



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 578

**QUANTIFICAÇÃO MINERALÓGICA DE BENTONITAS VIA
DRX USANDO UM MÉTODO COMBINADO RIETVELD-LE
BAIL-PADRÃO INTERNO**

Dissertação apresentada por:

DAVID ENRIQUE VEGA PORRAS

Orientador: Prof.^a Dr.^a Simone Patrícia Aranha da Paz (UFPA)

**BELÉM- PARÁ
2020**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará**
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

V422q Vega Porras, David Enrique

Quantificação mineralógica de bentonitas via DRX usando um método combinado Rietveld-Le Bail-Padrão Interno / David Enrique Vega Porras. — 2020.

xv, 59 f. : il. color.

Orientador(a): Prof^a. Dra. Simone Patrícia Aranha da Paz

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2020.

1. Bentonita. 2. DRX-método do pó. 3. Método de Rietveld.
4. Método Le Bail. 5. Método Padrão Interno. I. Título.

CDD 549.18



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

QUANTIFICAÇÃO MINERALÓGICA DE BENTONITAS VIA DRX USANDO UM MÉTODO COMBINADO RIETVELD-LE BAIL-PADRÃO INTERNO

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR:

DAVID ENRIQUE VEGA PORRAS

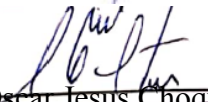
**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA, Linha de Pesquisa MINERALOGIA E
GEOQUÍMICA.**

Data de Aprovação: 09 / 04 / 2020

Banca Examinadora:


Prof.^a Dr.^a Simone Patricia Aranha da Paz
(Orientadora-UFPA)


Prof. Dr. Nilson dos Santos Ferreira
(Membro-UFS)


Prof. Dr. Oscar Jesus Choque Fernandez
(Membro- IFPA)

Te dedico este trabajo, mi luz, guía
y protector, ¡lo conseguimos!
Gracias por enseñarme a soñar en
grande.

Jorge Enrique Vega Escobar
(*In memoriam*)

AGRADECIMENTOS

À minha Família, Lídia (mãe), Pipe (irmão), Nico (irmão) e Enrique (Pai-anjo no céu), pelo infinito amor, compreensão, companhia na distância, exemplo e incondicional apoio para confrontar e superar as vicissitudes da vida.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

À minha Orientadora Simone Paz, pela oportunidade e confiança, permanente apoio e exemplo de excelência.

Ao professor Rômulo Angélica, pelo exemplo de profissionalismo, apoio e atenção dispensada.

À amiga Andreia pela amizade, companheirismo, carinho e incondicional apoio.

À amiga Rose, pela amizade, carinho, conselhos, boas conversas e cafés.

Ao professor Afonso Nogueira por ter me acolhido na chegada ao Brasil e ser meu “pai brasileiro”.

Aos membros do laboratório LCM, minha família de pesquisa.

Aos professores, técnicos, bolsistas e amigos do PPGG em especial a Gisele, pelo apoio e amizade.

A todos os que contribuíram na construção deste trabalho e me acompanharam nesta importante caminhada.

RESUMO

Tradicionalmente, na indústria da bentonita o principal parâmetro de qualidade do minério é o inchamento, denominando-se naturalmente sódicas as que incham e naturalmente não sódicas as que não incham. No entanto, suas propriedades podem variar significativamente por conta das proporções mineralógicas, teor e tipo catiônico de montmorillonita. O que nem sempre pode ser previsto, pois não se tem um método de quantificação mineralógica consolidado e prático. A opção de quantificar via difratometria de raios X-método do pó pelo método convencional de Rietveld só é confiável quando todas as estruturas cristalinas das fases minerais são conhecidas. Este não é o caso das bentonitas, uma vez que a desordem turbostrática da montmorillonita não é considerada nos modelos estruturais disponíveis, tornando a análise quantitativa um grande desafio. Assim, neste trabalho, aplicando o método combinado Rietveld-Le Bail-Padrão Interno (desenvolvido por Paz *et al.* 2018), foi gerado um modelo *hkl* calibrado para a denominada Mg-montmorillonita Formosa. A montmorillonita foi obtida pela separação da fração argila (< 2 µm) da bentonita Formosa via centrifugação segundo a lei de Stokes. O material foi caracterizado por DRX, FRX, EIV, MEV, EM e DTP, encontrando-se uma baixa concentração de outras fases minerais (impurezas). Segundo os resultados de FRX e EM, trata-se de uma montmorillonita beidellítica com mais do 50 % da carga localizada na folha octaédrica. Resultados quantitativos usando o modelo *hkl* calibrado para a Mg-montmorillonita foram satisfatórios para misturas binárias montmorillonita-fluorita com concentrações de montmorillonita > 50% (índices estatísticos χ^2 e $R_{Bragg} < 5$). O método foi reproduzível para 3 replicatas da mistura binária montmorillonita-fluorita (80-20%). A baixa variância e reprodutibilidade dos resultados, indica que o modelo *hkl* calibrado pode ser utilizado satisfatoriamente para a quantificação mineralógica de bentonitas (conteúdo de 60-80% de montmorillonita). A rapidez, praticidade e eficiência do método combinado o torna uma boa opção a ser utilizada na indústria, permitindo lidar com fases que dispõem de informações cristalográficas parciais e/ou efeitos difratométricos severos de desordem estrutural, tal como a turbostrática, típica de argilominerais.

Palavras-chave: Bentonita. Montmorillonita. DRX-método do pó. Método de Rietveld. Método Le Bail. Método Padrão Interno. Banda de difração.

ABSTRACT

In the bentonite industry ore quality control has been traditionally carried out using the swelling parameter, denominating those that swell as naturally sodium bentonites and those that do not as naturally non-sodium bentonites. However, the properties of the bentonites can vary due the quantity and cationic type of montmorillonite. These variations cannot always be predicted, because there is no consolidated and practical method for clays mineralogical quantification. A quantification via PXRD using the conventional Rietveld method via X-ray diffractometry is only reliable when all the crystalline structures of the mineral phases are known. This is not the case for bentonites, since the montmorillonite shows turbostratic disorder that is not considered in the available structural models, making it the mineralogical quantification a major challenge. Thus, in this work, was generated a calibrated *hkl* phase model for a so-called Formosa Mg-montmorillonite applying the combined Rietveld-Le Bail-Internal Standard method developed by Paz *et al.* (2018). The montmorillonite was obtained via centrifugation according to the Stokes law by particle size separation of the clay fraction (< 2 μm) from the Formosa bentonite. The sample was characterized by XRD, XRF, FTIR, SEM, MS and PSD, finding a low concentration of other mineral phases (impurities). According to the XRF and MS analysis, it is classified as a beidellitic montmorillonite with octahedral charge of >50 %. Quantitative results were satisfactory using the *hkl* model for montmorillonite-fluorite binary mixtures with montmorillonite content >50 % (statistical indices χ^2 and $R_{\text{Bragg}} < 5$). The method was reproducible for three replicates of the montmorillonite-fluorite binary mixture (80-20%). The greater precision and reproducibility of the results, shows that the calibrated *hkl* phase model can be used satisfactorily for the mineralogical quantification of bentonites (60-80% montmorillonite content). These results showed that the combined method is a convenient and fast procedure, essential requirements for an industrial application, allowing deal with phases that have partial crystallographic information and handling severe diffractometric effects of structural disorder, such as turbostratic disorder, typical of clay minerals.

Keywords: Bentonite. Montmorillonite. Powder X-ray diffraction. Rietveld Method. Le Bail Method. Internal Standard Method. Diffraction band.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1- Diagrama geral da estrutura das esmectitas.....	8
Figura 4.1- Esquema do desenvolvimento da presente dissertação.....	17
Figura 4.2- Janela principal interface FULL	24
Figura 5.1 - Difratoograma de raios X da bentonita Formosa (BF). (Mnt = montmorillonita, Kln = caulinita, Kfs = K-feldspato, Hem = hematita, Ant = anatásio).....	26
Figura 5.2 - Difratoograma de raios X da Mg-montmorillonita Formosa (MF). Na região destacada impressão digital da montmorillonita.....	27
Figura 5.3 - Espectros Mössbauer das amostras BF (amostra total) e MF (Mg-montmorillonita Formosa).....	29
Figura 5.4 - Micrografias da BF(a) e MF(b).....	31
Figura 5.5 - Espectro da Mg-montmorillonita Formosa (MF) usando os métodos de refletância atenuada (ATR) e transmitância	32
Figura 5.6 - Difratoograma de raios X da Mg-montmorillonita Formosa (vermelho) sobreposto com as linhas de um padrão indexado (preto) (Viani <i>et al.</i> 2002).....	33
Figura 5.7 - Difratoograma de raios X da Mg-montmorillonita Formosa (vermelho) sobreposto com as linhas de um padrão indexado ICSD-CIF 159274 (cinza) (Gournis <i>et al.</i> 2008).....	34
Figura 5.8 – Esquema das unidades estruturais da montmorillonita e desordem turbostrática: tactóide é a união de um número finito pequeno de camadas. Fonte: do próprio autor	35
Figura 5.9 – Arquivo <i>hkl</i> calibrado para a Mg-montmorillonita Formosa gerado pelo FullProf.....	36
Figura 5.10 - Gráfico do Refinamento Rietveld-Le Bail da mistura binária padrão MF8020 (76,1% montmorillonita e 19,8 % fluorita) e do resíduo	38
Figura 5.11 - Resultado da quantificação de 7 misturas binárias padrão (Montmorillonita e fluorita) usando o modelo <i>hkl</i> calibrado para a Mg-montmorillonita Formosa. A diferença entre o valor de massa padrão e o valor de massa estimado é o erro.....	41
Figura 5.12 – Distribuição do tamanho de partículas da Mg-montmorillonita Formosa para a duas condições de pulverização e grande media.....	42

- Figura 5.13 - Difractogramas de raios X para uma amostra avaliada pelas duas condições de pulverização (C , C_p): a) reflexão 001 da montmorillonita, b) reflexão 111 da fluorita.....44
- Figura 5.14 - Resultado da quantificação de 4 misturas binárias padrão (montmorillonita e fluorita) usando os 2 modelos hkl calibrados para a Mg-montmorillonita Formosa gerados para as 2 condições. A diferença entre o valor de massa padrão e o valor de massa estimado é o erro.45
- Figura 5.15 - Difractograma de raios X da caulinita do Rio Capim (Paz *et al.* 2018).....48

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1- Minerais usados para compor as misturas padrão.....	18
Tabela 4.2- Códigos e proporções das misturas para a calibração e validação do modelo de fase <i>hkl</i>	19
Tabela 4.3- Referências de modelos estruturais de partida e código ICSD	25
Tabela 5.1- Resultados análise química (FRX).....	27
Tabela 5.2- Parâmetros hiperfinos obtidos dos espectros Mössbauer.....	29
Tabela 5.3- Posições e atribuições das bandas da Mg-montmorillonita Formosa (MF) para os métodos transmitância e refletância atenuada (ATR).....	31
Tabela 5.4- Modelos estruturais mais similares com a Mg-montmorillonita Formosa.....	33
Tabela 5.5- Intensidades decompostas Le Bail ($7-41^\circ 2\theta$ CoK α) e dimensões da cela unitária refinadas do modelo <i>hkl</i> calibrado para a Mg-montmorillonita Formosa (triplicata: A, B e C).....	37
Tabela 5.6- Índices estatísticos de erro e fatores de escala do <i>profile fitting</i> Le Bail, modelo <i>hkl</i> calibrado para a Mg-montmorillonita Formosa. (Triplicata: A, B e C).	37
Tabela 5.7- Resultado quantitativo das misturas binárias padrão MF8020, diferença entre o valor padrão e o valor estimado, e os índices estatísticos do refinamento Rietveld usando o modelo <i>hkl</i> calibrado para a Mg-montmorillonita Formosa.....	40
Tabela 5.8- Resultado quantitativo das misturas binárias padrão montmorillonita e fluorita e os índices estatísticos do Refinamento Rietveld usando o modelo <i>hkl</i> calibrado para a Mg-montmorillonita Formosa.	41
Tabela 5.9- Parâmetros DTP para as duas condições de pulverização.....	42
Tabela 5.10- Índices estatísticos de erro e fatores de escala do <i>profile fitting</i> Le Bail, modelos <i>hkl</i> calibrados para a Mg-montmorillonita Formosa para as duas condições de pulverização.....	45
Tabela 5.11- Resultado quantitativo das misturas binárias padrão montmorillonita e fluorita e os índices estatísticos do Refinamento Rietveld usando o modelo <i>hkl</i> calibrado para a Mg-montmorillonita Formosa para a condição 2 de pulverização.	46
Tabela 5.12- Comparação dos modelos <i>hkl</i> calibrados para a Mg-montmorillonita Formosa para as duas condições de pulverização.	46

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

ATR	Reflectância total atenuada
Calc	Calculado
CIF	<i>Crystallographic Information File</i>
DRX	Difratometria de raios X
DTP	Distribuição de tamanho de partícula
EIV	Espectroscopia de infravermelho médio
EM	Espectroscopia Mössbauer
FRX	Fluorescência de raios X
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
GOF	<i>Goodness of Fit</i>
ICDD	<i>International Center for Diffraction Data</i>
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IG	Instituto de Geociências
LCM	Laboratório de Caracterização Mineral
LCT	Laboratório de Caracterização Tecnológica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Obs	Observado
PDF	<i>Powder Diffraction File</i>
PF	Perda ao fogo
TCH	Thompson-Cox-Hastings
UFPA	Universidade Federal do Pará
USP	Universidade de São Paulo
V	Volume da cela unitária
ZM	Massa da cela unitária

LISTA DE SÍMBOLOS

R_{Bragg}	medida de qualidade do refinamento da fase
R_{exp}	valor mínimo para R_{wp} que pode ser esperado estatisticamente
R_{wp}	valor minimizado pelo método dos mínimos quadrados
SD	desvio padrão da media
U	parâmetro de microdeformação isotrópica, contribuição Gaussiana
X	parâmetro de microdeformação isotrópica, contribuição Lorentziana
χ^2	valor qui-quadrado $(R_{wp}/R_{exp})^2$
Y	parâmetro do tamanho isotrópico dos cristalitos, contribuição Lorentziana

SUMÁRIO

DEDICATORIA	iv
AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	viii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS	xi
LISTA DE SÍMBOLOS	xii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
2.1 GERAL	4
2.2 ESPECÍFICOS	4
3 REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1 BENTONITAS	5
3.1.1 Conceito	5
3.1.2 Histórico e usos	6
3.2 MONTMORILLONITA	7
3.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	8
3.4 QUANTIFICAÇÃO MINERALÓGICA POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X- MÉTODO DO PÓ	9
3.4.1 Quantificação de fases com informação estrutural parcial	10
3.4.1.1 Método do padrão interno	11
3.4.2 Método de Rietveld	12
3.4.2.1 Conceito	13
3.4.2.2 Princípio	13

3.4.2.3 Índices de convergência.....	15
3.4.3 Método Le Bail.....	16
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
4.1 MATERIAIS.....	17
4.1.1 Bentonita Formosa.....	18
4.1.2 Misturas padrão.....	18
4.2 MÉTODOS.....	19
4.2.1 Preparação dos materiais.....	19
4.2.1.1 Misturas padrão.....	19
4.1.2 Obtenção da Mg-montmorillonita Formosa.....	19
4.2.2 Técnicas e procedimentos de análise.....	20
4.2.2.1 Difractometria de raios X.....	20
4.2.2.2 Análise química por FRX.....	21
4.2.2.3 Espectroscopia Mössbauer.....	22
4.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	22
4.2.2.5 Espectroscopia de Absorção na região do infravermelho (EIV).....	22
4.2.2.6 Distribuição de tamanho de partícula (DTP).....	23
4.3 O MÉTODO COMBINADO RIETVELD-LE BAIL-PADRÃO INTERNO.....	23
4.3.1 Avaliação dos efeitos da pulverização na análise quantitativa.....	23
4.3.2 Softwares.....	24
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
5.1 CARACTERIZAÇÃO.....	26
5.1.1 Difractometria de raios X (DRX).....	26
5.1.2 Análise química (FRX).....	27
5.1.3 Espectroscopia Mössbauer (EM).....	28
5.1.4 Cálculo racional da formula estrutural da montmorillonita para quantificação mineralógica.....	29

5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	30
5.1.6 Espectroscopia na região do infravermelho (EIV)	31
5.2 MÉTODO COMBINADO RIETVELD-LE BAIL-PADRÃO INTERNO	32
5.2.1 Modelo <i>hkl</i> calibrado para uma Mg-montmorillonita	33
5.2.1.1 Sumário dos parâmetros refinados na geração do modelo <i>hkl</i> calibrado para uma Mg-montmorillonita	38
5.2.1.2 Validação do modelo <i>hkl</i> calibrado para Mg-montmorillonita	40
5.2.1.3 Sumário dos parâmetros refinados na quantificação das misturas de montmorillonita e fluorita.....	41
5.2.2 Avaliação dos efeitos de pulverização na análise quantitativa	42
6 CONSIDERAÇÕES	47
6.1 FONTE SINCROTRON.....	48
6.2 FONTE DE NÊUTRONS.....	49
6.3 MEDIDA POR TRANSMISSÃO	49
7 CONCLUSÕES	50
REFERÊNCIAS	52
APÊNDICE A – SEPARAÇÃO DA FRAÇÃO ARGILA	56
APÊNDICE B – CÁLCULO DA FÓRMULA MÍNIMA	57
APÊNDICE C – CÁLCULO DA PUREZA	59

1 INTRODUÇÃO

As bentonitas são rochas argilosas constituídas predominantemente por montmorillonita, a qual pertence à classe de argilominerais denominada 2:1 ou TOT (Wang *et al.* 2018), com uma folha octaédrica (O) e duas folhas tetraédricas (T) formando uma camada entre elas. As camadas se mantêm unidas umas com outras pelas forças de Van der Waals (Orolínova *et al.* 2019).

O termo bentonita foi utilizado pela primeira vez em 1898 por W.C. Knight para descrever as rochas argilosas localizadas em Forte Benton, Wyoming, USA, compostas maioritariamente por montmorillonita sódica, com grande capacidade de inchamento na presença de água, formadas a partir da desvitrificação e alteração química de rochas piroclásticas e/ou vulcanoclásticas (Christidis *et al.* 2009). Embora se referisse originalmente à rocha argilosa descoberta, devido à falta de produtos naturais iguais ao norte-americano, o termo foi generalizado para designar diversas montmorillonitas com propriedades similares, que posteriormente são ativadas com sódio e são comercializadas, sem considerar sua origem geológica (Paz *et al.* 2012).

As bentonitas fazem parte do grupo de insumos minerais com maior interesse industrial e comercial, devido a suas propriedades físicas e químicas, que incluem uma excepcional capacidade de troca catiônica, variedade nos tipos de cátions trocáveis, grande área superficial específica, alta capacidade de hidratação e inchamento (Christidis *et al.* 2009, Odom 1984). São amplamente utilizadas como matéria prima em diversas indústrias (Orolínova *et al.* 2009), principalmente como agente tixotrópico na perfuração de poços de petróleo; pelotização de minério de ferro; aglomerante nos processos de moldagens de ferro fundido, aço e ligas não-ferrosas; impermeabilizante de barragens, metrô, absorventes, entre outras (Christidis *et al.* 2009, Odom 1984).

Tradicionalmente, nas etapas de prospecção e beneficiamento da indústria da bentonita, o principal parâmetro de qualidade do minério é o inchamento, onde as bentonitas que incham são denominadas naturalmente sódicas e as que não incham naturalmente não sódicas. No entanto, suas propriedades podem variar significativamente por conta das proporções mineralógicas, teor e tipo catiônico de montmorillonita, o que nem sempre pode ser previsto, pois não se tem um método consolidado e prático para quantificação mineralógica de argilas.

