



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

TESE DE DOUTORADO Nº 188

**CRISTALOQUÍMICA DE ESMECTITAS DIOCTAÉDRICAS
EM BENTONITAS BRASILEIRAS**

Tese apresentada por:

DAVID ENRIQUE VEGA PORRAS

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

**BELÉM-PARÁ
2025**

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)

V422c Vega Porras, David Enrique.
Cristaloquímica de esmectitas dioctaédricas em bentonitas brasileiras /
David Enrique Vega Porras, . — 2025.
xvii, 142 f. : il. color.

Orientador(a): Prof^a. Dra. Simone Patrícia Aranha da Paz Tese
(Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de
Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica,
Belém, 2025.

1. Bentonita. 2. Esmectita. 3. Cristaloquímica. 4. Carga de camada. 5.
Quantificação mineralógica. I. Título.

CDD 549.18



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

CRISTALOQUÍMICA DE ESMECTITAS DIOCTAÉDRICAS EM BENTONITAS BRASILEIRAS

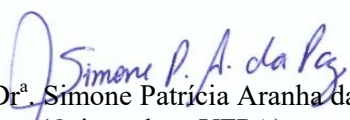
Tese apresentada por

DAVID ENRIQUE VEGA PORRAS

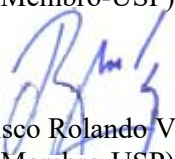
**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA, Linha de Pesquisa MINERALOGIA E
GEOQUÍMICA.**

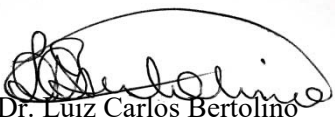
Data de Aprovação: 01 / 08 / 2025

Banca Examinadora:


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


Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade
(Membro-USP)


Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Diaz
(Membro-USP)


Prof. Dr. Luiz Carlos Bertolino
(Membro-CETEM)


Prof. Dr. Alan Rodrigo Leal de Albuquerque
(Membro-UFPA)

AGRADECIMENTOS

Depois de sete anos em Belém, chegou o momento de agradecer a todos aqueles que compartilharam comigo uma parte desta jornada, desde o início do mestrado até a conclusão do doutorado, e sem os quais esta tese não teria sido possível.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, pela bolsa de doutorado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil (CNPq) –, pela bolsa de doutorado sanduiche em Poitiers, França, através do Edital CNPq No 26/2021, Processo 201087/2022-7.

À minha família – Lídia, Pipe, Nico e Enrique (pai-anjo) – pelo amor infinito, compreensão, companhia mesmo à distância, exemplo e apoio incondicional.

À Wen, companheira de vida e amiga, pelo amor, apoio, conselhos e cumplicidade.

Aos professores Brian Gregoire e Sabine Petit, pela constante disposição, acolhimento e orientação durante o período sanduíche na Université de Poitiers.

À minha Orientadora Simone Paz e ao professor Rômulo Angélica, pela confiança e incentivo na realização deste trabalho.

Aos professores Afonso Nogueira e José Bandeira por ter me acolhido na chegada ao Brasil.

Aos professores Eric Ferrage e Olivier Grauby pela disponibilidade e apoio nas discussões e análises DRX e MET.

Aos membros dos laboratórios LCM e Hydrasa-IC₂MP, por me acompanhar nessa extensa jornada acadêmica. Especialmente aos amigos Andreia, Gaël e Julien, pelas risadas, inúmeras conversas e apoio nas atividades laboratoriais.

E a todos que, embora não citados, de uma forma ou outra contribuíram com este trabalho.

RESUMO

As bentonitas são insumos minerais de grande interesse industrial devido às propriedades físico-químicas dos argilominerais do grupo das esmectitas. Essas propriedades, resultantes da complexa química cristalina e o pequeno tamanho de partícula das esmectitas, incluem carga da camada variável, capacidade de inchamento e capacidade de troca catiônica. No Brasil, os principais depósitos de bentonita estão localizados no município de Boa Vista, Paraíba, responsável por >70% da produção nacional. No entanto, o esgotamento progressivo dessas variedades tem motivado a busca por novos depósitos. Entre estes, destaca-se o depósito de Formosa, no estado do Maranhão. Embora tanto as bentonitas de Boa Vista quanto a bentonita Formosa – em menor proporção – tenham sido amplamente estudadas em suas frações <2 µm ou maiores, a cristalochímica de suas esmectitas ainda não foi completamente elucidada, devido não só à complexidade química e estrutural típica das esmectitas, mas também à dificuldade de obter fases puras e à interferência de minerais acessórios. Nesse contexto, esta tese apresenta um estudo detalhado da cristalochímica da esmectita do depósito de Formosa, comparando-a com três variedades comerciais de Boa Vista: Bofe, Chocolate e Verde Lodo. Foram analisadas as frações <2 µm, 0,1-2 µm e <0,1 µm, sendo esta última o foco principal do estudo. As análises incluíram DRX (método de Rietveld), FTIR, MET-EDS, MEV, FRX, EAA, TG e espectroscopia Mössbauer. Essas esmectitas, anteriormente descritas como montmorillonitas, também exibem uma carga tetraédrica significativa na camada. De fato, as quatro amostras possuem carga tetraédrica de ~0,15 por meia unidade de fórmula, suficiente para induzir o inchamento após o tratamento Hofmann-Klemen. A simetria octaédrica das quatro amostras foi *trans*-vacante, influenciada pelo teor de Fe³⁺ e pela carga tetraédrica. As similaridades estruturais e químicas entre a esmectita de Formosa e as de Boa Vista, juntamente com os teores de esmectita nas frações <2 µm e <0,1 µm semelhantes – quantificado pelo Rietveld – demonstraram que o depósito de Formosa é uma alternativa potencial às bentonitas de Boa Vista.

