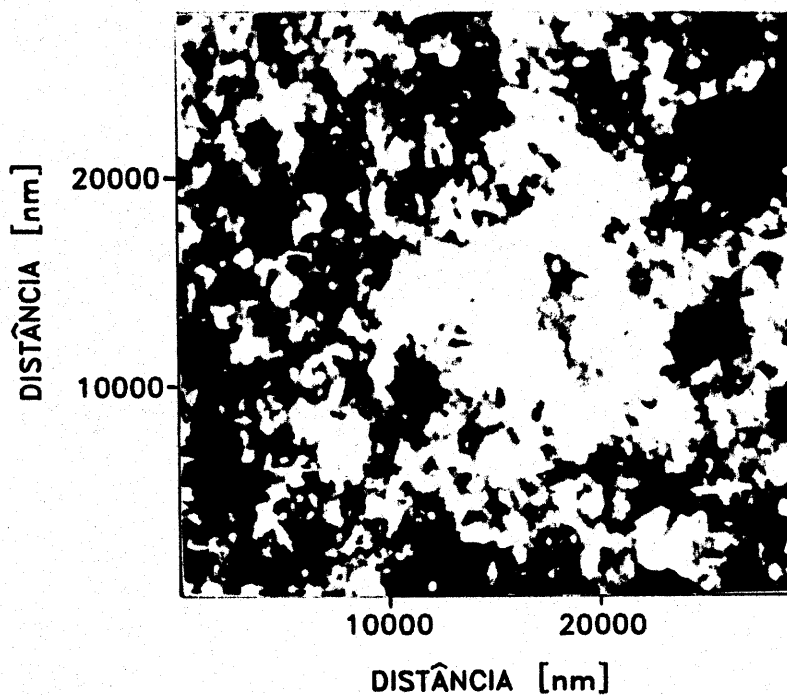


Figura 2. Imagem (30.000 nm x 30.000 nm), de uma amostra de argila por MFA

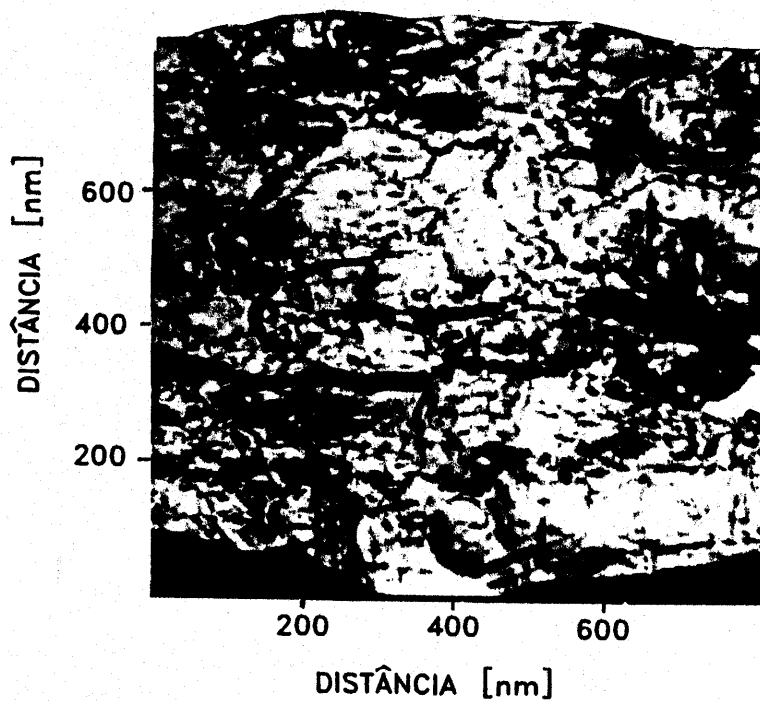


Figura 3: Imagem (800 nm x 800 nm) de uma amostra de argila por MFA

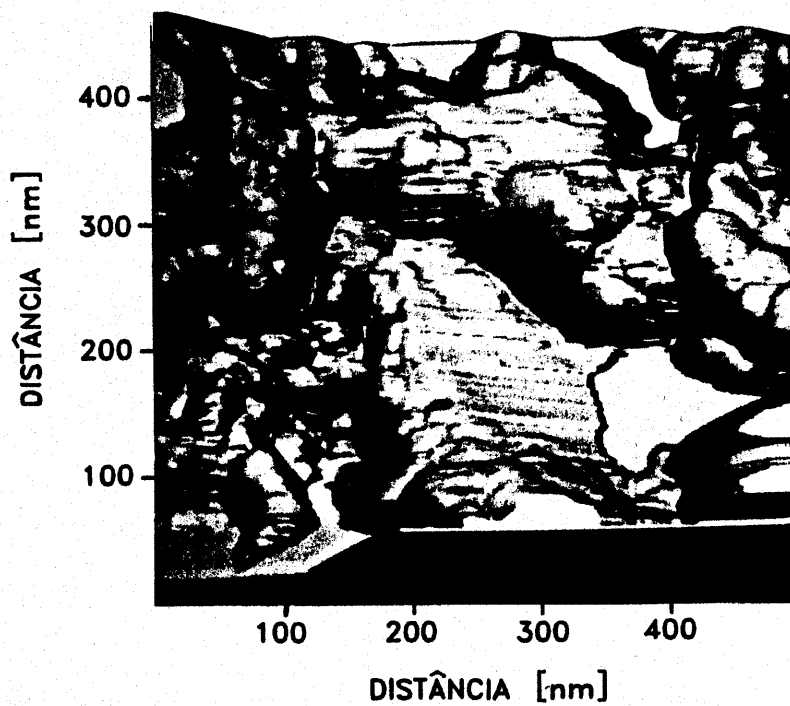