Os métodos de quantificação mineralógica ainda estão em desenvolvimento, incluindo as técnicas analíticas de imagem e DRX (Paz *et al.* 2018, Scarlett & Madsen 2006). Essa última é considerada como o método de análise quantitativo de rotina mais adequado em comparação com outras técnicas analíticas como FTIR e microscopia eletrônica (Bish & Post 1993, Zhou *et al.* 2018). No entanto, ainda existem muitas incertezas relacionadas com a técnica de DRX, mesmo para matrizes geológicas simples (Paz *et al.* 2018), tendo muitos caminhos para fazer a quantificação sem ter um método totalmente confiável, obtendo resultados com grande variabilidade.

Uma opção é a quantificação mineralógica por DRX pelo método de refinamento Rietveld (Rietveld 1969), um dos métodos mais comumente usados para a quantificação de misturas policristalinas (Paz *et al.* 2018, Scarlett & Madsen 2006). Porém, o método só é confiável quando todas as estruturas cristalinas das fases minerais são conhecidas e, no caso das bentonitas, tem-se uma grande dificuldade em se quantificar devido à ausência de informações cristalográficas para montmorillonita.

A complexidade da quantificação mineralógica pelo método convencional de Rietveld deve-se ao fato de que um requisito importante do método é que todos os padrões de difração consistam em reflexões de Bragg bem definidas (Wang *et al.* 2018). Este não é o caso das bentonitas, uma vez que a montmorillonita mostra desordem turbostrática: rotação e/ou transladação randômica das camadas individuais entre elas no plano a-b (Ufer *et al.* 2008, Wang *et al.* 2018), gerando-se uma banda de difração como efeito da junção das reflexões vizinhas (Angélica *et al.* 2018, Paz *et al.* 2018). Esse transtorno gera reflexões basais extremadamente alargadas e assimétricas (Ufer *et al.* 2008) que não são consideradas nos modelos estruturais CIF-ICSD (*Crystallographic Information File of the Inorganic Crystal Structure Database*) disponíveis, resultando em informações cristalográficas parciais. Além disso, a composição química variável da montmorillonita devido à variedade de cátions trocáveis no espaço intercamada, afeta a posição das reflexões características durante a quantificação (Liu *et al.* 2013 *apud* Zhou *et al.* 2018).

Em razão dessas características, os padrões de difração de raios X da montmorillonita são mais complicados do que os padrões de materiais com alto grau de cristalinidade (Brindley 1980, Zhou *et al.* 2018) e a ausência de informação cristalográfica completa compromete a quantificação mineralógica pelo método convencional de Rietveld, em virtude das discrepâncias significativas entre os modelos CIF-ICSD disponíveis e o padrão de difração

medido, o que dificulta a quantificação completa das fases, uma vez que a concepção do método de Rietveld é normalizar para 100% de conteúdo (Angélica *et al.* 2018, Paz *et al.* 2018, Scarlett & Madsen 2006), tornando a análise quantitativa das bentonitas um grande desafio.

Uma alternativa para os casos onde se tem fases com informações cristalográficas parciais tem sido combinar 3 métodos amplamente conhecidos e confiáveis utilizados para quantificação mineralógica: Rietveld, Le Bail e Padrão Interno, priorizando rapidez, conveniência e qualidade. Assim, o principal objetivo deste trabalho é desenvolver um modelo *hkl* calibrado para uma Mg-montmorillonita denominada montmorillonita Formosa para quantificar bentonitas brasileiras, aplicando o método combinado Rietveld-Le Bail-Padrão Interno, que foi desenvolvido por Paz *et al.* (2018) para a quantificação e controle de qualidade de bauxitas gibbsíticas.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Gerar um modelo *hkl* calibrado para uma Mg-montmorillonita brasileira para quantificar mineralógicamente bentonitas por Difractometria de Raios X usando o método combinado Rietveld-Le Bail- Padrão Interno desenvolvido por Paz *et al.* (2018).

2.2 ESPECÍFICOS

- Implementar um método de quantificação mineralógica para bentonitas usando uma combinação dos métodos Rietveld, Le Bail e Padrão Interno e o programa FullProf com a interface gráfica especializada FULL;
- Validar o modelo *hkl* com 11 misturas binárias padrão montmorillonita e fluorita;
- Avaliar a influência da pulverização-homogeneização na quantificação das misturas binárias.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 BENTONITAS

3.1.1 Conceito

O termo bentonita foi proposto pela primeira vez em 1898 por W.C. Knight para denominar uma argila plástica que ocorria próxima ao Forte Benton, Wyoming, EUA, com a propriedade de aumentar várias vezes o seu volume quando em contato com a água. Inicialmente, a argila recebeu a denominação de Taylorita, pois a ocorrência se localizava na mina do rancho de William Taylor, próximo da região Rock River, Wyoming, EUA. No entanto, essa denominação já era utilizada, por isso foi adotado o termo bentonita (Eisenhour & Reisch 2006).

No início do século XX, vários geólogos reconheceram que a bentonita encontrada predominantemente em rochas sedimentarias cretáceas e terciárias, foi depositada como um material vulcânico transportado. Dessa observação deriva-se seu conceito geológico, no qual é definida como uma rocha argilosa composta essencialmente por argilominerais do grupo das esmectitas, predominantemente montmorillonita sódica, formada a partir da desvitrificação e alteração química de rochas piroclásticas e/ou vulcanoclásticas, geralmente tufos ou cinzas vulcânicas (Christidis *et al.* 2009), contendo na maioria de vezes proporções variáveis de minerais acessórios como feldspatos (oligoclásio ou ortoclásio), biotita, quartzo, piroxênio e outros minerais típicos das rochas vulcânicas (Ross & Shannon 1926 *apud* Eisenhour & Reisch 2006).

Esta definição baseada unicamente na origem geológica, restringe os precursores da bentonita exclusivamente a cinzas, tufos ou vidro vulcânico, desconsiderando os depósitos constituídos predominantemente pelo argilomineral montmorillonita, mas que não são de origem vulcânica (Eisenhour & Reisch 2006). Entretanto, diversos depósitos ricos em montmorillonita, mas que não tem origem vulcânica são minerados ao redor do mundo. Por isso, tecnologicamente as bentonitas são definidas exclusivamente pela sua composição mineralógica, passando-se a designar como bentonita qualquer argila constituída predominantemente por diversas esmectitas-montmorillonitas (60 a 80%), com propriedades

análogas as das tradicionais (norte-americanas), sem considerar sua origem geológica (Grim 1973 *apud* Eisenhour & Reisch 2006).

3.1.2 Histórico e usos

Há registros do uso de bentonita cálcica para limpar e espessar lã já em meados do ano 5000 a.C em Chipre (Robertson 1986 *apud* Eisenhour *et al.* 2009). Nos escritos de Aristófanes (405 a.C) está documentado o uso da bentonita proveniente da ilha grega de Kimolos para limpar lã e como componente do sabão utilizado no banho. Ainda hoje, a bentonita desse depósito é extraída para uso em detergentes (Eisenhour *et al.* 2009). No continente americano, os nativos utilizavam a bentonita para limpar os couros dos animais. Posteriormente, no século XIX durante a migração para o oeste, os colonos estado-unidenses a usavam como graxa para os eixos dos vagões e para limpar roupas. Segundo Robertson (1986) até finais do século XIX, a bentonita foi utilizada em pequenas quantidades para fins medicinais e de limpeza.

Durante o século XX, devido as mudanças significativas nas técnicas de exploração, mineração e processamento, as diferentes formas de uso e o volume de bentonita consumida aumentaram dramaticamente, época em que se foi descobrindo a maioria de seus principais usos atuais (Eisenhour *et al.* 2009, Eisenhour & Reisch 2006). Nos EUA, a extração de bentonita sódica começou em 1888 no rancho Taylor, próximo da regia Rock River, Wyoming. Em 1903, foi aberta uma mina em Upton, Wyoming, nas jazidas de bentonita que rodeiam a região das Colinas Negras (Black Hills). No final da década de 1920 passou a ser usada como lama de perfuração e aglutinante nos processos de fundição de ferro e aço. A extração de bentonita cálcica iniciou na década de 1930 em Mississipi (Bicker 1970 *apud* Eisenhour & Reisch 2006).

Devido às propriedades físicas e químicas das esmectitas-montmorillonitas, que incluem uma excepcional capacidade de troca catiônica (60 a 170 meq/100 g), variedade nos tipos de cátions trocáveis, grande área superficial específica (até 800 m²/g), pequeno tamanho do cristalito, propriedades coloidais, alta viscosidade, alta capacidade de hidratação e inchamento (até 20 vezes seu volume inicial) e tixotropia (Christidis *et al.* 2009, Odom 1984), as bentonitas são amplamente utilizadas como matéria prima em diversas indústrias (Orolinova *et al.* 2009).

Os principais usos são: agente tixotrópico na perfuração de poços de petróleo; pelotização de minério de ferro; aglomerante nos processos de moldagens de ferro fundido, aço e ligas não-ferrosas; espessante de tintas e vernizes; impermeabilizante de barragens, metrô, absorventes, descolorante e clarificante; terra higiênica para gatos; indústria farmacêutica e de cosméticos, entre outras (Christidis *et al.* 2009, Odom 1984).

3.2 MONTMORILLONITA

Montmorillonita, beidellita, hectorita, nontronita e saponita são os minerais que compõem o grupo da esmectita, principal constituinte mineralógico da bentonita. A montmorillonita é o argilomineral mais abundante do grupo. Pertence à classe de argilominerais denominada 2:1 ou TOT (Wang *et al.* 2018), com uma folha octaédrica (O) Al (OH)₃ ou Mg (OH)₂ e duas folhas tetraédricas (T) SiO₄ formando uma camada entre elas (Figura 3.1). As camadas se mantêm unidas umas com outras pelas forças de Van der Waals (Orolínova *et al.* 2019) e geralmente possuem orientação paralela aos planos (001) (Paiva *et al.* 2006 *apud* Silva *et al.* 2008). As camadas são muito finas e apresentam um perfil irregular, com tendência a se agregarem no processo de secagem (Silva *et al.* 2008).

A montmorillonita é o membro final da série das esmectitas dioctaédricas, com pouca ou nenhuma carga tetraédrica. A carga na camada é gerada principalmente pela substituição de Fe³⁺, Fe²⁺, Mg²⁺ por Al³⁺ na folha octaédrica (Emmerich *et al.* 2009), o que ocasiona uma deficiência na carga da camada. Adicionalmente, algumas substituições de Si⁴⁺ por Al³⁺ na folha tetraédrica são permitidas, o que também gera um desequilíbrio de carga. A deficiência de carga positiva gerada é compensada com cátions trocáveis. Esses cátions que ocupam os espaços interlamelares são: Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ e K⁺. A alta capacidade de troca desses cátions por outros externos, é a responsável do amplo uso das esmectitas (Paz *et al.* 2011). Assim, se o cátion trocável é o Na⁺ trata-se de uma montmorillonita sódica e, se o Ca²⁺ é o cátion trocável, trata-se de uma montmorillonita cálcica.

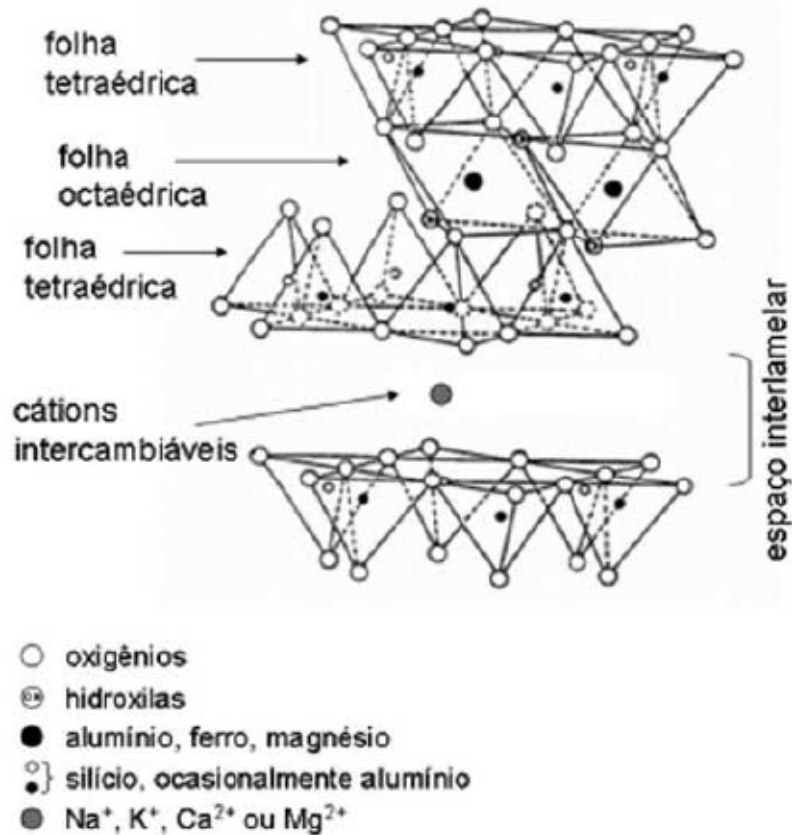


Figura 3.1 - Diagrama geral da estrutura das esmectitas.
 Fonte: Modificado de (Grim 1962 *apud* Paz 2011).

3.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A difratometria de raios X - método do pó é umas das técnicas analíticas não destrutivas mais utilizadas para a quantificação de fases cristalinas e eventualmente amorfas em diversos tipos de materiais (Alcobé 2006). É usada para determinar as propriedades físicas e químicas dos materiais tais como: composição das fases (tipo e quantidade de fases presentes nas amostras), estrutura cristalina (cela unitária), textura cristalográfica, tamanho do cristalito e microdeformações (Will 2006).

O fenômeno da difração resulta da interação entre os raios X e os elétrons dos átomos. De acordo com a disposição atômica, nos arranjos regulares as interferências entre os raios espalhados podem ser construtivas e com ângulos bem definidos. Esse fenômeno é descrito na chamada Lei de Bragg (Equação 3.1):

$$2d_h \sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

Onde λ é o comprimento de onda, d_h é o espaçamento interplanar d_{hkl} (índices de Miller) e θ o ângulo de Bragg, formado entre o feixe incidente e o feixe refletido. As três principais fontes de radiação são: raios X, radiação sincrotron e nêutrons (Will 2006).

3.4 QUANTIFICAÇÃO MINERALÓGICA POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X- MÉTODO DO PÓ

A primeira aplicação da técnica remete-se ao ano 1925, quando Navias conseguiu quantificar mullita em materiais cerâmicos (Navias 1925 *apud* Post & Bish 1989). Posteriormente, Clark & Reynolds (1936) *apud* Whitfield & Mitchell (2008) adicionaram um padrão de fluorita para corrigir o efeito de absorção na quantificação de quartzo em poeira de mina. Porém, as relações matemáticas que descreviam o efeito da absorção só foram publicadas em 1948 por Alexander & Klug, que descreveram posteriormente no ano 1974 a prática da análise quantitativa no seu livro sobre difração de raios X em pó (Klug & Alexander 1974 *apud* Whitfield & Mitchell 2008).

As medidas de difração para a determinação da abundância das fases em uma amostra podem ser realizadas de várias maneiras, mas todos os métodos se baseiam na comparação da intensidade do conjunto de picos de uma fase determinada na amostra com a intensidade dos picos correspondentes a partir de um padrão (Klug & Alexander 1974 *apud* Hill & Howard 1987).

No entanto, embora existam muitos trabalhos na literatura com resultados de qualidade, alguns problemas como a impossibilidade de dispor de padrões puros para fases reais especialmente nas amostras geológicas (Alcobé 2006) e problemas de sobreposição de picos, dependendo do número e complexidade estrutural das fases da amostra (Kern 2008), fizeram com que a técnica não fosse tão utilizada quanto o esperado.

Os desenvolvimentos mais recentes na análise quantitativa centraram-se na utilização do método de Rietveld. Este método, oferece a possibilidade de determinar quantitativa ou semi-quantitativamente as fases presentes em amostras multicomponentes (Post & Bish 1989). Seu uso tem representado um importante avanço no desenvolvimento de metodologias para a

análise quantitativa de fases, pois oferece melhores expectativas de precisão e menores fontes de erro (Alcobé 2006).

No método, efetua-se um ajuste global do perfil, o que fornece grandes vantagens comparado com os métodos clássicos, que consideram geralmente uma ou poucas reflexões para cada fase a ser quantificada. Porém, os problemas de sobreposição dos picos e a exigência de uma estrutura cristalina para cada uma das fases da mistura, tem dificultado sua aplicação (Alcobé 2006).

Atualmente, a análise quantitativa pelo método de Rietveld tem sido aplicada com sucesso na indústria do cimento. No entanto, antes do ano 2000, devido à instabilidade do refinamento e aos resultados erráticos obtidos a partir do ajuste do perfil analítico, a análise não era usada na indústria, nem na pesquisa nem no controle da produção. Esse problema foi solucionado com a introdução do ajuste de perfil baseado na convolução dos picos, combinado com as restrições da função da resolução instrumental, estabelecendo um método de rotina para a indústria. Entretanto, a análise quantitativa pelo método de Rietveld também está surgindo, por exemplo, nas indústrias de mineração, com misturas de fase muito mais complexas a serem quantificadas (Kern 2008).

3.4.1 Quantificação de fases com informação estrutural parcial

Um requisito fundamental do método de Rietveld é que todas as fases da mistura a analisar sejam cristalinas e sua estrutura cristalina seja conhecida. Porém, em muitos casos, fases mal ordenadas que não são modeladas com precisão nos arquivos publicados (modelos estruturais disponíveis) podem estar presentes na amostra (Scarlett & Madsen 2006), o que compromete o sucesso da quantificação completa.

De acordo com Scarlett & Madsen (2006), para os casos onde a informação estrutural é parcialmente conhecida, o grupo espacial, as dimensões da cela unitária e o comprimento de onda são utilizados para definir as posições dos picos, mas a ausência do tipo de átomo e suas coordenadas significa que as intensidades dos picos não podem ser calculadas. Neste contexto, um fator de estrutura empírico pode ser derivado usando as intensidades dos picos medidas a partir de um padrão de difração de um material puro ou de uma amostra onde pelo menos a fase de interesse seja o componente principal. Esse grupo de picos é definido como uma “fase hkl ” (Scarlett & Madsen 2006).

O “Algoritmo ZMV” (Hill & Howard 1987) usado para relacionar o fator de escala derivado do refinamento Rietveld com a concentração da fase, calcula a abundância relativa ao invés das abundâncias absolutas, baseando-se em um modelo construído a partir das estruturas cristalinas das fases (Scarlett & Madsen 2006).

A quantificação depende da derivação de um fator de calibração apropriado para cada fase. Assim, quando se tem informação estrutural parcial, o refinamento da cela unitária fornece um valor para V , e um valor para ZM é derivado a través da preparação de uma mistura entre a fase de interesse e o padrão interno. Nesse caso, o ZM representa um fator de estrutura empírico derivado das intensidades dos picos, que relaciona a escala da fase com sua concentração (Scarlett & Madsen 2006).

Esta metodologia pode ser utilizada no refinamento Rietveld quando uma fase com estrutura cristalina discrepante dos dados publicados (modelos estruturais disponíveis) é incluída, por exemplo argilominerais, matérias com grupo espacial e cela unitária conhecidos, mas sem coordenadas ou tipos de átomos determinados, estruturas completamente desconhecidas onde não se tem informação sobre sua cristalografia (Paz *et al.* 2012, Scarlett & Madsen 2006).