Palavras-chave: bentonita; esmectita; cristalochímica; carga de camada; comportamento de inchamento; simetria octaédrica; quantificação mineralógica.

ABSTRACT

Bentonites are mineral inputs of great industrial interest due to the physicochemical properties of clay minerals from the smectite group. These properties, resulting from the complex crystal chemistry and small particle size of smectites, include various layer charge, swelling capacity, and cation exchange capacity. In Brazil, the main bentonite deposits are located in the municipality of Boa Vista, Paraíba, which accounts for >70% of the country's production. However, the progressive depletion of these varieties has motivated the search for new deposits. Among them, the Formosa deposit, in the state of Maranhão, stands out. Although both the Boa Vista and, to a lesser extent, the Formosa bentonites have been extensively studied in their <2 μm or coarser fractions, the crystal chemistry of their smectites has not yet been fully elucidated. This is due not only to the typical chemical and structural complexity of smectites, but also to the difficulty of obtaining pure smectite phases and the interference of accessory minerals. In this context, this thesis presents a detailed study of the crystal chemistry of smectite from the Formosa deposit, comparing it with three commercial varieties from Boa Vista: Bofe, Chocolate, and Verde Lodo. The <2 μm , 0.1-2 μm , and <0.1 μm fractions were analyzed, with the latter being the main focus of the study. The analyses included XRD (Rietveld method), FTIR, TEM-EDS, SEM, XRF, AAS, TG, and Mössbauer spectroscopy. These smectites, previously described as montmorillonites, also exhibit significant tetrahedral layer charge. In fact, the four samples show a tetrahedral charge of approximately 0.15 per half unit cell, sufficient to induce swelling after the Hofmann-Klemen treatment. The octahedral symmetry of all four samples was *trans*-vacant, influenced by both the Fe content and the tetrahedral charge. The structural and chemical similarities between the Formosa and Boa Vista smectites, along with similar smectite content in the <2 μm and <0.1 μm fractions – as quantified by the Rietveld method – demonstrated that the Formosa deposit is a potential alternative to the Boa Vista bentonites.

Keywords: bentonite; smectite; crystal chemistry; layer charge; swelling behavior; octahedral symmetry; mineralogical quantification.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Diagrama geral da estrutura das esmectitas. Fonte: modificado de Grim (1962).	6
Figura 2- Projeção perpendicular ao eixo <i>c</i> da folha octaédrica das esmectitas dioctaédricas. a) posições <i>trans</i> e <i>cis</i> em relação à localização das hidroxilas, b) configuração <i>cis</i> -vacante (<i>cv</i>) e c) configuração <i>trans</i> -vacante (<i>tv</i>). Fonte: modificado de Wolters & Emmerich (2007).	8
Figura 3- Variação da distância basal da esmectita em função da humidade relativa (ou pressão parcial de água (p/p_0)). Fonte: modificado de Meunier (2005).	11
Figura 4- Espectro infravermelho das esmectitas saturadas com NH_4^+ . Observam-se as bandas de absorção típicas do NH_4^+	14
Figura 5- Normalização da banda ANH_4^+ (1400 cm^{-1}) com respeito a banda principal Si-O.	15
Figura 6- Representação da desordem turbostrática. Fonte: Moore & Reynolds (1997).	17
Figura 7- Esquema geral de desenvolvimento da tese.	22
Figura 8- Amostra de mão do saprólito basáltico amigdaloidal da Formosa. Tanto a matriz vermelha quanto as amígdalas brancas são constituídas predominantemente por esmectita. Fonte: Paz (2010).	23
Figura 9- Localização da área onde foi coletada a bentonita Formosa.	24
Figura 10- Curva de calibração para a determinação da CTC.	28
Figura 11- Difratogramas de raios X das frações $<2\text{ }\mu\text{m}$. Sme: esmectita, Kln: caulinita, Ant: anatásio, Qz: quartzo, Gth: goethita, Hem: hematita, Crs: cristobalita, Ill/Mca: illita/mica, Kfs: feldspato potássico.	39
Figura 12- Conteúdo de MgO e CaO (%) das frações $<2\text{ }\mu\text{m}$ sem homoionizar (naturais) e homoiônizadas com Ca^{2+}	41
Figura 13- Espectros Mössbauer à temperatura ambiente (295 K). Linha preta: medida, linha vermelha: ajuste, linha cinza: esmectita, linha verde: hematita, linha azul: goethita.	42
Figura 14- Diagrama proposto por Coey (1980) do desvio isomérico (δ) vs desdobramento quadrupolar (Δ). M1: Fe^{3+} em posição octaédrica <i>trans</i> ; M2: Fe^{3+} em posição octaédrica <i>cis</i>	43
Figura 15- Difratogramas de raios X do fracionamento a partir das frações $<2\text{ }\mu\text{m}$ saturadas com Ca^{2+} . Sme: esmectita, Kln: caulinita, Ant: anatásio, Qz: quartzo, Goet: goethita, Hem: hematita, Cri: cristobalita, Mca: mica, Kfs: feldspato potássico.	48