Figura 4: Imagem (500 nm x 500 nm) de uma amostra de argila por MFA

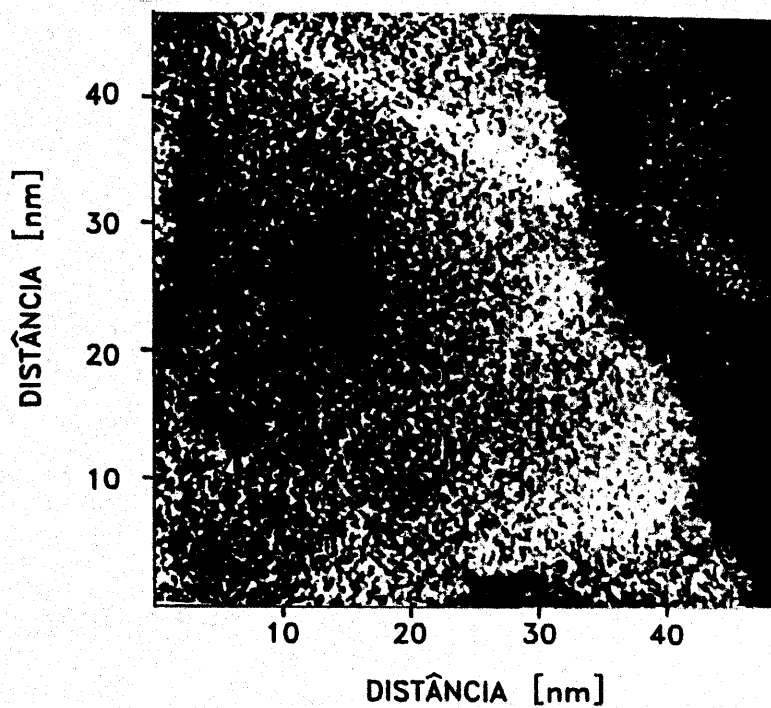


Figura 5: Imagem (50 nm x 50 nm) de uma amostra de argila por MFA

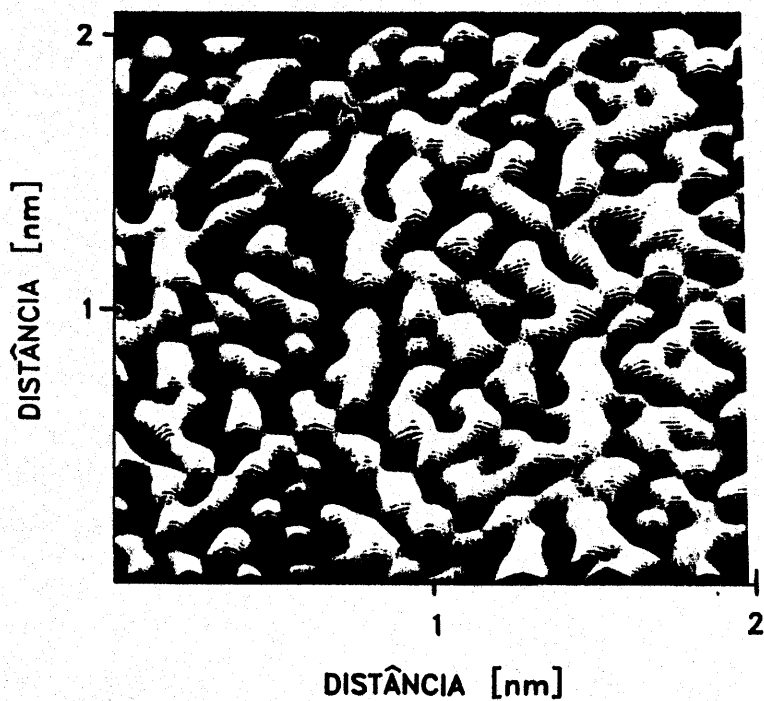


Figura 6: Imagem (2,0 nm x 2,0 nm) de uma amostra de argila por MFA