3.4.1.1 Método do padrão interno

A quantificação da fase amorfa tem sido considerada como um importante componente na análise quantitativa. No entanto, seu cálculo tende a ser muito sensível aos problemas de microabsorção, por isso se deve tomar cuidado para minimiza-lo (Whitfield & Mitchell 2008).

O método do padrão interno é uma das técnicas mais antigas usadas para lidar com problemas de absorção da matriz, permitindo calcular a quantidade de material amorfo ou pouco cristalino que não contribui para os picos de difração, mediante a adição de uma massa conhecida de um material padrão de referência (padrão interno) à mistura de interesse (Hill & Howard 1987).

Qualquer fase ou material amorfo não incluído durante o refinamento, não será considerado no cálculo quantitativo, pois o modelo irá sempre normalizar a soma das fases analisadas para um 100 % independente da presença das fases não analisadas. A adição de uma quantidade conhecida de um material padrão na amostra, permite quantificar qualquer fase que

não tenha sido incluída no modelo. Neste método, as fases serão consideradas como um grupo junto com o material amorfo, sem fazer distinção entre elas (Scarlett & Madsen 2006).

O método baseia-se na condição de que a fração de massa da fase de interesse é uma função linear da razão entre as intensidades do material padrão e a fase de interesse. A razão da intensidade é independente da absorção da amostra, embora a absorção do padrão deva corresponder à da amostra para evitar microabsorção (Whitfield & Mitchell 2008).

A concentração da fase α (C_α) na amostra é uma função linear da razão de intensidade com a fase padrão (S) segundo a Equação 3.2:

$$\frac{I_{\alpha i}}{I_{S j}} = K \frac{C_\alpha}{C_S} \quad (3.2)$$

Onde K é a constante da inclinação da reta para uma série de medições em diversas misturas entre α e S . uma vez calibrada, a concentração da fase α pode ser determinada na amostra preparada ($\alpha + S$) por um simples rearranjo (Equação 3.3.):

$$C_\alpha = \frac{I_{\alpha i} * C_S}{I_{S j} * K} \quad (3.3)$$

A fração de massa α (C_α) na amostra original (sem o padrão) é dada pela Equação 3.4:

$$C'_\alpha = \frac{C_\alpha}{1 - C_S} \quad (3.4)$$

A sobreposição dos picos entre o padrão de referência e a fase de interesse deve ser evitada, considerando a estatística de partículas para obter intensidades confiáveis. Por causa disso, a escolha do material padrão de referência é fundamental para o desenvolvimento do método, pois este deve ter uma estrutura cristalina de alta simetria e grãos finos e esféricos, tendo fortes reflexões a fim de evitar sua adição em grandes quantidades para obter suficiente estatística de partículas. No entanto, devido à alta cristalinidade do padrão, a razão das intensidades dos picos pode ser afetada pelo seu pouco alargamento, o que é evitado usando intensidades integradas (Whitfield & Mitchell 2008).

3.4.2 Método de Rietveld

3.4.2.1 Conceito

Inicialmente, a caracterização de estruturas cristalinas simples por difratometria de raios X pelo método do pó era trabalhada de forma análoga a um monocristal, utilizando as intensidades dos picos de difração I_{hkl} . A grande inovação de Rietveld, que fez ele ganhador do prêmio Aminoff em 1995, foi trabalhar com as intensidades medidas experimentalmente em cada ponto do difratograma $y_i(2\theta)$, distribuindo as intensidades das reflexões calculadas I_{hkl} na faixa adequada, permitindo tratar a sobreposição dos picos de forma rápida e eficiente (García *et al.* 2006).

O método de Rietveld (Rietveld 1969) é um dos métodos mais comumente usados para a quantificação de misturas em pó usando dados de difração (Madsen *et al.* 2001 *apud* Scarlett & Madsen 2006), pois permite lidar com uma grande quantidade de efeitos relacionados à amostra através do uso do padrão de difração como um todo (Scarlett & Madsen 2006). No entanto, depende de que todas as fases dadas da mistura cristalina a ser analisada sejam conhecidas.

O método foi inicialmente desenvolvido para refinar estruturas cristalinas usando difração de nêutrons em pó. No entanto, só depois da revolução informática seu campo de aplicação aumentou, estendendo-se sua aplicação em diversos problemas de difração de raios X como refinamento de estruturas cristalinas, análises quantitativas de fases cristalinas e material amorfo, determinação de microdeformações, determinação de tamanho e forma dos cristalitos, entre outros (García *et al.* 2006).

3.4.2.2 Princípio

O método consiste em minimizar a diferença entre um difratograma real, medido experimentalmente, e um difratograma calculado, usando o difratograma completo e não as intensidades integradas dos picos, permitindo solucionar o problema de sobreposição dos picos, usando um modelo estrutural aproximado e uns parâmetros que permitam distribuir as intensidades das diferentes reflexões no difratograma completo. Durante o refinamento, os parâmetros estruturais e globais são otimizados pelo método de mínimos quadrados, até obter o melhor ajuste possível (García *et al.* 2006).

Rietveld considerou que todos os pontos discretos no padrão de difração são quantidades ao quadrado igualmente validas como as magnitudes de fatores de estrutura quando é minimizada a função (Rietveld 1969, Paz 2016):

$$\sum_i W_i |y_{oi} - y_{ci}|^2 \quad (3.5)$$

Onde y_{oi} e y_{ci} são respectivamente, as intensidades observadas e calculadas no ponto i e, W é um peso assignado a cada ponto ($1/\sigma^2(y_{oi})$). As intensidades y_{ci} em um conjunto de pontos sobrepostos podem ser dividas de acordo como as intensidades calculadas pelo modelo.

É mais fácil medir a intensidade de um ponto em um padrão de difração de pó do que medir a amplitude de um fator estrutural, porém é mais difícil calcular a intensidade nesse ponto. Em razão disso, além dos parâmetros estruturais normais (posições atômicas, fator de ocupação, fatores de dispersão atômica, coeficientes de deslocamento, parâmetros da cela unitária e simetria), é preciso incluir parâmetros "globais" que podem afetar a intensidade em um ponto do padrão de difração em pó e que precisam ser compreendidos e modelados (Kaduk 2008):

$$y_{ci} = \Phi_{rsi} \sum_{\emptyset} S_{\emptyset} \sum_{hkl\emptyset} J_{hkl\emptyset} Lp_{hkl\emptyset} |F_{hkl\emptyset}| G_{hkl\emptyset i} a_{hkl\emptyset i} P_{hkl\emptyset} + y_{bi} \quad (3.6)$$

Φ_{rsi} = a rugosidade superficial

S_{\emptyset} = o fator de escala da fase

$J_{hkl\emptyset}$ = o fator de multiplicidade

$Lp_{hkl\emptyset}$ = o fator de polarização de Lorentz

$|F_{hkl\emptyset}|$ = o fator de estrutura

$G_{hkl\emptyset i}$ = o fator de forma

$a_{hkl\emptyset i}$ = o fator de assimetria

$P_{hkl\emptyset}$ = o fator de textura

y_{bi} = a intensidade do *background*

O uso eficaz do método requer uma quantidade razoável de conhecimento e experiência. Uma vantagem é que as amostras ideais são bastante raras e ele permite explicar todas as situações não ideais encontradas na vida real de uma forma fisicamente significativa (Kaduk 2008).

Para avaliar a qualidade do ajuste, são utilizados índices de convergência que expressam numericamente os resíduos do refinamento (García *et al.* 2006), esses índices são R_{wp} , R_{exp} , R_{Bragg} , GOF y χ^2 , detalhados na seguinte seção.

3.4.2.3 Índices de convergência

Embora menores valores dos índices de convergência indicam um melhor ajuste do modelo, modelos incorretos com dados de baixa qualidade também podem ter índices de convergência baixos. Em razão disto, a análise gráfica do ajuste também é uma valiosa ferramenta para inspecionar se o modelo refinado se ajusta aos dados experimentais (Toby 2006).

***R_{wp}* (Weight profile R-factor)**

R_{wp} é a expressão minimizada pelo método dos mínimos quadrados (Paz 2016), sendo o índice de discrepância mais direto (Toby 2006) e a medida estatística mais simples (Young 1993). A variação deste índice durante o refinamento indica se os parâmetros ajustados são significativos (García *et al.* 2006).

$$R_{wp} = 100 \left(\frac{\sum_i W_i (Y_{oi} - Y_{ci})}{\sum_i W_i} \right) \quad (3.7)$$

***R_{exp}* (Expected R factor)**

Este índice é o melhor valor possível esperado para o índice R_{wp} (Toby 2006). O fator n refere-se ao número de pontos no difratograma e o fator p é o número de parâmetros. Na difratometria de raios X pelo método do pó, considera-se que o número de pontos analisados deve ser maior do que o número de parâmetros, tal que o parâmetro p possa ser ignorado (Toby 2006, Young 1993). O índice reflexa a qualidade dos dados (estatística de contagem) (García *et al.* 2006).

$$R_{exp} = 100 \left(\frac{n-p}{\sum_j W_j Y_j^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.8)$$

GOF (Goodness Of Fit)

A razão entre R_{exp} e R_{wp} é definida como o índice *GOF*, que deve ter um valor próximo de 1 no final do refinamento (Paz *et al.* 2016). O quadrado do índice *GOF* denominado “qui quadrado” (χ^2) é aconselhável para analisar o refinamento.

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (3.9)$$

R_{Bragg}

Indica a qualidade do refinamento para cada fase da mistura cristalina. É baseado nos fatores de estrutura das intensidades integradas observadas (I_o) e calculadas (I_c) para as fases presentes na amostra.

$$R_{Bragg} = 100 \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o} \quad (3.10)$$

3.4.3 Método Le Bail

Neste método as intensidades individuais são extraídas do padrão de e convertidas em um fator de estrutura empírico por um procedimento de ajuste de perfil, que restringe a posição angular das reflexões dos picos de acordo com o grupo espacial e os parâmetros de cela unitária, enquanto as intensidades individuais dos picos variam (Le Bail *et al.* 1988) a fim de alcançar o melhor ajuste com o padrão observado. O fator de estrutura derivado é relacionado com a concentração da fase (Scarlett & Madsen 2006). Devido a não ser necessário calcular fatores de estrutura, o método pode representar uma vantagem em refinamentos de amostras com fases com celas unitárias grandes ou de baixa simetria (Paz 2016).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 4.1 apresenta os materiais utilizados, as técnicas analíticas empregadas e o passo a passo de todas as etapas deste trabalho, dividido em 4 tópicos principais:

1. Preparação de amostras (obtenção da fração argila)
2. Caracterização da amostra
3. Desenvolvimento do método combinado Rietveld-Le Bail-Padrão Interno
4. Validação do modelo *hkl* calibrado

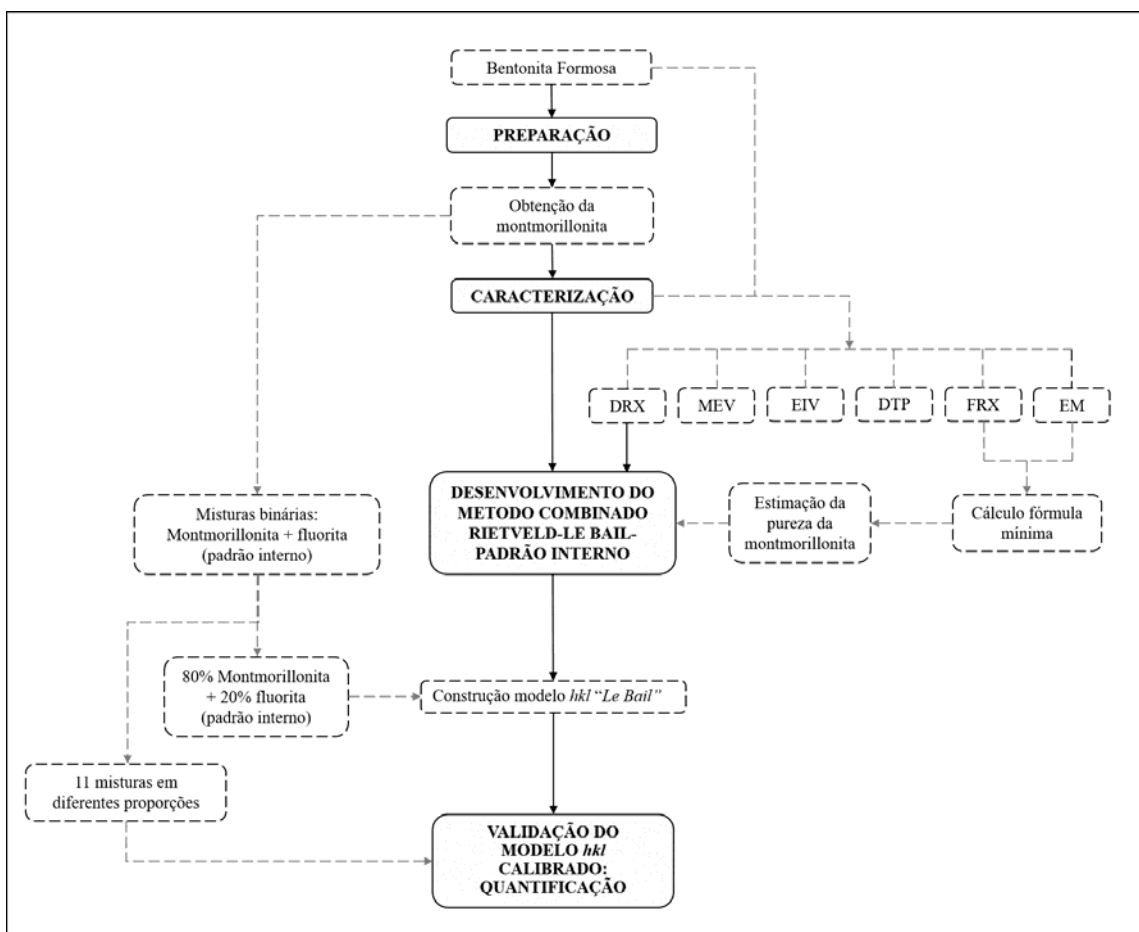


Figura 4.1 - Esquema do desenvolvimento da presente dissertação.

4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho foram: Bentonita Formosa, Mg-montmorillonita concentrada e fluorita de alta pureza. Os materiais usados para a preparação das misturas binárias para o desenvolvimento do método combinado, estão apresentados na Tabela 4.1. A

fluorita é um material de referência produzido e certificado pelo laboratório Sigma Aldrich, na Alemanha, adquirido por compra para ser utilizada como padrão interno na calibração do modelo *hkl* e nas misturas binárias para sua validação.

A bentonita Formosa (Paz *et al.* 2011, Paz *et al.* 2012) foi coletada previamente em trabalhos de campo. A Mg-montmorillonita foi obtida pela separação granulométrica e posterior concentração da fração de argila (< 2 µm) dessa bentonita.

Tabela 4.1 - Minerais usados para compor as misturas padrão.

Mineral	Fabricante	Pureza (%)	Tamanho de partícula (µm)/D ₉₀
Mg-Montmorillonita	-	95,1*	<28,34
Fluorita	Sigma-Aldrich	99,0	<40

*: Pureza definida pelas análises de FRX e espectroscopia Mössbauer (Apêndices B e C)

4.1.1 Bentonita Formosa

Descrita e caracterizada pela primeira vez por Paz *et al.* (2011), trata-se de uma bentonita com mineralogia dominada por Mg-montmorillonita e baixa concentração de outras fases minerais (hematita, K-feldspato e caulinita), associada aos basaltos de um vulcanismo mesozoico comum da formação Mosquito, na bacia do Paranaíba. Recebe seu nome devido ao seu lugar de ocorrência, no município de Formosa da Serra Negra, Sul do estado do Maranhão, no nordeste do Brasil (Paz *et al.* 2012).

4.1.2 Misturas padrão

Foram preparadas misturas binárias padrão de Mg-montmorillonita concentrada e fluorita de alta pureza classificadas em 2 tipos:

1. Mistura para calibração do modelo de fase *hkl* para uma Mg-montmorillonita.
2. Misturas para validação do modelo *hkl* criado para uma Mg-montmorillonita.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Preparação dos materiais

4.2.1.1 Misturas padrão

Para a calibração do modelo *hkl* foram preparadas misturas padrão de $3,0000 \pm 0,0006$ g compostas por duas metades de $1,5000 \pm 0,0006$ g. Para a validação quantidades de $1,5000 \pm 0,0006$ g foram preparadas e pesadas de acordo com as proporções da Tabela 4.2. As misturas foram pulverizadas manualmente e homogeneizadas em almofariz de ágata.

Tabela 4.2 - Códigos e proporções das misturas para a calibração e validação do modelo de fase *hkl*.

Código das misturas	% massa		
	Mg-Montmorillonita	Fluorita	Impurezas
<i>Calibração do modelo hkl</i>			
MF8020	76,1	19,8	4,1
<i>Validação do modelo hkl</i>			
MF9901	94,1	1,0	4,9
MF9010	85,6	9,9	4,5
MF8020	76,1	19,8	4,1
MF7030	66,6	29,7	3,7
MF6040	57,1	39,6	3,3
MF5050	47,5	49,5	3,0
MF4060	38,0	59,4	2,6
MF3070	28,5	69,3	2,2
MF2080	19,0	79,2	1,8
MF1090	9,5	89,1	1,4
MF0199	1,0	98,0	1,0

4.1.2 Obtenção da Mg-montmorillonita Formosa

Uma quantidade de ~ 2 kg de bentonita Formosa foi homogeneizada e fracionada de acordo com o seguinte procedimento:

1. Homogeneização do material pelo método da pilha alongada com retomada das pontas;
2. Quarteamento do material, separando uma alíquota de ~ 1 kg para fracionamento, $\sim 0,5$ kg para caracterização e $\sim 0,5$ kg para material de arquivo.

3. O procedimento de fracionamento para a obtenção da Mg-montmorillonita Formosa ($< 2 \mu\text{m}$) é descrito a seguir:

Alíquotas de 50 g da bentonita foram dispersadas em 200 ml de água deionizada em imersão ultrassônica durante 30 minutos. Em seguida, o peneiramento a úmido foi realizado até a separação da fração areia ($> 75 \mu\text{m}$). Logo, a suspensão passante constituída das frações silte e argila foi submetida à centrifuga Novatecnica NT820 a 1400 RPM durante 5 minutos para separar a fração silte ($63 \mu\text{m} - 2 \mu\text{m}$). O sobrenadante foi novamente centrifugado desta vez a 2800 RPM durante 10 minutos para concentrar a fração argila ($< 2 \mu\text{m}$) e depois foi seco a 60°C . Finalmente, o material obtido foi pulverizado manualmente em almofariz e homogeneizado pelo procedimento da pilha alongada com retomada das pontas, separando-se uma alíquota de ~ 50 g para o desenvolvimento do método combinado, ~ 25 g para caracterização e ~ 25 g para arquivo. O tempo de centrifugação e as RPM utilizadas para a separação das frações foram definidas de acordo com a lei de Stokes, levando em consideração as dimensões da centrifuga utilizada (Apêndice A).

4.2.2 Técnicas e procedimentos de análise

As análises de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), e espectroscopia na região do Infravermelho (EIV) foram realizadas nos laboratórios do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Para (IG/UFPA); a análise de espectroscopia Mössbauer (EM) foi executada no Centro de Tecnologia de ferrosos da VALE S.A. (CTF/VALE); as análises de distribuição de tamanho de partícula (DTP) e fluorescência de raios X (FRX) no laboratório LCT da Universidade de São Paulo (LCT/USP).