- Figura 16- Difrátogramas de raios X das preparações orientadas das subfrações 0,1-2 μm . Difrátogramas pretos: amostras secas ao ar; e difrátogramas cinza: amostras solvatadas com etilenoglicol (EG). Sme: esmectita, Kln: caulinita, Ant: anatásio, Qz: quartzo, Goet: goethita, Hem: hematita, Cri: cristobalita, Ill/Mca: illita/mica, Kfs: feldspato potássico.....49
- Figura 17- Espectros FTIR do fracionamento a partir das frações $<2 \mu\text{m}$ saturadas com Ca^{2+}51
- Figura 18- Difrátograma de raios X da amostra Verde Lodo fração $<2 \mu\text{m}$ comparando as duas formas de montagem: *front loading* vs *back-loading*. Na região destacada observa-se o deslocamento dos picos 002 (2,6 Å) e 111 (2,5 Å) da zincita. OP: orientação preferencial.....54
- Figura 19- Deslocamento dos picos (mm) nas quatro amostras pelos dois métodos de preparação: *front loading* vs *back loading*. Refinamentos usando uma função de fundo de 5ª ordem.....55
- Figura 20- Refinamento Rietveld da amostra Chocolate fração $<2 \mu\text{m}$ utilizando uma função polinomial de ajuste de 14ª ordem. Observa-se uma modulação incorreta do fundo em baixo ângulo.....57
- Figura 21- Zincita vs amorfo (% peso) estimados pelo Rietveld na amostra Chocolate. Curva de Ufer & Raven (2017) calculada pela equação 7: $\text{camorfo} = 100\% - 100\% \cdot c(\text{padrão}) \cdot 100\% \cdot (1 - c(\text{padrão}) \cdot c(\text{Rietveld}))$. Os pontos vermelhos correspondem aos valores obtidos pelos refinamentos.58
- Figura 22- Refinamento Rietveld das amostras Chocolate (Ch) e Formosa (F) $<2 \mu\text{m}$. Observa-se um ajuste satisfatório em todo o padrão difratométrico.....59
- Figura 23- Refinamento Rietveld da amostra Formosa (F) subfração $<0,1 \mu\text{m}$. a) Utilizando o modelo de esmectita 2W de Ufer *et al.* (2004); e b) utilizando o modelo R0 I-S de Ufer *et al.* (2012). Nas regiões destacadas observa-se a falta de ajuste na complexa região da desordem turbostrática e da hidratação heterogênea.....61
- Figura 24- Refinamento Rietveld da amostra Formosa (F) subfração $<0,1 \mu\text{m}$ utilizando os modelos combinados R0 I-S e 2W. Na região destacada observa-se um bom ajuste na complexa região da desordem turbostrática e na região entre $32-36^\circ 2\theta$ atribuída à hidratação heterogênea.....63

- Figura 25- Comparação dos parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento Rietveld utilizando o modelo da esmectita 2W com os parâmetros medidos por MET-EDS e TG/DTG. 66
- Figura 26- Difrátogramas de raios X das preparações orientadas das subfrações das subfrações <0,1 μm . Difrátogramas pretos: amostra natural orientada; e difratogramas cinza: amostras tratadas com EG orientadas. 69
- Figura 27- Reflexões d_{06-33} das esmectitas nas subfrações <0,1 μm . Em Verde Lodo (VL) a reflexão em 1,4907 Å corresponde à caulinita. 70
- Figura 28- Espectros de FTIR-MIR de subfrações <0,1 μm saturadas com Ca^{2+} . (a) Região de estiramento OH; e (b) região de deformação OH. 71
- Figura 29- Micrografias MEV das subfrações <0,1 μm mostrando agregados tipo roseta (B, Ch, VL) e lamelas com bordas onduladas (F) nas esmectitas. 72
- Figura 30- Micrografias MET das esmectitas nas subfrações <0,1 μm . a) Agregados de esmectita orientados no plano $a-b$ em Formosa; e partículas orientadas subverticalmente em b) Chocolate, c) Verde Lodo, d) Formosa, com o detalhe mostrando um pacote de esmectita, e, e) Bofe. Em Bofe, observa-se um pacote de esmectita com 11 camadas (linha amarela) e tamanho médio de 11 Å. Sme: esmectita. 73
- Figura 31- Micrografias MET mostrando morfologias tabulares e pseudo-hexagonais das esmectitas nas subfrações <0,1 μm . a) e b) Chocolate, c) Formosa e d) Verde Lodo. Sme: esmectita. 74
- Figura 32- Micrografias MET das impurezas nas subfrações <0,1 μm . a) e b) Bofe, c) Chocolate, d) Formosa, e) e f) Verde lodo. Sme: esmectita, Kln: caulinita, Ant: anatásio, Mca: mica. 75
- Figura 33- Espectros de FTIR das subfrações <0,1 μm das amostras saturadas com Ca^{2+} antes (espectros cinza) e após o tratamento de Hofmann-Klemen (espectros pretos). 76
- Figura 34- Espectros de FTIR da banda de deformação νNH_4^+ (1400-1500 cm^{-1}) subfrações <0,1 μm antes (bandas pretas) e após (bandas cinza) o tratamento H-K, mostrando a porcentagem de carga reduzida (C.R) após o tratamento. 77
- Figura 35- Difrátogramas de raios X das subfrações <0,1 μm após o tratamento de H-K e solvatação com EG. As reflexões em ~ 17 Å e ~ 9 Å correspondem as esmectitas. Kln: caulinita. 78

- Figura 36- Modelagem DRX do comportamento de inchamento das subfrações <0,1 μm após o tratamento de Hofmann-Klemen (H-K) e solvatação com EG. Linhas azuis: modelo de uma fase pura de esmectita com camadas 2EG; linhas pretas: modelo de uma estrutura interestratificada com camadas 2EG-1EG-0EG; linhas vermelhas: modelo ajustado. ... 79
- Figura 37- Projeção no diagrama $M^+-4Si-R^{2+}$ (Meunier & Velde, 1989) das análises pontuais MET-EDS) nas subfrações <0,1 μm saturadas com Ca^{2+} . $M^+=K+2Ca$, $R^{2+}=Mg$, $4Si=Si/4$ 82
- Figura 38- Composição química das esmectitas saturadas com Ca^{2+} por MET-EDS (análise pontual) e MEV-EDS (análise macroscópica) nas subfrações <0,1 μm (% de óxidos).. 83
- Figura 39- Análise térmica das subfrações <0,1 μm das quatro amostras. Linha preta: curva TG, linha cinza: curvas DTG. 89
- Figura 40- Teor de esmectita estimado pelo refinamento Rietveld (%) vs Perda de massa em 200 °C estimada por TG (%). 90
- Figura 41- Decomposição das curvas DTG das subfrações <0,1 μm saturadas com Ca^{2+} 92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Reservas e produção mundial.....	18
Tabela 2- Principais estatísticas Brasil.....	19
Tabela 3- Técnicas analíticas utilizadas e laboratórios onde foram realizadas.....	21
Tabela 4- Nome e especificações das amostras.....	23
Tabela 5- Proporções para a preparação da solução de estoque e das soluções padrão.....	28
Tabela 6- Modelos estruturais de partida e código no banco de dados.....	32
Tabela 7- Classificação de esmectitas dioctaédricas de acordo com a quantidade de vacância c_v e t_v	36
Tabela 8- Composição química das frações $<2\ \mu\text{m}$ (%).....	40
Tabela 9- Parâmetros hiperfinos Mössbauer determinados a 298 K nas frações $<2\ \mu\text{m}$	41
Tabela 10- Distribuição de massa após fracionamento de tamanho da fração $<2\ \mu\text{m}$ (% em peso).....	46
Tabela 11- Capacidade de troca catiônica das amostras (CTC, $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$).....	52
Tabela 12- Capacidade de troca catiônica determinada por vários autores (CTC, $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$).	52
Tabela 13- Parâmetros refinados para cada fase acessória.....	56
Tabela 14- Resultados da quantificação mineralógica da amostra Chocolate (fração $<2\ \mu\text{m}$) pelo refinamento Rietveld comparando as funções polinomiais de diferentes ordens para a descrição do fundo.	58
Tabela 15- Resultados da quantificação mineralógica das frações $<2\ \mu\text{m}$ e $<0,1\ \mu\text{m}$ pelo Refinamento Rietveld.	64
Tabela 16- Proporção geral de camadas utilizada para o ajuste do perfil de DRX das amostras tratadas com H-K após solvatação com EG.....	78
Tabela 17- Composição química macroscópica média (% óxidos) das subfrações $<0,1\ \mu\text{m}$ medida por MEV-EDS.....	81
Tabela 18- Fórmulas estruturais gerais das esmectitas calculadas a partir de FTIR e MET-EDS (por meia unidade de fórmula, u.f.).	84
Tabela 19- Fórmulas estruturais das partículas individuais de esmectita calculadas a partir da análise MET-EDS (por meia unidade de fórmula, u.f.).	85

Tabela 20- Exemplo do procedimento de cálculo das fórmulas estruturais baseado em 22 cargas negativas a partir da análise MET-EDS. Amostra Bofe análise 15.	87
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E/OU SÍMBOLOS

ANM – Agência Nacional de Mineração

CSDS – *Coherent scattering domain size* ou tamanho do domínio de espalhamento coerente

CTC – Capacidade de troca catiônica

cv – *cis*-vacante

DRX – Difratometria de raios X

EAA – Espectroscopia de absorção atômica

EDS – Energia Dispersiva de raios X

EM – Espectroscopia Mössbauer

FRX – Fluorescência de raios X

FTIR – Infravermelho por transformada de Fourier

ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MIR – Região do infravermelho médio

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 média

TG – Termogravimetria

tv – *trans*-vacante

u.f. – meia unidade de fórmula

vs – versus

χ^2 – Valor qui-quadrado $(R_{wp}/R_{exp})^2$

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	vii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E/OU SÍMBOLOS	xiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1 BENTONITAS	4
3.2 ESMECTITAS	5
3.2.1 Esmectitas dioctaédricas	7
3.2.2 Configuração <i>cis/trans</i> da folha octaédrica	7
3.2.3 Carga da camada	9
3.2.4 Localização da carga da camada	9
3.2.5 Inchamento e hidratação heterogênea nas esmectitas	10
3.2.6 Reações térmicas das esmectitas	11
3.3 DETERMINAÇÃO DA CARGA DE CAMADA: O MÉTODO NH_4^+ -FTIR	13
3.4 A DESORDEM TURBOSTRÁTICA E O MÉTODO DE RIETVELD PARA A QUANTIFICAÇÃO DE ESMECTITAS	16
3.4.1 O modelo da esmectita turbostraticamente desordenada de Ufer <i>et al.</i> (2004)	17
3.5 RESERVAS, PRODUÇÃO MUNDIAL E NACIONAL DE BENTONITA	17
3.5.1 As bentonitas de Boa Vista, estado de Paraíba	19
3.5.2 A bentonita da Província de Parnaíba	20
4 MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1 MATERIAIS	23
4.2 MÉTODOS	24