4.2.2.1 Difractometria de raios X

As medidas foram realizadas em um difratômetro de feixe divergente, modelo Empyrean da PANalytical, com goniômetro θ - θ , tubo de raios X cerâmico selado de Co ($K\alpha_1=1,78901 \text{ \AA}$), com foco fino longo de 1800W, filtro $k\beta$ de Fe, detetor de área do tipo PIXcel^{3D}-Medpix3 x1, modo de varredura linear 1D, com abertura (active length) de $3,3473^\circ 2\theta$ e 255 canais ativos.

As condições instrumentais utilizadas foram: voltagem de 40 kV e corrente de 35 mA, fendas soller de 0,04 °rad (nos feixes incidente e difratado), faixa de varredura de 2 a 110 °2θ, tamanho de passo de 0,0066 °2θ com 19,266 s de tempo/passo no modo de varredura contínuo, fenda divergente de ¼ °rad anti-espalhamento de ½ °rad, tamanho irradiado da amostra 10 mm, fenda anti-espalhamento do feixe difratado de 7,5 mm (PIXcel), e amostra em movimentação circular com frequência de 2 rotações/s. Tempo total de análise 33:42 min. A resolução instrumental foi determinada com o padrão LaB₆ NIST/SRM 660b. A aquisição de dados foi realizada utilizando o software PANalytical X'Pert Data Collector software versão 5.1a.

4.2.2.2 Análise química por FRX

A determinação da composição química da Mg-montmorillonita foi realizada por espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX), sob duas condições de preparação: pastilha de prensado e disco fundido, nos laboratórios LCM do IG/UFPA e LCT/USP.

No método de pastilha de pó prensado, a amostra foi preparada de acordo com o seguinte procedimento: uma mistura de 1 g de amostra + 0,3 g de aglomerante (cera de parafina), sobre substrato de ácido bórico (H₂BO₃) foi preparada. Logo, foi prensada em uma pastilha de 33 mm e espessura de 3mm com uma carga de 25 toneladas. As análises foram realizadas no LCM do IG/UFPA.

As amostras preparadas pelo método de disco fundido com tetraborato de lítio Li₂B₄O₇ (1:6 amostra/fundente) foram analisadas nos laboratórios LCM do IG/UFPA e no LCT/USP.

No LCM utilizou-se um espectrômetro WDS seqüencial PANalytical modelo Axios Minerals, com tubo de raios X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência máxima de 2,4 KW. As aquisições e tratamento dos dados foram realizados no software SuperQ Manager da PANalytical.

A análise no LCT/USP foi realizada em espectrômetro WDS seqüencial PANalytical modelo Zetium, com tubo de raios X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência de 4KW.

Nos dois laboratórios, para a determinação da perda ao fogo (PF) a amostra foi seca a 105 °C e depois calcinada a 1000 °C por 2 horas.

4.2.2.3 Espectroscopia Mössbauer

As medidas foram realizadas no CTF/VALE em um espectrômetro operando em modo de aceleração constante com sinais de referência triangulares usando-se uma fonte de ^{57}Co difundida em uma folha de Rh. A acumulação dos dados foi feita com um analisador multicanal com 1024 canais e intervalo de velocidade de -11 a +11 mm/s. O espectrômetro foi calibrado pela coleta do espectro do ferro metálico à temperatura ambiente. As medidas foram feitas a temperatura ambiente (298k) sobre a amostra previamente pulverizada.

4.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura Zeiss SIGMA-VP, pertencente ao Instituto Tecnológico VALE e cedido para a UFPA em contrato de comodato. As condições instrumentais foram: corrente de feixe de elétrons = 80 μA , voltagem de aceleração constante = 20 kV, distância de trabalho variável entre 7,8 e 8,1 mm.

As amostras foram previamente metalizadas com uma fina camada de Au de espessura média de 15 nm, utilizando o equipamento Emitech K550X. As análises foram realizadas no Laboratório de Microanálises do IG/UFPA.

4.2.2.5 Espectroscopia de Absorção na região do infravermelho (EIV)

Os espectros de infravermelho foram obtidos na região espectral de 4000 -400 cm^{-1} por transmissão e reflexão total atenuada (ATR).

As leituras de transmitância foram realizadas em um espectrofotômetro Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR, 100 varreduras e espectrômetro de resolução de 4 cm^{-1} . A amostra previamente seca (105°C por 24 horas) foi preparada com pastilha prensada de KBr (0,15 g) + amostra (0,01 g). As medidas de ATR foram executas no mesmo equipamento com o módulo ATR iS50 acoplado, utilizando uma quantidade de ~ 9 mg de amostra previamente seca. A aquisição de dados foi realizada utilizando o software OMNIC. As análises foram realizadas no LCM do IG/UFPA.

4.2.2.6 Distribuição de tamanho de partícula (DTP)

As medidas foram realizadas no LCT/USP em um equipamento de tamanho de partícula MASTERSIZER Hydro 2000MU da Malvern, com faixa de tamanho de 0,020 a 2000 μm . Os parâmetros usados foram: modelo de partícula esférico, rotação de 2500 RPM, volume dispersante 800 ml, índice de refração do meio dispersante (água) 1,330, índice de refração de partícula (montmorillonita) 1,560, tempo de agitação em ultrassom 1 min, obscuração 5-10%.

4.3 O MÉTODO COMBINADO RIETVELD-LE BAIL-PADRÃO INTERNO

Proposto por Paz *et al.* (2018), combina 3 métodos amplamente conhecidos e confiáveis utilizados para a quantificação mineralógica: Rietveld, Le Bail e Padrão Interno; priorizando rapidez, conveniência e qualidade na quantificação.

Segundo a metodologia proposta, o primeiro passo consiste em gerar um modelo de fase *hkl* calibrado para a fase de interesse (montmorillonita), utilizando o método *profile fitting* Le Bail. Em seguida, o modelo *hkl* calibrado é validado pelo método de refinamento Rietveld em misturas binárias padrão entre a fase de interesse e um material padrão (fluorita), inserindo simultaneamente o modelo *hkl* calibrado para montmorillonita junto com o arquivo CIF-ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) para fluorita (padrão interno).

4.3.1 Avaliação dos efeitos da pulverização na análise quantitativa

Um fator essencial na análise mineralógica quantitativa é a pulverização e homogeneização das amostras, pois um tamanho de partícula heterogêneo afeta o sucesso do refinamento, gerando-se um efeito de microabsorção que pode ser corrigido pelos fatores de Brindley (1945). Enquanto uma pulverização excessiva pode causar amorfização das fases, o que é revelado na análise DRX com o decrescimento da intensidade dos picos e seu alargamento. Esse decrescimento afeta a quantificação, uma vez que a intensidade está relacionada com o conteúdo da fase na amostra. Para averiguar esses efeitos, duas condições de pulverização (manual em almofariz) foram avaliadas em 3 misturas binárias MF8020:

Condição 1: amostras pulverizadas uma vez (A, B, C)

Condição 2: amostras repulverizadas (A_p , B_p , C_p)

4.3.2 Softwares

A identificação mineralógica foi realizada com o software X'Pert HighScore Plus versão 3.0 da PANalytical, usando o banco de dados PDF-ICDD (*Powder Diffraction File - International Center for Diffraction Data*).

A quantificação mineralógica aplicando o método combinado Rietveld-Le Bail-Padrão Interno foi realizada no software livre FullProf versão 2011 (Rodriguez-Carvajal 1993) e a interface gráfica especializada FULL versão 2012, desenvolvida pelo professor Thomas Scheller (Figura 4.2) (Paz *et al.* 2012; Paz 2016). Os arquivos CIF (*Crystallographic information file*) usados estão referenciados na Tabela 4.3.

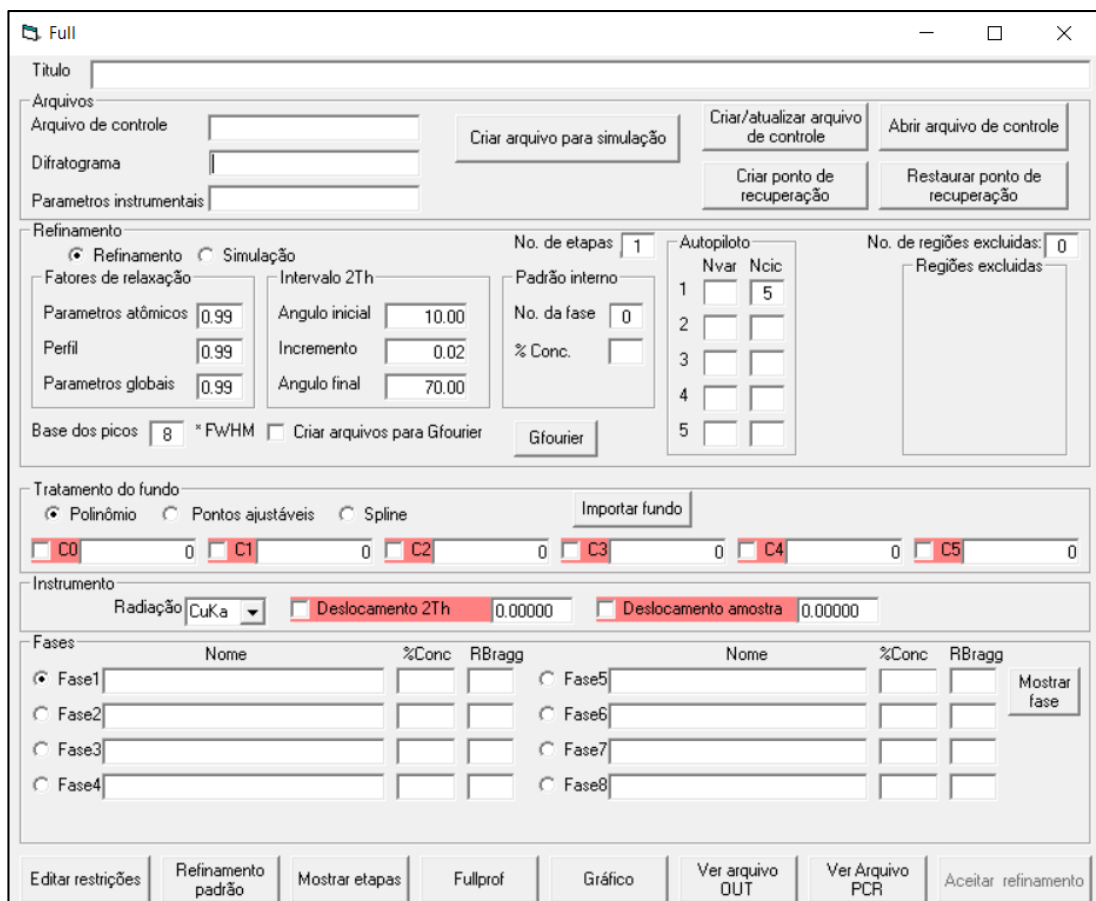


Figura 4.2 - Janela principal interface FULL versão 2012 (Paz *et al.* 2012)

Tabela 4.3 - Referências de modelos estruturais de partida e código ICSD

Mineral	Referência	ICSD-CIF
Montmorillonita	Gournis <i>et al.</i> (2008)	159274
Fluorita	Hund & Lieck (1952)	28730
LaB ₆	Eliseev <i>et al.</i> (1986)	40947

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO

5.1.1 Difratometria de raios X (DRX)

Na bentonita Formosa (amostra total) foi identificada predominantemente a montmorillonita, K-feldspato, hematita e traços de caulinita e de anatásio (Figura 5.1). Na fração argila foram identificadas as mesmas fases e como esperado, a montmorillonita está presente em maior concentração, com seu pico principal em 15,2 Å (d_{001}); caulinita 7,3 Å (d_{002}), hematita 2,7 Å (d_{104}), K-feldspato 3,3 Å (d_{220}) e anatásio 3,5 Å (d_{011}) (Figura 5.2).

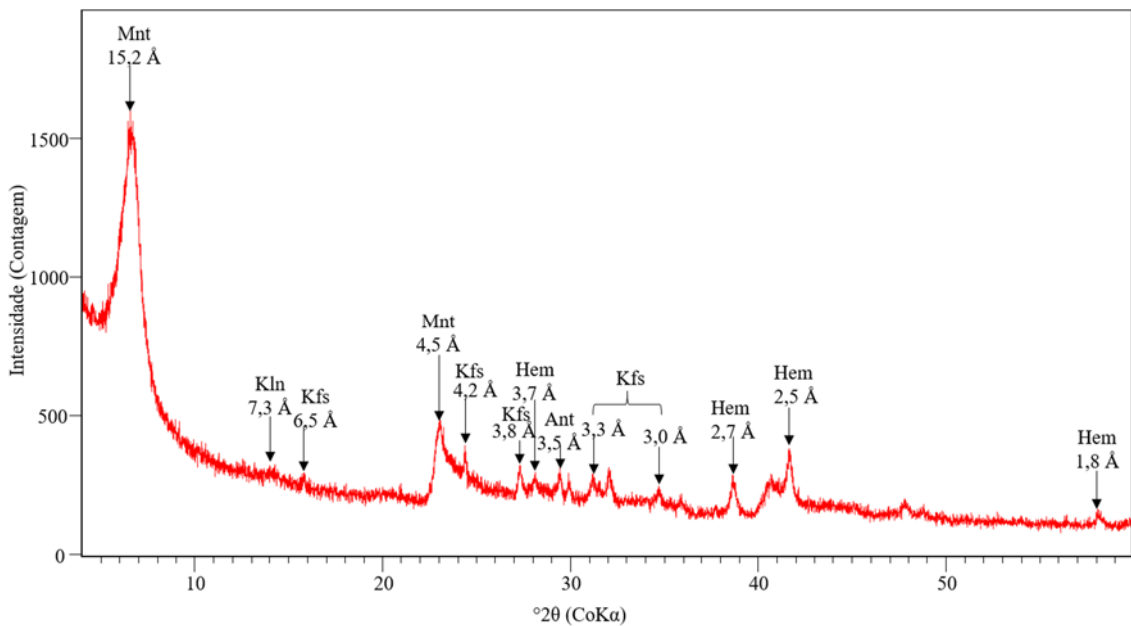


Figura 5.1 - Difratograma de raios X da bentonita Formosa (BF). (Mnt = montmorillonita, Kln = caulinita, Kfs = K-feldspato, Hem = hematita, Ant = anatásio).

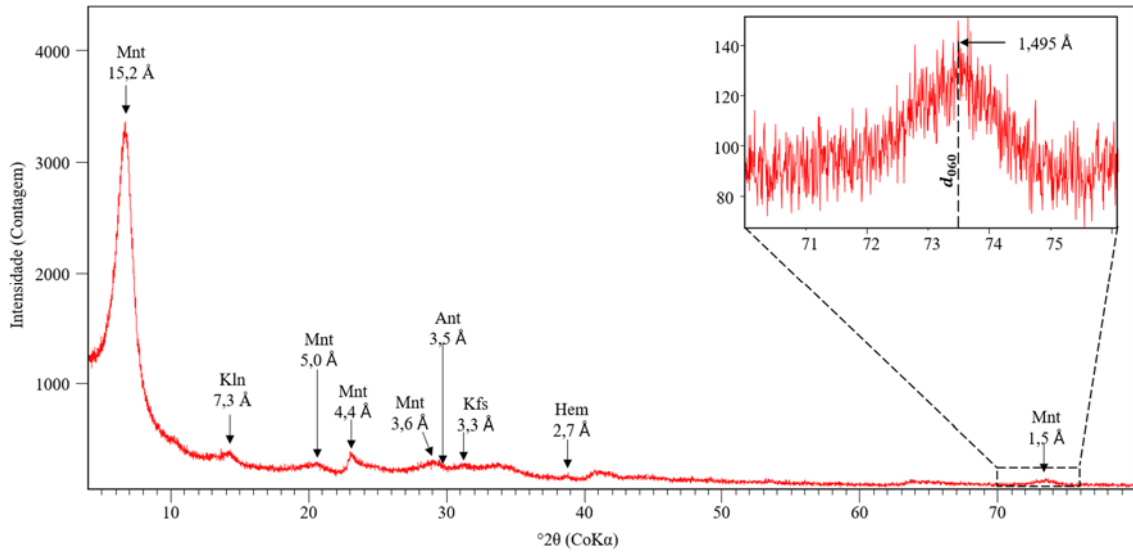


Figura 5.2 - Difratoograma de raios X da Mg-montmorillonita Formosa (MF). Na região destacada impressão digital da montmorillonita

5.1.2 Análise química (FRX)

Os resultados da composição química bentonita Formosa (BF) assim como da Mg-montmorillonita (MF), obtidos pela análise de FRX determinada nos 2 laboratórios, estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Resultados análise química (FRX).

Constituintes (%)	LCM/UFPA		LCT/USP		Media (SD)
	BF	Mg-montmorillonita		Media (SD)	
		Pó prensado	Disco fundido		
SiO ₂	44,1	48,3	53,0	51,7	52,4 (0,95)
Al ₂ O ₃	18,0	20,5	21,8	21,2	21,5 (0,45)
Fe ₂ O ₃	16,0	9,0	7,7	7,5	7,6 (0,17)
MgO	3,2	4,0	4,6	4,5	4,5 (0,04)
K ₂ O	2,3	0,9	0,8	0,8	0,8 (0,05)
TiO ₂	1,7	0,4	0,4	0,3	0,3 (0,01)
CaO	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3 (0,02)
PF	14,3	16,6	11,4	12,9	12,1 (1,07)
MnO	0,1	-	-	-	
Na ₂ O	-	-	-	-	
P ₂ O ₅	-	-	-	-	
Total	100,0	100,0	100,0	99,2	

- : Abaixo do limite de detecção; Media (SD): calculada com os 2 valores do método do disco fundido

A interpretação da análise química foi realizada em conjunto com os resultados mineralógicos de DRX.

Os principais constituintes nas amostras são SiO_2 e Al_2O_3 , componentes dominantes em todos os argilominerais. Na amostra BF o maior teor de Fe_2O_3 é associado com uma maior concentração de hematita, coincidindo com a identificação mineralógica (maior intensidade e maior número de picos). Assim mesmo, na amostra BF o maior teor de TiO_2 , associado com anatásio, coincide com a análise mineralógica de DRX, onde observou-se um pico mais intenso para esta fase e que é quase imperceptível na fração argila. A percentagem de Ca constante nas duas amostras está relacionada com a montmorillonita.

A presença de MnO na amostra BF é associada com Magnetita, que não foi identificada na análise de DRX devido a que está presente em uma concentração muito baixa. O elevado teor de K_2O deve-se a uma alta concentração de K-feldespato, que coincide com uma menor PF na amostra BF.

Enquanto a fração argila, os maiores teores de SiO_2 , Al_2O_3 e PF e os menores teores de Fe_2O_3 e TiO_2 indicam uma maior concentração de montmorillonita e um menor percentual de impurezas (minerais acessórios presentes), separadas durante o fracionamento. É importante destacar que o teor de Fe se relaciona também com o Fe estrutural da montmorillonita (da folha octaédrica).

5.1.3 Espectroscopia Mössbauer (EM)

A maioria das análises químicas fornece apenas o teor total de ferro de uma amostra por meio do teor de Fe_2O_3 (Koster 1979, Koster *et al.* 1999, Stucky 1988 *apud* Murad 2006), sendo necessárias outras análises que permitam a determinação do estado de oxidação e coordenação do ferro. A espectroscopia Mössbauer permite detectar as impurezas de óxido de ferro (hidratos), que não podem ser detectadas e quantificadas pelo DRX. Essas impurezas influenciam o cálculo correto das fórmulas estruturais.