4.2.1	Pré-tratamento das amostras brutas	24
4.2.2	Fracionamento e pré-tratamento químico	25
4.2.3	Separação da fração <2 µm	25
4.2.4	Remoção de carbonatos	26
4.2.5	Separação das subfrações argila fina (<0,1 µm), argila grossa (0,1-2 µm) e homoionização	26
4.2.6	Capacidade de troca catiônica (CTC)	27
4.2.6.1	Preparação da curva de calibração.....	28
4.2.7	Determinação da localização da carga da camada pelo tratamento Hofmann-Klemen (1950)	29
4.2.8	Quantificação da distribuição da carga da camada pelo método NH₄⁺-FTIR	29
4.2.9	Difratometria de raios X (DRX)	29
4.2.9.1	Amostras em pó desorientado.....	30
4.2.9.2	Lâminas orientadas.....	30
4.2.10	Quantificação mineralógica pelo método Rietveld	31
4.2.10.1	Pulverização do material.....	31
4.2.10.2	Preparação das misturas binárias.....	31
4.2.10.3	Condições instrumentais.....	32
4.2.10.4	Software e modelos estruturais.....	32
4.2.11	Modelagem de camadas expansivas e não expansivas por DRX após tratamento Hofmann-Klemen	32
4.2.12	Espectroscopia infravermelha (FTIR)	33
4.2.13	Espectrometria de Fluorescência de raios X (FRX)	33
4.2.14	Espectroscopia Mössbauer (EM)	34
4.2.15	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)	34
4.2.16	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	35
4.2.17	Análise termogravimétrica (TG)	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES <2 µm	38
5.1.1	Identificação mineralógica por Difratometria de raios X (DRX)	38
5.1.2	Análise química por fluorescência de raios X (FRX)	39
5.1.3	Espectroscopia Mössbauer	41

5.2	FRACIONAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS SUBFRAÇÕES 0,1-2 μm E <0,1 μm	46
5.2.1	Análise de fracionamento por peso.....	46
5.2.2	Difratometria de raios X (DRX)	46
5.2.3	Espectroscopia infravermelha (FTIR)	49
5.2.4	Capacidade de troca catiônica (CTC)	52
5.3	QUANTIFICAÇÃO MINERALÓGICA DAS FRAÇÕES <2 μm E <0,1 μm PELO MÉTODO DE RIETVELD.....	53
5.3.1	Método de preparação da amostra: <i>front-loading</i> vs <i>back-loading</i>	54
5.3.2	Estratégias de refinamento.....	55
5.3.2.1	Parâmetros globais refinados	55
5.3.2.2	Refinamento da fração <2 μm	55
5.3.2.3	Avaliação da Função de Ajuste do fundo	56
5.3.2.4	Refinamento da fração <0,1 μm	60
5.3.3	Resultados da quantificação mineralógica das fases	63
5.3.4	Considerações sobre os parâmetros estruturais refinados no modelo da esmectita.....	65
5.4	CARACTERIZAÇÃO CRISTALOQUÍMICA DAS ESMECTITAS (SUBFRAÇÃO <0,1 μm)	68
5.4.1	Análise de DRX em preparações orientadas das subfrações <0,1 μm	68
5.4.2	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	70
5.4.3	Análise morfológica.....	72
5.4.3.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	72
5.4.3.2	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	73
5.4.4	Propriedades das esmectitas	75
5.4.4.1	Distribuição da carga de camada	75
5.4.4.2	Comportamento de inchamento	77
5.4.5	Caracterização química das esmectitas.....	80
5.4.5.1	Determinação da fórmula estrutural.....	84
5.5	COMPORTAMENTO TÉRMICO E SIMETRIA OCTAÉDRICA DAS ESMECTITAS	88
5.5.1	Comportamento térmico das amostras: desidratação e desidroxilação	88
5.5.2	Caracterização da configuração octaédrica das esmectitas	91
6	CONCLUSÕES	94

7	CONSIDERAÇÕES FINAIS E LIMITAÇÕES	96
8	PUBLICAÇÕES.....	98
	REFERÊNCIAS.....	99
	APÊNDICE A – IDENTIFICAÇÃO MINERALÓGICA POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) EM PÓ DESORIENTADO DAS AMOSTRAS BRUTAS.....	113
	APÊNDICE B – COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE MONTAGEM PARA A ANÁLISE DRX EM PÓ DESORIENTADO DAS FRAÇÕES <2 µm.....	114
	APÊNDICE C – REFINAMENTOS RIETVELD DAS FRAÇÕES <0,1 µm E <2 µm.....	115
	APÊNDICE D – ANÁLISE TÉRMICA DAS FRAÇÕES <2 µm SATURADAS COM Ca ²⁺	117
	APÊNDICE E – PARTICIPAÇÃO NA JORNADA E-CONFERENCE DO GROUPE FRANÇAIS DES ARGILES	118
	APÊNDICE F – DESCOBERTA SERENDIPÍTICA.....	120
	ANEXO A – CERTIFICADO ZINCITA (ZnO) UTILIZADA COMO PADRÃO INTERNO NOS REFINAMENTOS RIETVELD	141
	ANEXO B – MODELO ESTRUTURAL DE UFER <i>ET AL.</i> (2004) PARA A CA-ESMECTITA BIHIDRATADA (2W) TURBOSTRÁTICAMENTE DESORDENADA.....	142

1 INTRODUÇÃO

As bentonitas são insumos minerais valiosos de grande interesse industrial devido às suas propriedades físico-químicas únicas, que derivam dos argilominerais do grupo das esmectitas (Eisenhour & Brown 2009, Wolters *et al.* 2009). Essas propriedades, que incluem carga de camada variável (0,2-0,6 por meia unidade de fórmula, u.f.), alta plasticidade, capacidade de inchamento, adsorção e absorção de água, propriedades reológicas e capacidade de troca catiônica, entre outras, resultam principalmente de sua complexa química cristalina e do pequeno tamanho de partícula (p. ex., Drits 2003, Emmerich *et al.* 2009, Wolters *et al.* 2009, Kaufhold *et al.* 2017).