O ajuste do espectro foi realizado usando a distribuição dos parâmetros hiperfinos. Os espectros da amostra total (BF) e da fração argila (MF) são similares, mostrando um sexteto estreito característico da hematita ($B_{\text{hf}} = 51,1\text{T}$ e $\delta = 0,37\text{mm/s}$) e dois dubletos correspondentes

ao Fe^{3+} presente na estrutura da montmorillonita (Tabela 5.2, Figura 5.3). Segundo Aranha (2007), o ferro da montmorillonita pode ocorrer em configurações *cis* e *trans*.

Tabela 5.2 - Parâmetros hiperfinos obtidos dos espectros Mössbauer.

Amostra	Hematita (sexteto)				Fe^{3+} (dubleto 1)			Fe^{3+} (dubleto 2)		
	B_{hf} (T)	$2\varepsilon_Q$ (mm/s)	δ (mm/s)	RA (%)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	RA (%)	ΔE_Q (mm/s)	δ (mm/s)	RA (%)
BF	51,10	-0,21	0,37	61,65	0,40	0,35	30,30	1,04	0,38	8,05
MF	51,15	-0,22	0,37	20,30	0,40	0,36	65,70	1,06	0,38	14,00

B_{hf} : campo magnético hiperfinos; RA: área subspectral relativa; $2\varepsilon_Q$, ΔE_Q : desdobramento quadrupolar; δ : desvio isomérico, dado em referência ao ferro metálico ($\alpha\text{-Fe}$) a temperatura ambiente. Obs: amostras em duplicata

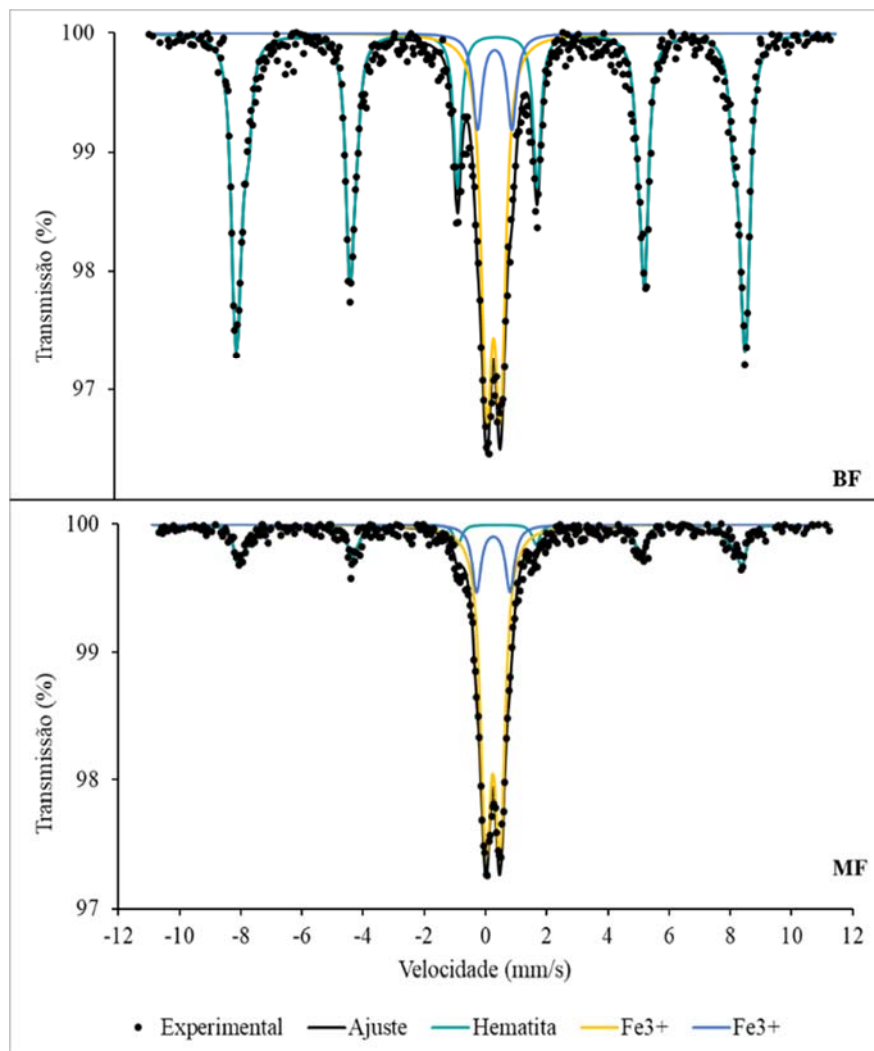


Figura 5.3 - Espectros Mössbauer das amostras BF (amostra total) e MF (Mg-montmorillonita Formosa).

5.1.4. Cálculo racional da formula estrutural da montmorillonita para quantificação

mineralógica

Para o cálculo da fórmula estrutural para a Mg-montmorillonita foram usados os resultados da análise química por FRX – amostra preparada segundo o método de disco fundido. Este tipo de preparação possui várias vantagens em relação ao método de pastilha prensada, especialmente quanto ao abrandamento dos efeitos mineralógicos (um elemento maior encontra-se na matriz como mais de um mineral de diferente composição, como distinta forma de absorver o feixe analítico) e do tamanho de partícula (distribuição mais uniforme), pois garante um espécimen mais homogêneo, com uma superfície mais plana.

A fórmula estrutural foi calculada segundo a versão de John Hower do procedimento de Ross & Hendricks (1945). O procedimento é baseado na unidade de fórmula com 11 oxigênios, 8 da folha tetraédrica e 3 da folha octaédrica. Sem considerar a água na fórmula (Moore & Reynolds 1997). No apêndice B está detalhado o cálculo.

Em virtude de que o procedimento supõe que a análise química utilizada corresponde com uma fase homogênea, e, no caso dos argilominerais que frequentemente contem impurezas e são estruturas não homogêneas, foram feitas algumas considerações iniciais: 1) o teor de Fe foi ajustado com a análise de espectroscopia Mössbauer. Assim, o teor de 1,54% de Fe corresponde a hematita (impureza), 2) o teor de 2,41% de Fe foi considerado como correspondente a outras impurezas (incluindo o amorfo) e 3) o teor de 3,60% de Fe corresponde a montmorillonita.

O TiO_2 não foi considerado no cálculo, pois foi associado exclusivamente ao anatásio (impureza).

Segundo os resultados do procedimento e de acordo com Emmerich *et al.* (2009) trata-se de uma montmorillonita beidellítica altamente carregada (0,542 mol/f.u.), com o 49,95% da carga da camada localizada na folha tetraédrica e o 50,05% localizado na folha octaédrica (Tabela B2, Apêndice B). A fórmula estrutural calculada foi: $(\text{Mg}_{0,21}\text{Ca}_{0,02}\text{K}_{0,07})(\text{Al}_{1,54}\text{Fe}_{0,19}\text{Mg}_{0,27})(\text{Si}_{3,73}\text{Al}_{0,27}\text{O}_{10})(\text{OH})_2$.

5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias das amostras BF (amostra total) e MF (Mg-montmorillonita Formosa)

são apresentadas na Figura 5.4. Observa-se na Figura 5.4a uma morfologia típica da esmectita-montmorillonita, com um empilhamento das folhas muito extensas evidenciado por grandes ondulações (Santos 1989 *apud* Paz 2011).

Na Figura 5.4b da fração argila observam-se aglomerados das lamelas montmorilloníticas. Vale lembrar que a pouca resolução das imagens se deve as partículas serem muito finas.

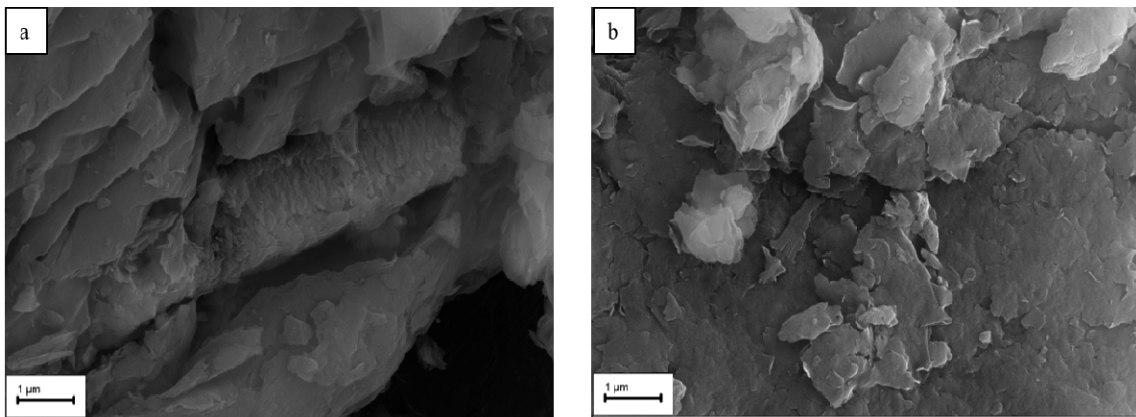


Figura 5.4 - Micrografias da BF(a) e MF(b).

5.1.6 Espectroscopia na região do infravermelho (EIV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier da fração argila usando os modos de transmitância e reflectância total atenuada (ATR) são apresentados na Figura 5.5. As posições e atribuições das bandas estão listadas na Tabela 5.3.

No modo de transmitância observam-se bandas típicas de montmorillonita em $\sim 3622\text{ cm}^{-1}$, 3428 cm^{-1} , $\sim 1642\text{ cm}^{-1}$ e na região de ~ 1031 a $\sim 467\text{ cm}^{-1}$ (Van der Marel & Beutelspacher, 1976). A banda $\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ é atribuída à caulinita. No modo ATR as bandas da montmorillonita encontraram-se em $\sim 3621\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1636\text{ cm}^{-1}$ e na região de $\sim 992\text{ cm}^{-1}$ a $\sim 514\text{ cm}^{-1}$. A banda $\sim 3698\text{ cm}^{-1}$ é atribuída à caulinita.

Tabela 5.3 - Posições e atribuições das bandas da Mg-montmorillonita Formosa (MF) para os métodos transmitância e refletância atenuada (ATR).

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
-------------------------------------	------------

Transmitância	ATR	
3700	3698	Estiramento O-H da caulinita
3622	3621	Estiramento O-H estrutural
3428	-	Estiramento O-H de H ₂ O
1642	1636	Deformação O-H de H ₂ O
1031	992	Estiramento Si-O
911	910	Deformação Al-OH-Al
695	688	Estiramento Si-O estrutural
529	514	Deformação Al-O-Si
467	-	Deformação Si-O-Si

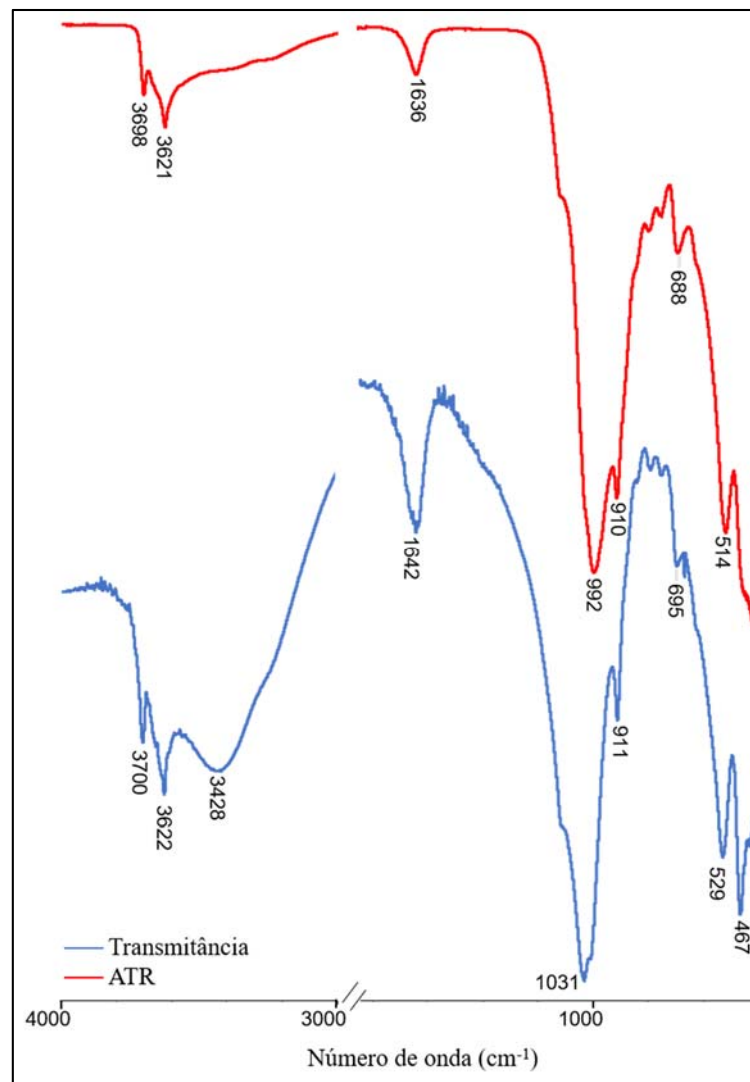


Figura 5.5 - Espectro da Mg-montmorillonita Formosa (MF) usando os métodos de refletância atenuada (ATR) e transmitância

5.2 MÉTODO COMBINADO RIETVELD-LE BAIL-PADRÃO INTERNO

5.2.1 Modelo *hkl* calibrado para uma Mg-montmorillonita

A Figura 5.6 mostra o difratograma de raios X da Mg-montmorillonita Formosa sobreposto com as linhas do padrão indexado mais similar a ficha ICSD-CIF 161171 que corresponde a uma Ca-montmorillonita. Neste modelo a montmorillonita é assumida como uma estrutura com cela unitária ortorrômbica, com empilhamentos aleatórios (de $-a/3$ y $\pm b/3$) e não como uma estrutura com desordem turbostrática (Viani *et al.* 2002).

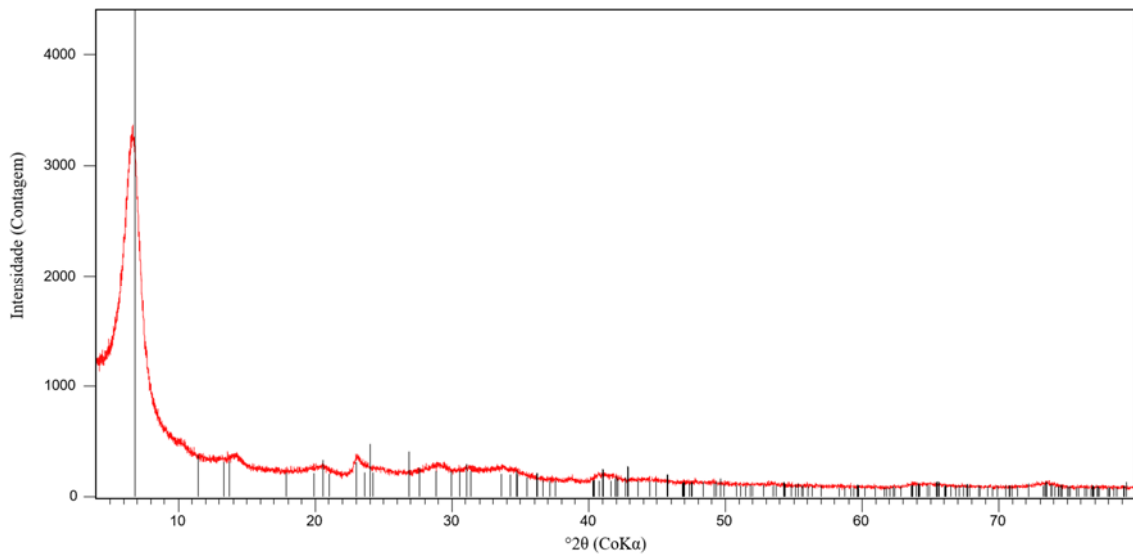


Figura 5.6 - Difratograma de raios X da Mg-montmorillonita Formosa (vermelho) sobreposto com as linhas de um padrão indexado (preto) (Viani *et al.* 2002)

Em razão disso, para a construção do modelo *hkl* calibrado foram usados os dados das dimensões da cela unitária e o grupo espacial do modelo ICSD-CIF 159274 (Gournis *et al.* 2008), que corresponde a uma montmorillonita que apresenta uma estrutura com cela unitária monoclinica (Tabela 5.4), considerado como o modelo mais estável para o desenvolvimento do método combinado.

Tabela 5.4 - Modelos estruturais mais similares com a Mg-montmorillonita Formosa.

Referencia	ICSD-CIF	Parâmetros da cela unitária					
		a	b	c	α	β	γ
Gournis <i>et al.</i> (2008)	159274	5,175	8,896	12,450	90,00	99,69	90,00
Viani <i>et al.</i> (2002)	161171	5,180	8,980	15,000	90,00	90,00	90,00

Comparando o difratograma de raios X da Mg-montmorillonita Formosa com as linhas do padrão indexado ICSD-CIF 159274 (Figura 5.7) observaram-se discrepâncias significativas

nas intensidades relativas e na posição dos picos, o que revela ausência de informações da estrutura cristalina relacionada aos defeitos estruturais e disparidades quanto as dimensões da cela unitária e o grupo espacial (Paz *et al.* 2018).

Na região de 22-37 °2θ CoKα observa-se uma banda de difração gerada por um severo transtorno turbostrático da montmorillonita (região destacada na Figura 5.7). Este é o tipo de desordem de empilhamento das camadas mais severo: as camadas individuais TOT são rotacionadas aleatoriamente e/ou deslocadas umas das outras no plano a-b (Figura 5.8) (Ufer *et al.* 2008, Wang *et al.* 2018). Isso significa que os planos *hk0* das camadas vizinhas são incoerentes entre si e conseqüentemente, nenhuma orientação pode produzir reflexões *hkl* de mais de uma camada devido a esse efeito do arranjo aleatório (Moore & Reynolds 1997, Wang *et al.* 2018).

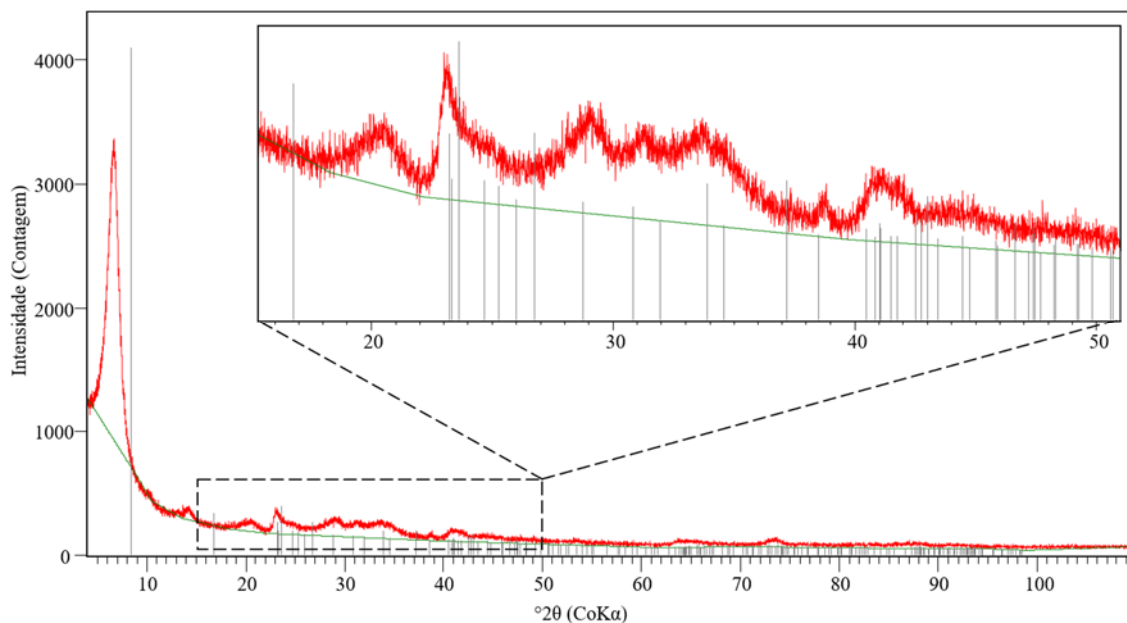


Figura 5.7 - Difratoograma de raios X da Mg-montmorillonita Formosa (vermelho) sobreposto com as linhas de um padrão indexado ICSD-CIF 159274 (cinza) (Gournis *et al.* 2008).

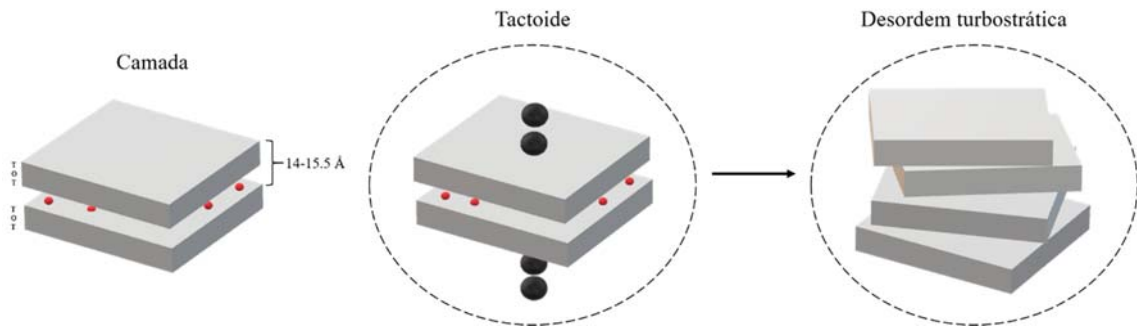


Figura 5.8 – Esquema das unidades estruturais da montmorillonita e desordem turbostrática: tactóide é a união de um número finito pequeno de camadas. Fonte: do próprio autor

A região da banda de difração é caracterizada por picos alargados e com uma forte assimetria (Ufer *et al.* 2004, Wang *et al.* 2018), sem o completo desenho de cada um deles até a linha do *background* (Paz *et al.* 2018), o que compromete o sucesso do método de refinamento Rietveld (Taylor *et al.* 1993), impedindo a quantificação da fase (Ufer *et al.* 2004).

Para obter um ajuste de sucesso pelo método de Rietveld, é necessário que o modelo estrutural seja o mais similar possível com o padrão de difração medido. Este não é o caso da Mg-montmorillonita Formosa, em razão de que nos modelos estruturais disponíveis não é considerada adequadamente a complexa região da banda de difração, tendo-se a informação cristalográfica parcial.

Adicionalmente, o método permite lidar com fases com transtornos menores, no entanto, quando se trata de transtornos severos como a desordem turbostrática, graves problemas de ajuste são apresentados (Ufer *et al.* 2004), não permitindo quantificar a montmorillonita pelo método convencional de Rietveld (Ufer *et al.* 2008).

Outro fator a considerar que dificulta o refinamento e por consequência a quantificação é o pequeno tamanho de tactóide, característica própria da montmorillonita que junto com a desordem turbostrática, impede o desenvolvimento de modelos estruturais adequados em termos de coordenadas atômicas (x , y , z), com parâmetros térmicos e fatores de ocupação confiáveis (Dermatas *et al.* 2003).

No entanto, uma análise quantitativa bem-sucedida para fases mineralógicas com informação cristalográfica parcial é possível através da combinação dos métodos Rietveld, Le Bail e Padrão Interno (Paz *et al.* 2018).

Pelo método *profile fitting* Le Bail (Le Bail 1988) um modelo *hkl* calibrado é desenvolvido a partir de uma mistura entre a fase de interesse e um material padrão bem caracterizado, onde as quantidades de cada material são conhecidas (Angélica *et al.* 2018, Paz *et al.* 2018). Neste método, as posições dos picos da fase de interesse são limitadas de acordo com o grupo espacial, em quanto variações nas intensidades individuais de cada pico são permitidas, derivando um fator de escala que representa um fator de estrutura empírico relacionado com a concentração da fase (Scarlett & Madsen 2006). O modelo *hkl* gerado é usado no refinamento Rietveld para a análise quantitativa das fases.

De acordo com o método Le Bail, foi construído e calibrado o modelo *hkl* para montmorillonita a partir da mistura binária padrão MF8020 (montmorillonita 76,1%, Fluorita 19,8%, impurezas 4,1%). O fator de escala médio de $2,96 \times 10^{-4}$ para a montmorillonita foi manualmente ajustado, e o fator de escala médio da fluorita calibrado com a fração de massa conhecida foi de $4,07 \times 10^{-4}$. O arquivo *hkl* resultante contém 195 reflexões com informações do plano *hkl*, multiplicidade, posições e intensidades absolutas (Figura 5.9).

Pattern#	1	Phase No:	1 Name: Montmorillonita]	Lambda: 1.789010	CELL:	5.0483	10.2051
195	0	0.00	SPGr: C 1 2/M 1	<-- The number of effective reflections may be lower			
0	0	1	2	2910403.000	4.705	7.0219	1.3463
0	0	2	2	142718.100	1.512	14.0704	1.3500
0	2	0	2	33892.620	0.997	20.1927	1.3576
-1	1	2	4	8087.249	0.134	28.2583	1.3742
0	0	4	2	23892.620	0.348	28.3588	1.3744
0	2	3	4	85872.480	0.706	29.4213	1.3772
1	1	3	4	84161.070	0.664	29.6912	1.3779
-1	1	3	4	253389.300	1.106	33.0451	1.3877
1	1	4	4	86510.070	0.582	34.7868	1.3934
0	2	4	4	42718.120	0.302	35.0624	1.3943
0	0	5	2	30536.910	0.263	35.6606	1.3964
1	3	0	4	7046.979	0.113	37.0554	1.4014
1	3	1	4	2718.121	0.051	37.2851	1.4022
-1	3	1	4	2416.107	0.052	38.2353	1.4058
-1	1	4	4	15067.110	0.254	38.6789	1.4075
1	3	2	4	872.483	0.014	38.9034	1.4084
1	1	5	4	16845.640	0.171	40.6368	1.4154
-1	3	2	4	10738.250	0.089	40.7209	1.4158
0	4	0	2	46510.070	0.321	41.0491	1.4171
0	2	5	4	39395.970	0.241	41.3210	1.4183
2	0	1	2	26241.610	0.153	41.5793	1.4194
0	4	1	4	29899.330	0.176	41.6993	1.4199
1	3	3	4	13288.590	0.079	41.7738	1.4202
2	0	0	2	34697.990	0.208	41.8080	1.4204
2	0	2	2	8389.262	0.081	42.6343	1.4240
0	0	6	2	5100.671	0.052	43.1154	1.4262

Figura 5.9 - Arquivo *hkl* calibrado para a Mg-montmorillonita Formosa gerado pelo FullProf

Um bom ajuste do modelo (Figura 5.10) foi obtido quando o *background* foi ajustado pelo método de pontos ajustáveis, com a inserção de 15 pontos em posições livres no difratograma completo, o intervalo inicial da banda de difração de $22,4-23,1^\circ 2\theta$ CoK α foi

removido e o perfil foi ajustado usando a função (Thompson Cox Hastings), sem considerar a informação estrutural (coordenadas atômicas), o que reduz significativamente o número de parâmetros a ser refinados, obtendo-se um método de refinamento prático, rápido e estável, convertendo-se em uma interessante alternativa a ser considerada na indústria para a quantificação mineralógica de bentonitas.

O método foi reprodutível para 3 replicatas da mistura MF8020 (A, B, C), obtendo-se índices estatísticos de refinamento $\chi^2 = (R_{wp} / R_{exp})^2$ e R_{Bragg} menores do que 5, considerados satisfatórios (Tabelas 5.5, 5.6).

Tabela 5.5 - intensidades decompostas Le Bail (7-41 °2θ CoKα) e dimensões da cela unitária refinadas do modelo *hkl* calibrado para a Mg-montmorillonita Formosa (triplicata: A, B e C)

<i>hkl</i>	°2θ (CoKα)	Intensidade Relativa (%)			Média (SD)
		Modelo <i>hkl</i> A	Modelo <i>hkl</i> B	Modelo <i>hkl</i> C	
0 0 1	7,00	100,00	100,00	100,00	100,00(0,00)
0 0 2	14,03	4,23	4,90	5,98	5,04(0,88)
0 2 0	20,26	0,76	1,16	2,29	1,41(0,79)
0 0 4	28,28	0,67	0,82	1,71	1,07(0,56)
1 1 3	29,64	1,70	2,89	3,30	2,63(0,83)
-1 1 3	32,88	7,09	8,71	7,95	7,92(0,81)
1 3 0	37,07	0,12	0,24	0,75	0,37(0,34)
-1 3 1	38,23	0,13	0,08	0,26	0,16(0,09)
-1 1 4	38,49	0,12	0,52	0,62	0,42(0,26)
1 3 2	38,94	0,30	0,03	0,38	0,24(0,18)
1 1 5	40,58	1,24	0,58	0,06	0,63(0,59)
Cela unitária		Modelo <i>hkl</i> A	Modelo <i>hkl</i> B	Modelo <i>hkl</i> C	Média (SD)
Å	a	5,025	5,048	5,159	5,08(0,07)
	b	10,264	10,205	10,054	10,17(0,11)
	c	14,754	14,706	14,763	14,74(0,03)
°	α	90,000	90,000	90,000	90,00(0,00)
	β	84,597	83,329	82,621	83,52(1,00)
	γ	90,000	90,000	90,000	90,00(0,00)

Tabela 5.6 - Índices estatísticos de erro e fatores de escala do *profile fitting* Le Bail, modelo *hkl* calibrado para a Mg-montmorillonita Formosa. (Triplícata: A, B e C).

Modelo <i>hkl</i>	Concentração (% massa)		Fator de escala		Índices de erro (%)				
	M	F	M	F	R_{wp}	R_{exp}	χ^2	R_{Bragg}	
								M	F
A	76,10	19,80	3,03x10 ⁻⁴	4,15x10 ⁻⁴	30,1	29,7	1,03	0,41	3,91
B	76,10	19,80	2,98 x10 ⁻⁴	4,10x10 ⁻⁴	30,0	29,5	1,03	0,37	3,51
C	76,10	19,80	3,00 x10 ⁻⁴	3,96x10 ⁻⁴	28,6	27,3	1,10	0,22	4,64

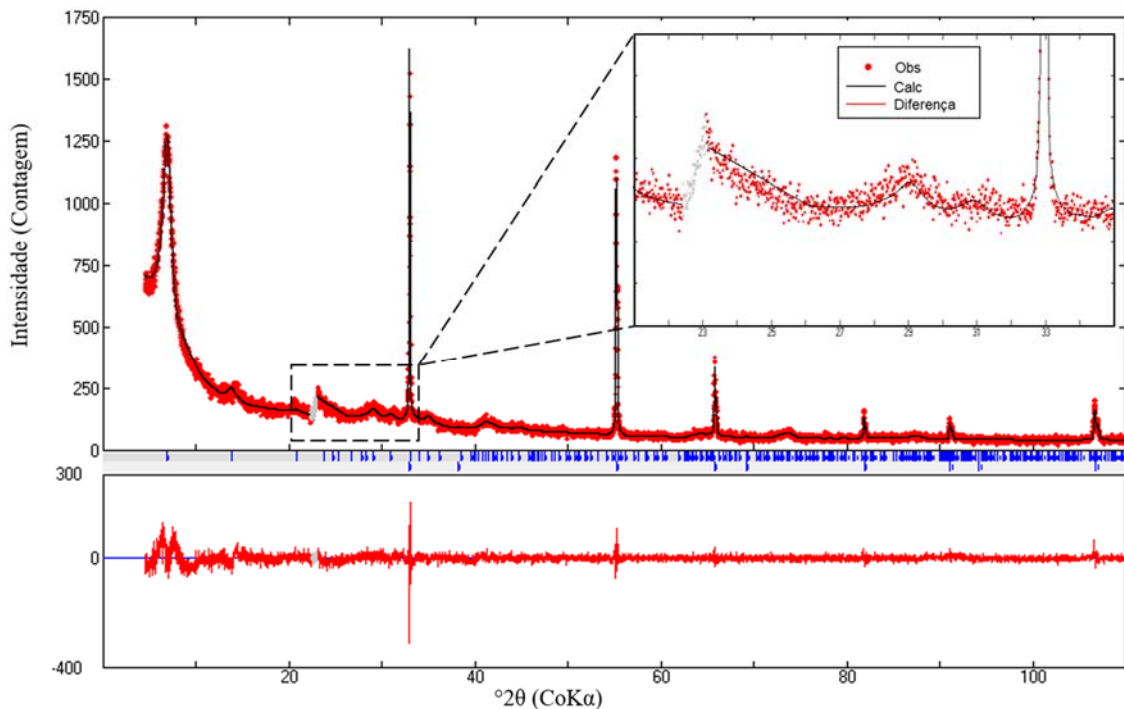


Figura 5.10 - Gráfico do Refinamento Rietveld-Le Bail da mistura binária padrão MF8020 (76,1% montmorillonita e 19,8 % fluorita) e do resíduo

5.2.1.1 Sumário dos parâmetros refinados na geração do modelo *hkl* calibrado para uma Mg-montmorillonita

Para a construção do modelo de fase *hkl* foram testadas as funções de perfil Pseudo-Voigt e TCH. De acordo com o ajuste gráfico, a inspeção visual do resíduo e os índices estáticos do refinamento (R_{Bragg} , R_{wp} , R_{exp} e χ^2), a função TCH foi a melhor opção para o refinamento do perfil da montmorillonita e a fluorita, obtendo-se uma melhor correspondência com as linhas de difração experimentais, sem estender o tempo de convergência deste sistema multi-paramétrico (Gournis *et al.* 2008). A função TCH permite analisar o tamanho do tactóide e os defeitos de microdeformação (Thompson *et al.* 1987).

Para garantir uma maior estabilidade do método, foi executado o cálculo do ajuste iterativo durante vários ciclos até a convergência total em cada um dos parâmetros, incluindo um parâmetro de cada vez.

O modelo *hkl* foi construído de acordo com a seguinte sequência de refinamento: iniciou-se com o método de refinamento Rietveld para as duas fases (montmorillonita e fluorita). O primeiro parâmetro a ser refinado foi o deslocamento da amostra. Logo, os fatores de relaxamento para o ajuste do perfil e os parâmetros atômicos e globais foram reduzidos de

0,99 para 0,2. O *background* foi inicialmente ajustado pela função polinomial com 5 coeficientes.

Subsequentemente, a pequena região do início da banda de difração foi excluída (22,4 a 23,1° 2 θ CoK α) (figura 5.10). A remoção desse intervalo significa que só a parte superior das intensidades é considerada no modelo *hkl* e a parte inferior é considerada como parte do *background* (Paz *et al.* 2018).

Posteriormente, a função polinomial do *background* foi alterada para interpolação linear com pontos ajustáveis, com a inserção simultânea de 15 pontos em posições livres no padrão de difração, que não foram refinados inicialmente.

A inserção dos pontos ajustáveis permitiu considerar o *background* como uma função descontínua (duas continuidades), sendo necessária devido à remoção da pequena região do início da banda de difração.

A primeira fase a ser refinada foi a de maior concentração, neste caso, a montmorillonita, que exibe defeitos de cela unitária e picos largos e assimétricos, causados pelo pequeno tamanho dos tactóides e a desordem turbostrática.

Portanto, pelo método de Rietveld, iniciou-se refinando os parâmetros de cela unitária (a , b , c , β). Logo, foi refinado o fator Y da função TCH que corresponde com o tamanho do tactóide. O terceiro maior efeito na fase da montmorillonita no padrão de difração foi a assimetria dos picos, que foi refinada na função TCH (dois fatores de assimetria). Consequentemente, o refinamento da montmorillonita foi alterado do método de Rietveld para o método *profile fitting* Le Bail (profile matching $S=Cte$, na interfase FULL), informando posteriormente o conteúdo da cela unitária $(Mg_{0,21}Ca_{0,02}K_{0,07})(Al_{1,54}Fe_{0,19}Mg_{0,27})(Si_{3,73}Al_{0,27}O_{10})(OH)_2$, estimado com base nos dados da análise química por FRX e espectroscopia Mössbauer (seção 5.1.4).

Quanto à fluorita, não foram observadas discrepâncias significativas entre o perfil difratométrico observado e o modelo estrutural usado (CIF-ICSD 28730). No entanto uma característica desta fase são os picos alargados provocados pela microdeformação. Portanto, esse foi o parâmetro a ser refinado, ajustado pelos fatores X e U da função TCH e dois fatores de assimetria.

Na sequência, o *background* foi refinado, deixando os pontos extremos das duas continuidades fixos. Seguidamente, com o melhor modelo de difração ajustado, o fator de escala da montmorillonita foi manualmente modificado até obter um valor de massa padrão igual a 76,1%. Finalmente, o modelo de fase *hkl* calibrado para montmorillonita foi criado com a extensão *.*hkl* (Figura 5.9).

5.2.1.2 Validação do modelo *hkl* calibrado para Mg-montmorillonita

O método foi reproduzível para três replicatas da mistura binária MF8020. O índice global de refinamento χ^2 para cada mistura foi menor que 5. Os índices R_{Bragg} para as duas fases foram satisfatórios (Tabela 5.7).

Tabela 5.7 - Resultado quantitativo das misturas binárias padrão MF8020, diferença entre o valor padrão e o valor estimado, e os índices estatísticos do refinamento Rietveld usando o modelo *hkl* calibrado para a Mg-montmorillonita Formosa.

Mistura padrão	Concentração (%massa)		Diferença (%massa)		Índices de erro (%)				
	M	F	M	F	R_{wp}	R_{exp}	χ^2	R_{Bragg}	
								M	F
MF8020	Valor padrão								
	76,1	19,8							
Ensaio	Valor estimado								
1	77,4	18,4	-1,3	1,4	28,4	28,4	1,00	4,4	4,9
2	77,3	18,5	-1,2	1,3	28,8	28,6	1,01	3,5	3,8
3	77,2	18,6	-1,1	1,2	29,4	29,0	1,03	5,1	5,2
Média e SD	77,6±0,1	18,5± 0,1							

Das 11 misturas binárias MF (montmorillonita-fluorita) preparadas, 7 misturas foram quantificadas pelo método de Rietveld usando o modelo de fase *hkl* calibrado para montmorillonita. O índice global χ^2 para cada mistura foi menor do que 5, considerado satisfatório. Enquanto ao índice R_{Bragg} , embora o gráfico de cada mistura mostre um bom ajuste, este tende a ser alto quando a concentração de fase é baixa (Paz *et al.* 2018), com exceção da mistura MF9010 (Tabela 5.8).

A Figura 5.11 apresenta o modelo de resíduo para cada mistura quantificada. Observa-se uma distribuição aleatória e a ausência de comportamento de tendência nas misturas

constituídas por > 50 % de montmorillonita, o que indica uma independência estatística dos resíduos. Nestas misturas, a diferença entre a fração mássica calculada e a fração mássica padrão é menor que 2,5%.

Já com relação as misturas com teores de montmorillonita abaixo do 50% observou-se uma subestimação do valor esperado (tabela 5.8). Isso deve-se ao fato de que o número de reflexões efetivas diminui conforme a concentração da fase diminui, afetando o sucesso e estabilidade do refinamento, sem ter uma convergência total de cada um dos parâmetros ajustados.