As esmectitas são filossilicatos com uma estrutura em camadas composta por uma folha octaédrica (O) e duas folhas tetraédricas de silicato (T), formando uma camada TOT. Essas camadas são mantidas unidas por forças de Van der Waals e interações eletrostáticas. Substituições isomórficas heterogêneas nas folhas tetraédricas (Al^{3+} por Si^{4+}) e/ou octaédricas (Mg^{2+} e/ou Fe^{3+} por Al^{3+}) induzem uma carga negativa permanente nas camadas, a qual é compensada por cátions hidratados no espaço intercamada (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+}). Essas substituições geram uma ampla variedade química e estrutural de esmectitas (p. ex., Lagaly 1994, Petit *et al.* 2002, Decarreau & Petit 2014).

Na maioria das esmectitas dioctaédricas, a substituição isomórfica tetraédrica predominante é Si por Al, resultando nos membros terminais beidellita e nontronita (com Al e Fe^{3+} octaédricos dominantes, respectivamente) (p. ex., Ross & Hendricks 1945), enquanto a montmorillonita é o membro final com substituições octaédricas Al/Mg (p. ex., Petit *et al.* 2002). A existência de esmectitas intermediárias no sistema Al- Fe^{3+} -Mg foi demonstrada e bem documentada (p. ex., Brigatti 1983, Petit *et al.* 2002, Gaudin *et al.* 2004, Meunier *et al.* 2004, Emmerich *et al.* 2009, Wolters *et al.* 2009).

No Brasil, segundo a Agência Nacional de Mineração (ANM 2018), os maiores depósitos de bentonita são encontrados no município de Boa Vista, estado da Paraíba, responsável por >70% da produção nacional. As bentonitas desta região têm sido extensivamente exploradas e estudadas há várias décadas, sendo formalmente caracterizadas pela primeira vez em 1968 por Souza-Santos como montmorillonitas. Desde esse trabalho, diversos estudos de caracterização e aplicação dessas bentonitas foram desenvolvidos, todos

em linha com os resultados de Souza-Santos (1968) (p. ex., Araújo *et al.* 1981, Amorim *et al.* 2004, Aranha *et al.* 2007, Almeida Silva 2011).

No entanto, devido à crescente demanda por esse recurso, novos depósitos vêm sendo explorados, uma vez que algumas variedades de alta qualidade da região da Paraíba estão se esgotando progressivamente. Entre esses, destaca-se o depósito de bentonita Formosa, no estado do Maranhão, uma ocorrência relativamente recente, dominada por esmectita dioctaédrica (Paz *et al.* 2011, 2012). Contudo, até o momento, essa bentonita permanece amplamente inexplorada.

Apesar de diversos estudos de caracterização das bentonitas Boa Vista e de alguns estudos sobre a bentonita Formosa, a cristalquímica dessas esmectitas ainda não foi totalmente elucidada. Isso se deve não apenas à sua heterogeneidade cristalquímica típica, mas principalmente à sua íntima associação com minerais acessórios, bem como à dificuldade em concentrar fases de esmectita pura (Brigatti 1983). Assim, até o nosso conhecimento, nos estudos disponíveis, apenas as frações de argila ($<2\ \mu\text{m}$) ou maiores tem sido analisadas, as quais não refletem necessariamente a estequiometria real das esmectitas, devido à presença de minerais acessórios.

Nesse contexto, com o objetivo de elucidar a cristalquímica da esmectita Formosa e de três esmectitas comerciais de Boa Vista, o presente trabalho foi concebido para alcançar os objetivos apresentados a seguir.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a cristalquímica de quatro esmectitas dioctaédricas em bentonitas brasileiras.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Caracterizar química, física e mineralógicamente as frações $<2\ \mu\text{m}$ de quatro bentonitas, determinando suas propriedades físico-químicas;
- ii. Minimizar a interferência das fases acessórias, separando as frações $<0,1\ \mu\text{m}$ concentradas em esmectita;
- iii. Quantificar mineralógicamente as frações $<2\ \mu\text{m}$ e $<0,1\ \mu\text{m}$ usando o método de Rietveld;
- iv. Caracterizar a cristalquímica das esmectitas nas frações $<0,1\ \mu\text{m}$, determinando a distribuição de cargas e o inchamento;
- v. Caracterizar a simetria octaédrica das esmectitas concentradas nas frações $<0,1\ \mu\text{m}$ pela análise térmica.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 BENTONITAS

O termo bentonita foi utilizado formalmente pela primeira vez em 1898 por W.C. Knight para descrever as argilas plásticas localizadas em Benton Shale, na região de Rock Creek, Wyoming, EUA, caracterizadas pela propriedade de adsorver grandes quantidades de água, aumentando várias vezes o seu volume e formando suspensões tixotrópicas (Eisenhour & Brown 2009, Eisenhour & Reisch 2006).

Há registros do uso da bentonita desde o 5000 a.C em Chipre, onde era utilizada para limpar e espessar lã. No ano 405 a.C., Aristófanos documentou o uso da bentonita proveniente da ilha de Kimolos, Grécia, como componente do sabão de banho. No continente americano, era utilizada pelos nativos para limpar os couros dos animais (Eisenhour & Brown 2009, Robertson 1986).

No entanto, não foi até o início do século XX que seu uso aumentou dramaticamente, devido ao desenvolvimento das técnicas de exploração, mineração e processamento, descobrindo-se a maioria das suas aplicações atuais (Eisenhour & Brown 2009, Eisenhour & Reisch 2006). Nos EUA, a primeira mina de extração de bentonita sódica foi aberta em 1903 em Upton, Wyoming, na região de Black Hills. Já no início da década de 1930, iniciou-se a extração de bentonita cálcica no Mississippi, EUA (Bicker 1970, Eisenhour & Reisch 2006).

Nessa época, reconheceu-se que a bentonita encontrada em rochas sedimentares cretáceas e terciárias foi depositada juntamente com um material vulcânico transportado. Dessa observação, derivou-se seu conceito geológico: bentonita é uma rocha macia e plástica, composta predominantemente por argilominerais do grupo das esmectitas, principalmente montmorillonita. É formada tipicamente a partir da desvitrificação e alteração química de rochas piroclásticas e/ou vulcanoclásticas, geralmente cinzas vulcânicas ou tufo vítreo sob condições hidrotermais ou marinhas (Christidis & Huff 2009). As bentonitas podem conter minerais acessórios (fenocristais na rocha mãe), bem como minerais secundários (autigênicos) tais como feldspatos, biótita, quartzo, piroxênio entre outros (Eisenhour & Reisch 2006, Ross & Shannon 1926).

Entretanto, a definição geológica restringe os precursores da bentonita exclusivamente a rochas vulcanoclásticas ou piroclásticas, desconsiderando os depósitos ricos em esmectita que não são de origem vulcânica (Eisenhour & Reisch 2006). Deste modo, na Conferência Internacional da AIPEA (Association Internationale pour l'Etude des Argiles) de 1972, em Madri, Espanha, Grim apresentou a definição do ponto de vista industrial mais amplamente utilizada: bentonitas são um material argiloso altamente plástico e coloidal, composto principalmente por argilominerais do grupo da esmectita, sem considerar sua ocorrência ou origem (Eisenhour & Reisch 2006, Grim 1972).

3.2 ESMECTITAS

O termo esmectita deriva das palavras gregas *smao* (ensaboar), *smecgma* (substância oleosa e espumosa) e *smektris* (um tipo de terra utilizada na limpeza de tecidos, denominada terra de Fuller) (Robertson 1986). O primeiro modelo estrutural cristalográfico de uma esmectita (montmorillonita) foi proposto por Hofmann *et al.* (1933) mediante análise por DRX, descrevendo-a como análoga à pirofilita, mas com a propriedade de inchamento. Os autores observaram que a primeira reflexão basal d_{001} é variável e que a distância entre as camadas não é constante ao longo do eixo c , variando conforme o conteúdo de água.

Posteriormente, em 1935, Gruner observou por DRX que as nontronitas, montmorillonitas e as beidellitas eram estruturalmente idênticas. Já em 1945, Ross & Hendricks consideraram que as montmorillonitas e beidellitas formam uma série contínua de soluções sólidas. Com base nesses estudos, o termo esmectita foi proposto pela primeira vez por Brown em 1955 para denominar o grupo de filossilicatos 2:1 com capacidade de se expandir até aproximadamente 17 Å em etilenoglicol, para diferenciá-las das vermiculitas (Wolters 2005).

Desta forma, as esmectitas são definidas como um grupo de argilominerais constituídos por duas folhas tetraédricas (T) e uma octaédrica (O), formando camadas do tipo TOT unidas por forças de Van der Waals e interações eletrostáticas.

As folhas tetraédricas estão formadas por tetraedros de cátions de Si^{4+} coordenados com oxigênios, unidos uns aos outros pelos oxigênios basais dos vértices, formando anéis pseudo-hexagonais que se estendem infinitamente em uma estrutura bidimensional. Essas

folhas estão ligadas às folhas octaédricas pelo quarto oxigênio apical dos tetraedros, orientado para o interior da estrutura.

As folhas octaédricas estão formadas por octaedros ligados pelas arestas, formando um arranjo bidimensional. Os cátions octaédricos mais comuns são Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{2+} , embora outros cátions, como o Li^+ , Ni^{2+} e Cr^{3+} também possam estar presentes. Esses cátions se coordenam com os oxigênios e duas hidroxilas, formando uma estrutura do tipo $\text{MO}_4(\text{OH})_2$.

Em ambas as folhas, ocorrem substituições isomórficas heterogêneas: nas folhas tetraédricas Si^{4+} por Al^{3+} e na folha octaédrica Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{3+} , que geram um déficit de carga estrutural (entre 0,2 e 0,6 por meia unidade de fórmula). Esse déficit é compensado pelos cátions localizados no espaço intercamada (os mais comuns são Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , H^+ , Cs^+), que usualmente estão hidratados e são altamente trocáveis (Figura 1).