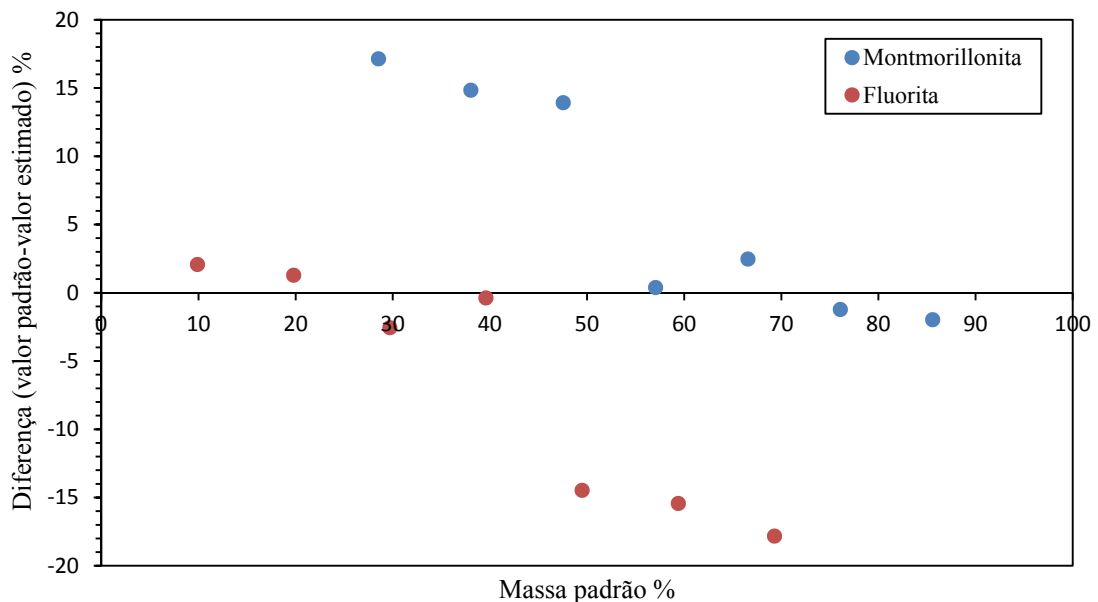


Figura 5.11 - Resultado da quantificação de 7 misturas binárias padrão (Montmorillonita e fluorita) usando o modelo *hkl* calibrado para a Mg-montmorillonita Formosa. A diferença entre o valor de massa padrão e o valor de massa estimado é o erro.

5.2.1.3 Sumário dos parâmetros refinados na quantificação das misturas de montmorillonita e fluorita

A sequência de refinamento para quantificação das misturas MF (montmorillonita-fluorita) pelo método de refinamento de Rietveld foi a mesma usada na geração do modelo *hkl* pelo método Le Bail, neste caso, usando o modelo de fase *hkl* calibrado para a montmorillonita. A Tabela 5.8 apresenta o resultado da quantificação de cada uma das misturas binárias.

Tabela 5.8 - Resultado quantitativo das misturas binárias padrão montmorillonita e fluorita e os índices estatísticos do Refinamento Rietveld usando o modelo *hkl* calibrado para a Mg-montmorillonita Formosa.

Mistura	Componentes (%)				Índices de erro (%)				
	Montmorillonita		Fluorita		R_{wp}	R_{exp}	χ^2	R_{Bragg}	
	padrão	estimado	Padrão	estimado				M	F
MF9010	85,6	87,6	9,9	7,8	32,2	25,6	1,6	11,2	16,9
MF8020	76,1	77,3	19,8	18,5	28,8	28,6	1,0	3,5	3,8
MF7030	66,6	64,1	29,7	32,3	30,5	29,9	1,0	6,7	4,7
MF6040	57,1	56,7	39,6	40,0	32,0	29,6	1,2	7,5	6,0
MF5050	47,6	36,6	49,5	60,9	33,0	30,2	1,1	11,9	5,2
MF4060	38,0	23,2	59,4	74,8	29,1	28,9	1,0	22,7	4,8
MF3070	28,5	11,4	69,3	87,1	28,5	28,5	1,0	34,6	3,6

5.2.2 Avaliação dos efeitos de pulverização na análise quantitativa

Na Tabela 5.9 são apresentados os resultados da análise DTP obtidos para as duas condições de pulverização avaliadas. A Figura 5.12 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de partícula médias para cada uma das condições, assim como a curva de distribuição média geral (grande média).

Tabela 5.9 - Parâmetros DTP para as duas condições de pulverização.

Condição	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)	Media ^a
1	2,24	8,49	29,59	13,60
2	2,17	7,84	27,09	12,56
Media	2,21	8,16	28,34	13,08

^a média ponderada usando todas as medições da análise

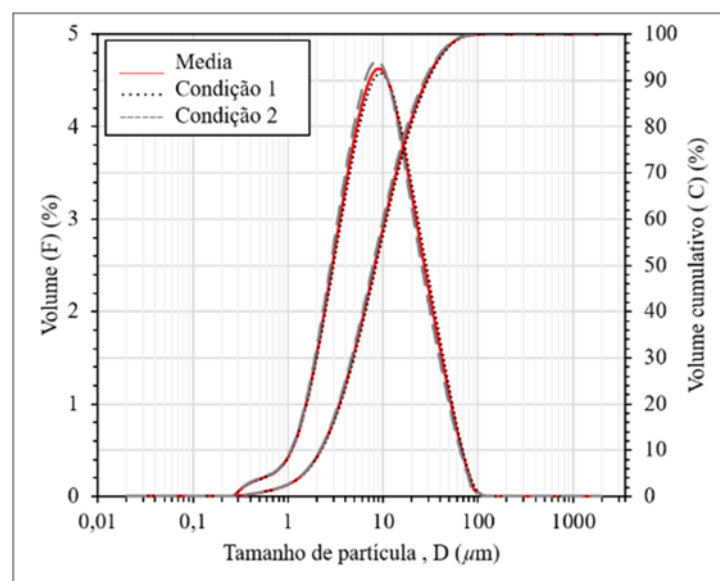


Figura 5.12 – Distribuição do tamanho de partículas da Mg-montmorillonita Formosa para a duas condições de pulverização e grande média

Observou-se um comportamento similar nas curvas para as duas condições, com uma faixa de distribuição de tamanho de partícula de 0,283 a 100,237 μm e ~60% das partículas < 10 μm .

Em termos de frequência de ocorrência para cada tamanho de partícula, as duas condições mostram uma distribuição lognormal monomodal com um valor local máximo de 8,934 μm , o que indica uma distribuição homogênea. O tamanho médio obtido a partir de cada medição na análise foi 13,6 μm para a condição 1 e 12,56 μm para a condição 2 (Tabela 5.9). Embora não se tenha observado grandes diferenças em termos de tamanho de partícula, foram observadas diferenças em relação à amorfização das fases.

A Figura 5.13 apresenta o difratograma de raios X para uma amostra avaliada nas duas condições (C, C_P). Os picos menos intensos e mais largos na condição 2 para as duas fases indicam uma leve amorfização produto da pulverização excessiva. A menor intensidade dos picos afeta a quantificação das fases, uma vez que esta relaciona-se com o fator de escala do qual é derivada a concentração.

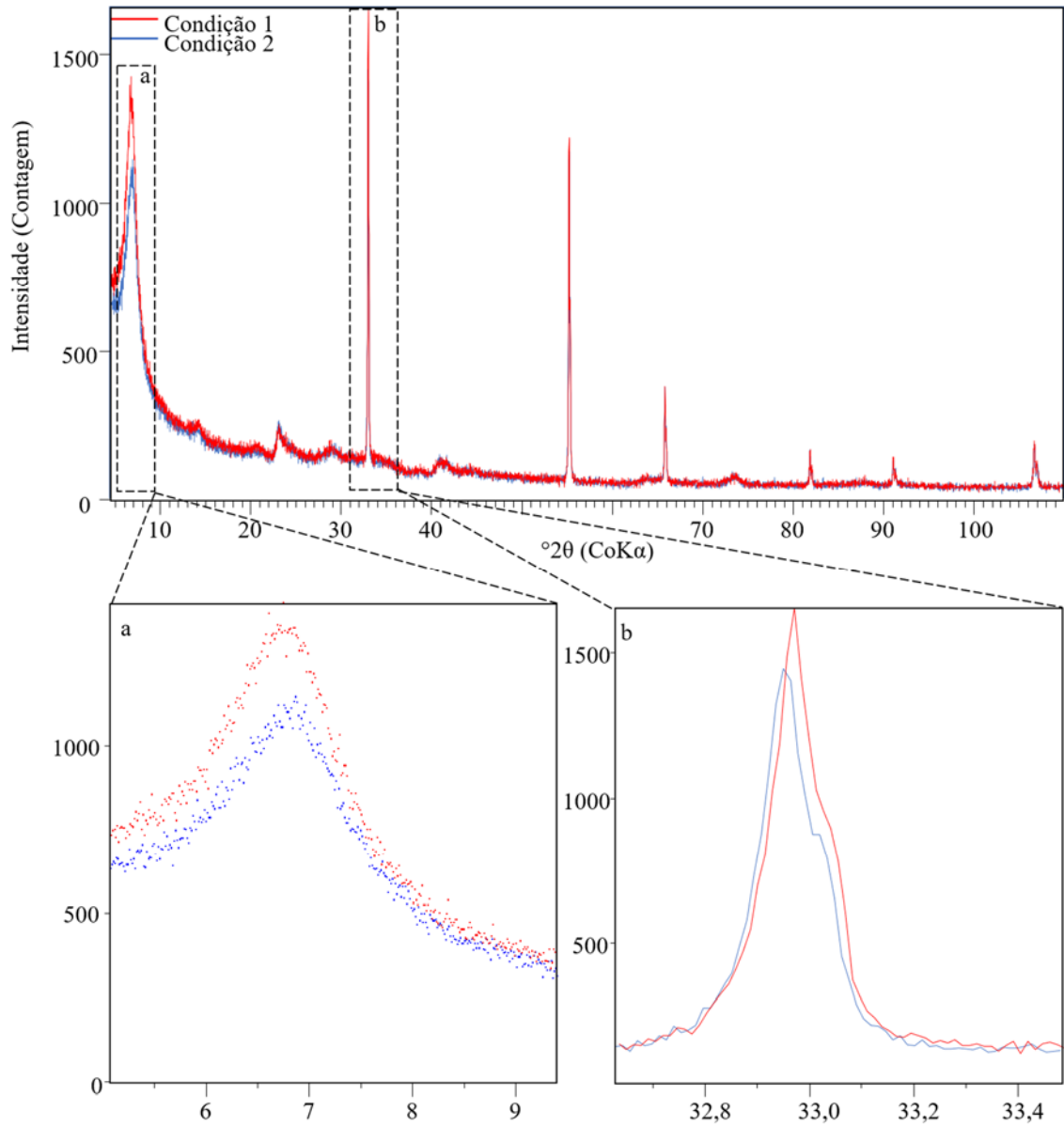


Figura 5.13 - Difratogramas de raios X para uma amostra avaliada pelas duas condições de pulverização (C_1 , C_2): a) reflexão 001 da montmorillonita, b) reflexão 111 da fluorita.

Foram gerados modelos hkl para as amostras da condição 2 segundo a mesma sequência de refinamento descrita na seção 5.2.1.1. Como era esperado, os fatores de escala da montmorillonita para a condição 2 foram menores do que os fatores dos modelos hkl da condição 1 (Tabela 5.10). Os índices estatísticos foram considerados satisfatórios, com um χ^2 próximo de 1. Referente aos valores de R_{Bragg} , observou-se uma diferença sutil nas duas condições, obtendo-se valores do índice menores para a condição 1, o que indica um melhor ajuste da fase.

Tabela 5.10 - Índices estatísticos de erro e fatores de escala do *profile fitting* Le Bail, modelos *hkl* calibrados para a Mg-montmorillonita Formosa para as duas condições de pulverização.

Modelo <i>hkl</i>	Concentração (%massa)		Fator de escala	Índices de erro (%)				
	M	F	M	R_{wp}	R_{exp}	χ^2	R_{Bragg}	
							M	F
B _p	76,10	19,80	2,93E-04	28,50	27,70	1,06	0,48	3,68
C _p	76,10	19,80	2,88E-04	32,20	31,90	1,02	0,49	3,93
B	76,10	19,80	2,98E-04	30,00	29,50	1,03	0,37	3,51
C	76,10	19,80	3,00E-04	28,60	27,30	1,10	0,22	4,64

O modelo *hkl* gerado para a condição 2 foi validado em 4 misturas binárias. Comparando os resíduos dos modelos para as duas condições, observou-se que na condição 2 a massa de montmorillonita é subestimada por causa do menor fator de escala, obtendo-se resíduos maiores do que os obtidos na condição 1 (Tabela 5.11, Figura 5.14).

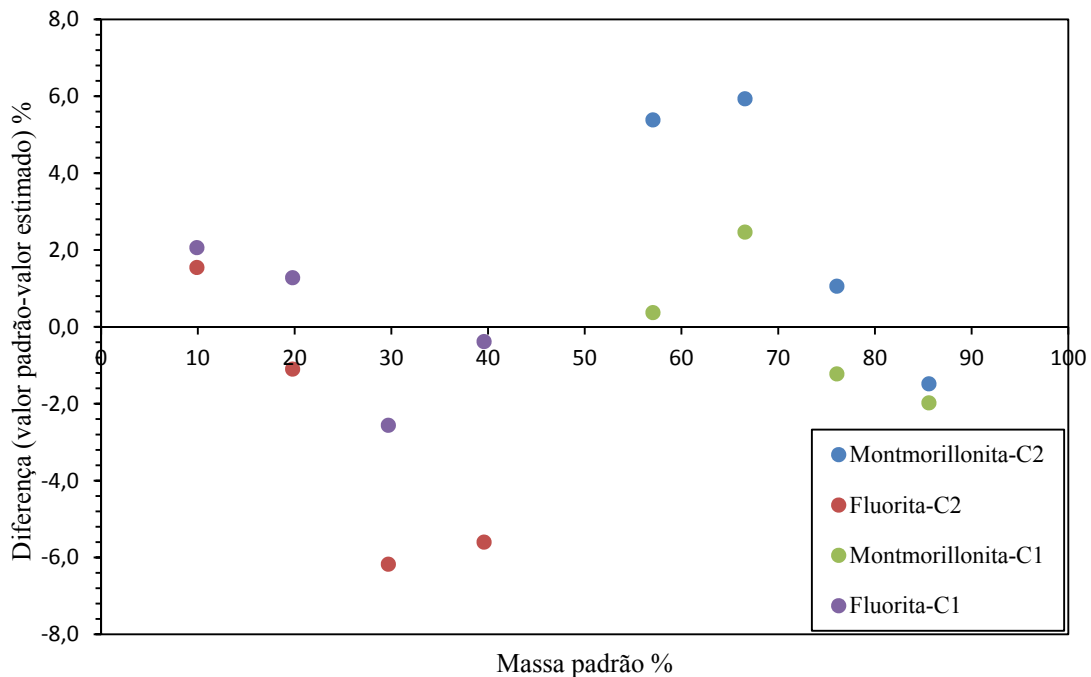


Figura 5.14 - Resultado da quantificação de 4 misturas binárias padrão (montmorillonita e fluorita) usando os 2 modelos *hkl* calibrados para a Mg-montmorillonita Formosa gerados para as 2 condições. A diferença entre o valor de massa padrão e o valor de massa estimado é o erro.

Tabela 5.11 - Resultado quantitativo das misturas binárias padrão montmorillonita e fluorita e os índices estatísticos do Refinamento Rietveld usando o modelo *hkl* calibrado para a Mg-montmorillonita Formosa para a condição 2 de pulverização.

Mistura	Componentes (%)				Índices de erro (%)					
	Montmorillonita		Fluorita		R_{wp}	R_{exp}	χ^2	R_{Bragg}		
	Padrão	estimado	Padrão	estimado				M	F	
MF9010	85,6	87,1	9,9	8,4	24,9	22,5	1,1	3,7	12,9	
MF8020	76,1	75	19,8	20,9	27,3	26,7	1,0	3,7	4,5	
MF7030	66,6	60,6	29,7	35,9	29,1	28,5	1,0	7,5	5,1	
MF6040	57,1	51,7	39,6	45,2	29,7	28,6	1,0	7,9	5,2	

Os modelos *hkl* gerados para as duas condições de pulverização foram usados para quantificar uma mistura binária pulverizada sob a duas condições. Usando o modelo *hkl* da condição 1 na mistura pulverizada sob a condição 2, a concentração da fase de montmorillonita foi subestimada. Caso contrário foi observado usando o modelo *hkl* da condição 2, superestimando a concentração da montmorillonita na mistura pulverizada sob a condição 1 (Tabela 5.12).

Tabela 5.12 - Comparação dos modelos *hkl* calibrados para a Mg-montmorillonita Formosa para as duas condições de pulverização.

Modelo <i>hkl</i>	Condição	Concentração (%massa)		Índices de erro (%)				
		M	F	R_{wp}	R_{exp}	χ^2	R_{Bragg}	
							M	F
B	1	77,3	18,5	28,8	28,6	1,0	3,5	3,8
	2	73,9	22,0	31,4	31,0	1,0	6,5	3,8
B _p	1	79,9	19,9	23,7	23,4	1,0	2,9	4,2
	2	77,2	18,7	26,5	26,1	1,0	3,5	3,3

6 CONSIDERAÇÕES

A dificuldade de quantificar misturas com concentrações $< 50\%$ de montmorillonita deve-se à pouca quantidade de planos efetivos e com baixa intensidade obtidos pela técnica de difratometria de raios X. Outro fator que dificultou a quantificação foi o baixo ângulo do plano principal, sem o completo desenho do pico.

Essas condições conduzem a um baixo número de reflexões efetivas do modelo *hkl* calibrado para a montmorillonita gerado pelo método combinado. Isso ocasiona problemas estatísticos de contagem e, portanto, um refinamento instável sem a correta quantificação das fases presentes e sem a convergência total dos parâmetros ajustados durante o refinamento.

No entanto, para o objetivo do presente trabalho, o modelo *hkl* gerado pode ser utilizado satisfatoriamente na indústria para a quantificação mineralógica de bentonitas, pois se obteve sucesso em todas as misturas com concentração de montmorillonita superior a 50%.

Resultados satisfatórios usando o método combinado foram obtidos por Paz *et al.* (2018) para a análise quantitativa de bauxitas gibbsíticas brasileiras, com o desenvolvimento de um modelo *hkl* calibrado para uma caulinita amazônica (Caulinita do Rio Capim). Nesse caso, a caulinita usada apresenta um número considerável de planos efetivos, com alta intensidade e gerados em ângulos não tão baixos quanto aos da montmorillonita (Figura 5.15). Dessa forma, foi possível obter um modelo com um alto número de reflexões efetivas, o que permitiu quantificar misturas com diversas quantidades de caulinita, gerando resultados quantitativos com baixa variância e boa estabilidade (alta precisão).

Três alternativas de medição para lidar com os problemas de baixa intensidade e poucos planos efetivos da montmorillonita são apresentadas:

1. Usar uma fonte sincrotron;
2. Difratômetros com fonte de nêutrons;
3. Difratômetros convencionais, mas por transmissão.

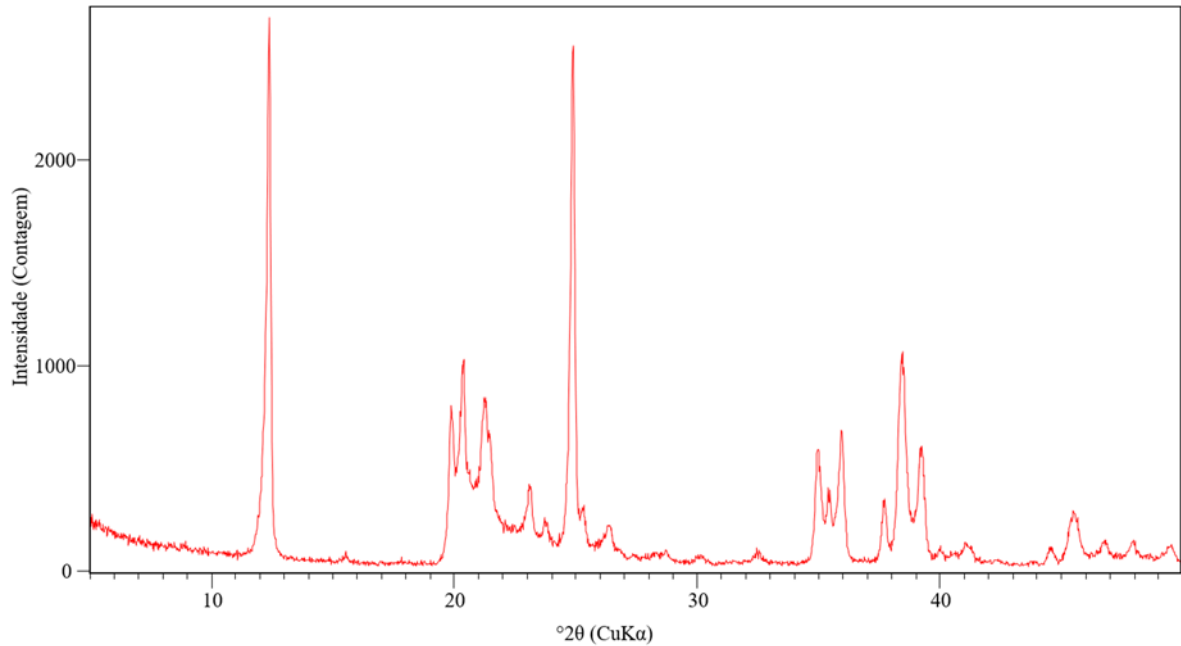


Figura 5.15 - Difratoograma de raios X da caulinita do Rio Capim (Paz *et al.* 2018).

6.1 FONTE SINCROTRON

A principal vantagem de realizar as medidas com fonte de sincrotron deve-se ao fato de que esta fornece raios X de alto brilho, gerando um espectro até 1013 vezes mais brilhante do que o espectro gerado utilizando os tubos de raios X selados dos difratômetros comerciais. Esta característica soluciona o problema dos poucos planos efetivos, aumentando a resolução e a intensidade dos picos, e assim permitindo uma melhor diferenciação destes com respeito ao *background* (Will 2006).

Os perfis obtidos quando se usa esta fonte são de tipo gaussiano praticamente simétricos, o que simplifica muito o seu ajuste e facilita a determinação do tamanho dos cristalitos, microdeformações e defeitos de empilhamento (tais como a desordem turbostrática), minimizando assim os efeitos de superposição das reflexões (Huang *et al.* 1987 *apud* Will 2006). No entanto, este tipo de fonte é pouco comum e com alto custo operacional, sendo inviável sua utilização rotineira na indústria e restringindo seu uso para fins de pesquisa.

6.2 FONTE DE NÊUTRONS

Usando a difração de nêutrons, a forma dos perfis obtidos é geralmente do tipo gaussiano, com uma resolução quase constante. Os perfis e sua variação da FWHM (largura a meia altura), podem ser descritos facilmente pela equação de Caglioti *et al.* (1958) e ajustados com sucesso pelo método de Rietveld, obtendo-se além, parâmetros estruturais.

Outra grande vantagem da difração de nêutrons com respeito à difratometria convencional (usando tubos selados) é que os fatores de polarização e Lorentz que afetam os dados são inexistentes. Porém, a dificuldade de ter uma fonte de nêutrons, limita seu uso a fins acadêmicos.

6.3 MEDIDA POR TRANSMISSÃO

Neste tipo de medida, que é baseado na geometria de transmissão, a resolução do perfil é maior do que nas medidas usando a geometria de reflexão, e efeitos de absorção da amostra são minimizados, pois o modo de preparo do espécimen garante que este seja muito fino e transparente, permitindo a passagem dos raios X através dele.

Em relação as alternativas de medição propostas, a medição por transmissão seria a mais indicada para ser utilizada rotineiramente na indústria, por ser mais viável economicamente e acessível à maior parte dos laboratórios, desde que os mesmos possuam um difratômetro de raios X comercial e um monocromador curvo.

7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no desenvolvimento do presente trabalho, pode-se concluir que:

O modelo *hkl* calibrado para a Mg-montmorillonita Formosa pode ser utilizado satisfatoriamente na indústria para a quantificação mineralógica de bentonitas, pois se obteve uma baixa variância e boa estabilidade (boa precisão) nos resultados quantitativos das misturas com concentração de montmorillonita > 50 %.

O método combinado Rietveld-Le Bail-Padrão Interno é uma boa alternativa para quantificar misturas cujas fases possuem informações cristalográficas parciais, sendo um método rápido, prático e eficiente.

Quando se tem fases com informação cristalográfica parcial, a construção de um modelo *hkl* gerado a partir da preparação de uma mistura entre a fase de interesse e uma massa de um material bem caracterizado (padrão interno) é fundamental, pois a partir dele é derivado um fator de estrutura empírico que relaciona a escala com a concentração da fase.

O sucesso da quantificação pelo método combinado depende da sequência de refinamento. Isto é, iniciando pela fase de maior concentração e ajustando os parâmetros de maior influência no difratograma completo.

A pulverização-homogeneização da amostra é fundamental para o sucesso do refinamento, pois foi demonstrado que uma pulverização excessiva produz a amorfização das fases e, portanto, uma subestimação da quantidade das mesmas.

O número de planos efetivos e a intensidade dos mesmos são fatores fundamentais para o desenvolvimento do modelo *hkl* calibrado, pois quando se tem poucos planos e de baixa intensidade, o modelo *hkl* gerado vai ter um baixo número de reflexões efetivas, o que restringe sua utilização, ocasionando problemas estatísticos de contagem quando a referida fase estiver diluída. Isto foi evidenciado na dificuldade de quantificar misturas com concentrações menores que 60% de montmorillonita.

Devido a limitação do modelo *hkl* gerado, cabe lembrar, em trabalhos futuros, a necessidade de realizar medidas por transmissão ou usando fontes sincrotron ou de nêutrons,

com o objetivo de obter um maior número de reflexões efetivas de maior intensidade e, portanto, com melhor resolução.

REFERÊNCIAS

- Alcobé X. 2006. Análisis cuantitativo de fases por difracción de rayos X de polvo por el método de Rietveld. Aspectos prácticos y ejemplos. *In: Esteve V (ed.). El método de Rietveld.* Universitat Jaume, p.173-192.
- Alexander L.E. & Klug H.P. 1948. Basic aspects of absorption in quantitative diffraction analysis of powder mixtures. *Analytical Chemistry*, **20**: 886-889.
- Angélica R.S., Kahn H., Paz S.P.A. 2018. A proposal for bauxite quality control using the combined Rietveld - Le Bail - Internal Standard PXRD method – Part 2: Application to a gibbsitic bauxite from the Paragominas region, northern Brazil. *Minerals engineering*, **122**: 148-155.
- Aranha I.B. 2007. *Preparação, caracterização e propriedades de argilas organofílicas*. PhD Thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 156p.
- Bish D.L. & Post J.E. 1993. Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method. *American Mineralogist*, **78**: 932-940.
- Brindley G.W. 1945. The effects of grain and particle size on x-ray reflections from mixed powders and alloys, considered in relation to the quantitative determination of crystalline substances by x-ray methods, the London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine. *Journal of science*, **36**(256): 347 - 369.
- Brindley G. 1980. Quantitative x-ray mineral analysis of clays. *In: Brindley G.W. & Brown G. (ed). Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification.* 1st ed. London, Mineralogical Society, p. 411-438.
- Caglioti G., Paoletti A., Ricci F.P. 1958. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instruments*, **3**: 223–228.
- Christidis G.E. & Huff W.D. 2009. Geological aspects and genesis of bentonites. *Elements of Bentonite*, **5**: 93-98.
- Dermatas D. & Dadachov M. 2003. Rietveld quantification of montmorillonites in lead-contaminated soils. *Applied Clay Science*, **23**: 245-255.
- Emmerich K., Wolters F., Kahr G., Lagaly G. 2009. Clay profiling: the classification of montmorillonites. *Clay and Clay Minerals*, **57**: 104-114.
- Elzea J. & Murray H.H. 1994. Bentonite. *In: Carr D.D. (ed.). Industrial minerals and rocks.* 6th ed. Colorado, Colorado, SME, p.125-134.
- Eisenhour D.D. & Brown R.K. 2009. Bentonite and its impact on modern life. *Elements of Bentonite*, **5**: 83-88.
- Eisenhour D.D. & Reisch F. 2006. Bentonite. *In: Kogel J.E., Triveldi N.C., Barker J.M., Krokowski S.T. (ed.). Industrial minerals and rocks: commodities, markets and uses.* 7th ed. Colorado, SME. p. 357-368.

García Aranda M.A., Cabeza Díaz A., De la Torre A.G. 2006. Fundamentos del método de Rietveld. In: Esteve V (ed.). *El método de Rietveld*. Universitat Jaume, p.67-104.

Gournis D., Lappas A., Karakassides M., Tobbens D., Moukarika A. 2008. A neutron diffraction study of alkali cation migration in montmorillonites. *Physics and chemistry of Minerals*, **35**: 49-58.

Hill R.J. & Howard C.J. 1987. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography*, **20**: 467-474.

Hund F. & Lieck K. 1952. Das quinaere fluorid NaCaCdYF₈. *Zeitschrift fuerAnorganische und Allgemeine Chemie*, **271**: 17-28.

Kaduk J.A. 2008. Structure Refinement. In: Clearfield A., Reibenspies J.H., Bhuvanesh N. (ed.). *Principle and applications of powder diffraction*. Oxford, Wiley, p. 310-364.

Kern A. 2008. Profile Analysis. In: Clearfield A., Reibenspies J.H., Bhuvanesh N. (ed.). *Principle and applications of powder diffraction*. Oxford, Wiley, p. 158-198.

Le Bail A., Duroy H., Fourquet J.L. 1988. Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction. *Mater. Res. Bull*, **23**: 447-452.

Moore D.M. & Reynolds Jr R.C. (ed.). 1997. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. 2nd ed. New York, Oxford University Press, 392 p.

Murad E. 2006. Mossbauer spectroscopy of clays and clay minerals In: Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (ed.). *Handbook of clay science*. Elsevier, p. 755-764.

Odom I.E. 1984. Smectite clay minerals: properties and uses. *Philosophic Transactions of the Royal Society of London A*, **311**: 391-409.

Orolínova Z. & Mockovciaková A. 2009. Structural study of bentonite/iron oxide composites. *Materials Chemistry and Physics*, **114**: 956-961.

Paz S.P.A., Angélica R.S., Neves R.F. 2012. Mg-bentonite in the Parnaíba Paleozoic Basin, northern Brazil. *Clays and Clay Minerals*, **60** (3): 265-277.

Paz S.P.A., Angélica R.S., Scheller T. 2012b. X ray diffraction (XRD) studies of kaolinites to support mineralogical quantification of high silica bauxites from the Brazilian Amazon region. In: International Committee for Study of Bauxite, Alumina & Aluminium – ICSOBA, 2012, Belem. *Papers, Bauxite Program*, BX 16-T, 7 p., CD-ROM.

Paz S.P.A., Angélica R.S., Neves R.F., Neumann R., Da Costa G.M. 2011. Ocorrência de uma nova bentonita brasileira nos basaltos intemperizados da formação mosquito, Bacia do Parnaíba, Sul Do Maranhão. *Cerâmica*, **57**: 444-452.

Paz S.P.A. 2016. *Desenvolvimento e otimização de métodos de controle de qualidade e de processo de beneficiamento para bauxitas gibbsíticas tipo-Paragominas*. PhD Thesis, Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 202p.

- Paz S.P.A., Kahn H., Angélica R.S. 2018. A proposal for bauxite quality using the combined Rietveld-Le Bail-Internal Standard PXRD method- Part 1: *hkl* model developed for kaolinite. *Minerals engineering*, **118**: 52-61.
- Post J.E. & Bish, D.L. 1989. Refinement of Crystal Structures Using Powder X-Ray Diffraction Data. In: Bish D.L. & Post J.E. (ed). *Modern Powder Diffraction*. Washington, Mineralogical Society of America, p.277-308.
- Rietveld H.M. 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, **2**: 65–71.
- Rodríguez-Carvajal J. 1993. The complete program and documentation can be obtained. *J. Physica B*. **192** (55). Disponível em: <http://www.ill.eu/sites/fullprof>. Acesso em: 10 fev 2019.
- Ross C.S. & Hendricks S.B. (ed.). 1945. *Minerals of the montmorillonite group their origin and relation to soils and clays*. United States Geological Survey Professional Paper, 205B, 79 p.
- Scarlett N.V.Y. & Madsen I.C. 2006. Quantification of phases with partial or no known Crystal structures. *Powder Diffraction*, **21** (4): 278-284.
- Silva A.R. & Ferreira H.C. 2008. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. *Revista Eletrônica De Matérias E Processos*, **3.2**: 26-35.
- Taylor J.C.& Matulis C.E. 1993. A new method for Rietveld clay analysis. Part I. Use of a universal measured standard profile for Rietveld quantification of montmorillonites. *Powder Diffraction*, **9**: 119-123.
- Toby B. 2006. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?. *Powder Diffraction*, **21** (1): 67-70.
- Thompson P., Cox D.E., Hasting J.B. 1987. Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from Al₂O₃. *Journal of Applied Crystallography*, **20**: 79-83.
- Ufer K., Roth G., Kleeber R., Stanjek H., Dohrmann R., Bergmann J. 2004. Description of X-ray powder pattern of turbostratically disordered layer structures with a Rietveld compatible approach. *Zeitschrift fur Kristallographie*, **219**: 519-527.
- Ufer K., Stanjek H., Roth G., Dohrmann R., Kleeberg R., Kaufhold S. 2008. Quantitative phase analysis of bentonites by the Rietveld method. *Clay and Clay Minerals*, **56**: 272-282.
- Van Der Marel H.W. & Beutelspacher H. 1976. Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures. Amsterdam, Elsevier, 396 p.
- Viani A., Gualtieri A.F., Artioli G. 2002. The nature of disorder in montmorillonite by simulation of X-ray powder patterns. *American mineralogist*, **87**: 975-996.
- Wang X., Ufer K., Kleeberg R. 2018. Routine investigation of structural parameters of dioctahedral smectites by the Rietveld Method. *Applied Clay Science*, **163**: 257-264.

Whitfield P. & Mitchell L. 2008. Phase identification and quantitative methods. *In: Clearfield A., Reibenspies J.H., Bhuvanesh N. (ed.). Principle and applications of powder diffraction.* Oxford, Wiley, p. 226-260.

Will G. 2006. The Rietveld method. *In: Will G. (ed.). Powder diffraction: the Rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data.* Bonn, Springer, p. 41-70.

Young R.A.1993. Introduction to the Rietveld method. *In: Young R.A. The Rietveld method.* Oxford, University Press, p. 1–38.

Zhou X., Liu D., Bu H., Deng L., Liu H., Yuan P., Du P., Song H. 2018. XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: A critical review. *Solid earth sciences*, **3**: 16-29.

APÊNDICE A – SEPARAÇÃO DA FRAÇÃO ARGILA

Equação para a separação da fração argila via centrifugação segundo a Lei de Stokes:

$$w = \frac{6}{d} \sqrt{\frac{v \ln \frac{S_1}{S_2}}{2(d_1 - d_2)t}}$$

d = diâmetro das partículas (2 μm)

w = $2\pi \cdot \text{RPM}$ (1400 e 2800RPM)

v = viscosidade relativa para bentonita (6)

S_1 = distância do eixo de rotação da centrífuga (20 cm)

S_2 = distância entre o eixo de rotação da centrífuga e o nível superior da suspensão
(16.5 cm)

d_1 = Densidade teórica da bentonita (2.4 g/cm^3)

d_2 = Densidade do líquido (1 g/cm^3 água)

t = Tempo (5 min)

APÊNDICE B – CÁLCULO DA FÓRMULA MÍNIMA

Cálculo da fórmula estrutural da Mg-montmorillonita Formosa segundo a versão de John Hower do procedimento de Ross e Hendricks (1945):

Tabela B1 – Cálculo da fórmula estrutural

Óxido	Massa ajustada (%)	Massa molecular	Eq-grama	Carga/ Eq-grama	Carga cátion/ Unid.form	N° cátions/ Unid.form
SiO ₂	52,38	60,08	15,02	3,49	14,92	3,73
Al ₂ O ₃	21,52	101,96	16,99	1,27	5,42	1,81
Fe ₂ O ₃	3,61	159,69	26,62	0,14	0,58	0,19
MgO	4,52	40,30	20,15	0,22	0,96	0,48
CaO	0,31	56,08	28,04	0,01	0,05	0,02
K ₂ O	0,81	94,20	47,10	0,02	0,07	0,07
Total	83,14	512,31		Σ 5,141/22		
				=0,23		

Tabela B2 – Cálculo da fórmula estrutural

Carga na folha tetraédrica			
Tipo de cátion	N° cátion	Valencia do cátion	Total carga
Si	3,73	4	14,92
Al	0,27	3	0,81
Total	4,00		15,73
Carga = 15,73 - 16 = -0,27			
Carga na folha octaédrica			
Al	1,54	3	4,61
Fe	0,19	3	0,58
Mg	0,27	2	0,54
Total	2,00		5,73
Carga = 5,73 - 6 = -0,27			
Carga no espaço intercamada			
Ca	0,02	2	0,05
K	0,07	1	0,07
Mg	0,21	2	0,42
Carga total = 0,54			

Balanço de cargas		
Carga	Carga da camada	Localização da carga (%)
Tetraédrica	-0,2695	49,9528
Octaédrica	-0,2700	50,0472
Intercamada	0,5400	
Balanço =	0,0000	

Tabela B3 – Classificação das esmectitas

Característica estrutural		Designação
Carga da camada (mol/f.u.)		
0,2 – 0,374		baixamente carregada
0,375 – 0,425		medianamente carregada
0,426 – 0,600		altamente carregada
Localização da carga (%)		
Octahedrica	Tetrahedrica	
90-100	0-10	Montmorillonita
50-89	11-50	Montmorillonita beidellítica
10-49	51-90	Beidellita montmorillonítica
0-9	91-100	Beidellita

Fonte: Emmerich *et al.* 2009

APÊNDICE C – CÁLCULO DA PUREZA

A pureza da Mg-montmorillonita (Tabela 4) foi determinada segundo as considerações 2 e 3 da seção 5.1.4, de acordo com a seguintes formulas:

$$T_{Ajus} = \%T_{FRX} - \%Anatásio - \%Hematita - \%amorfo$$

$$T_{Ajus} = 87,44\% - 0,34\% - 1,54\% - 2,43\% = 83,13\%$$

$$Pureza = \frac{T_{Ajus}}{T_{FRX}} * 100$$

$$Pureza = \frac{83,13}{87,44} * 100 = 95,07$$

T_{Ajus} = % total da análise química sem considerar a PF, o Ti (anatásio) e uma % de Fe (hematita)

T_{FRX} = % total da análise química

Tabela C1 – Cálculo da fórmula estrutural

Mineral	Análise FRX (%)	Conteúdo na amostra (%)
Montmorillonita	83,13	95,1
Anatásio (Ti)	0,34	0,39
Hematita (Fe)	1,54	1,76
Outros	2,43	2,78
Total	87,44	100