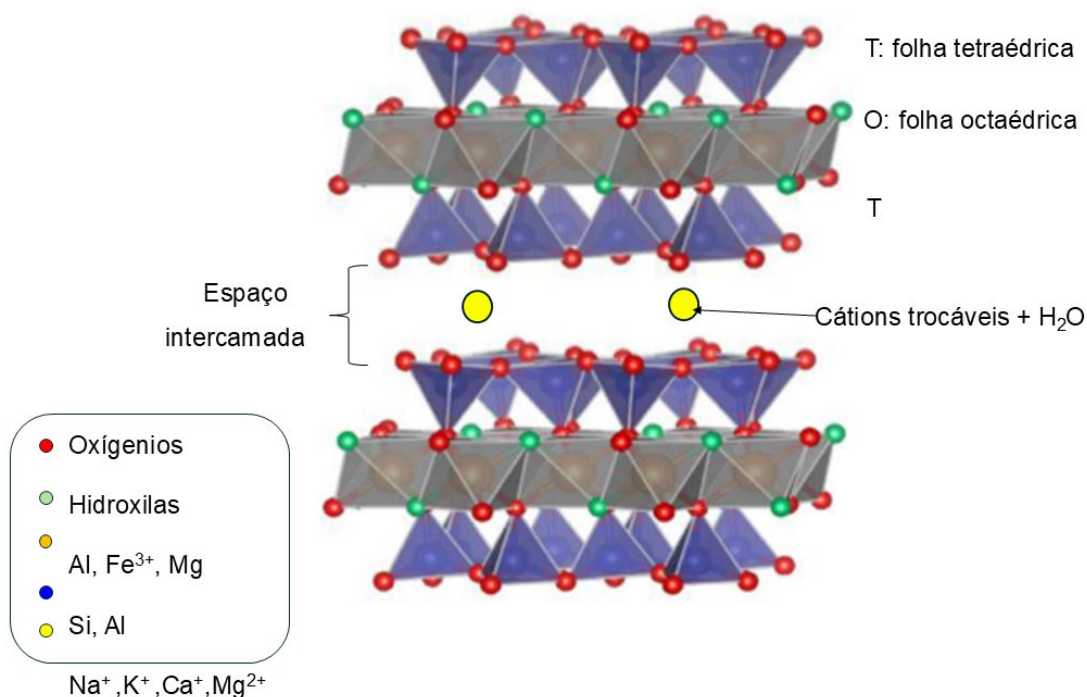


Figura 1- Diagrama geral da estrutura das esmectitas. Fonte: modificado de Grim (1962).

Quando os cátions octaédricos são bivalentes, todos os sítios octaédricos estão ocupados, resultando em uma estrutura trioctaédrica do tipo brucita ($\text{Mg}_3(\text{OH})_6$), formando o grupo das esmectitas trioctaédricas, sendo as principais variedades a saponita, sauconita, stevensita, e hectorita (Guggenheim *et al.* 2006). Por outro lado, quando os cátions são trivalentes, apenas 2/3 dos sítios octaédricos estão ocupados, originando uma estrutura

dioctaédrica do tipo gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (p. ex., Güven 2009, Petit *et al.* 2023), correspondente ao grupo das esmectitas dioctaédricas, foco do presente trabalho e detalhadas na seguinte seção.

3.2.1 Esmectitas dioctaédricas

A fórmula química geral das esmectitas dioctaédricas é:



Onde M^+ é um cátion trocável; R^{2+} e R^{3+} são cátions octaédricos divalentes e trivalentes, respectivamente; e x e y representam as cargas tetraédricas e octaédricas, respectivamente (Brigatti *et al.* 2006).

Quando as substituições isomórficas tetraédricas de Si^{4+} por Al^{3+} são dominantes, os membros são: nontronitas, membros terminais com Fe octaédrico dominante; e beidellitas, membros terminais com Al octaédrico dominante (Brigatti 1983). Quando as substituições octaédricas de Al^{3+} por Mg^{2+} são dominantes, o membro é a montmorillonita (Petit *et al.* 2002), a subespécie mais abundante deste grupo, geralmente considerada como tendo uma carga tetraédrica muito baixa ou quase nula. No entanto, as esmectitas dioctaédricas sem carga tetraédrica são incomuns, e a maioria corresponde a membros intermediários montmorilloníticos entre a série montmorillonita-beidellita.

A existência de membros intermediários no sistema ternário Al-Fe³⁺-Mg entre a série montmorillonita-nontronita tem sido bem documentada em diversos trabalhos (p. ex., Brigatti 1983, Emmerich *et al.* 2009, Meunier *et al.* 2004, Petit *et al.* 2002, Wolters *et al.* 2009). Quanto à série nontronita-beidellita, Gaudin *et al.* (2004a, 2004b) demonstraram a existência de uma solução sólida completa no sistema Al-Fe³⁺-Mg, embora a presença do Mg introduza um componente montmorillonítico nos membros. Já Andrieux & Petit (2010) e Petit *et al.* (2015) demonstraram, no sistema binário Al-Fe³⁺, a existência dessa série completa.

3.2.2 Configuração *cis/trans* da folha octaédrica

A folha octaédrica pode adotar duas configurações segundo a disposição das hidroxilas (OH^-): *cis*-octaédrica ou *trans*-octaédrica (Méring & Oberlin 1971). Na configuração *cis*-octaédrica, os grupos OH encontram-se em posições adjacentes na mesma

aresta do octaedro. Na configuração *trans*-octaédrica, os grupos OH estão em posições opostas (Figura 2a).

Dessa forma existem duas posições *cis* (nas quais dois octaedros compartilham grupos OH na aresta comum) e uma posição *trans*. Nas espécies dioctaédricas, devido ao fato de que 1/3 dos sítios da folha octaédrica é vacante, uma das posições *cis* está sempre ocupada, enquanto a outra posição *cis* ou a posição *trans* pode ou não estar ocupada. Quando apenas uma das posições *cis* está ocupada, a estrutura é denominada *cis*-vacante ((Figura 2b). Quando as duas posições *cis* estão ocupadas, a estrutura é denominada *trans*-vacante (Figura 2c) (Drits *et al.* 1995, Tshipursky & Drits 1984).

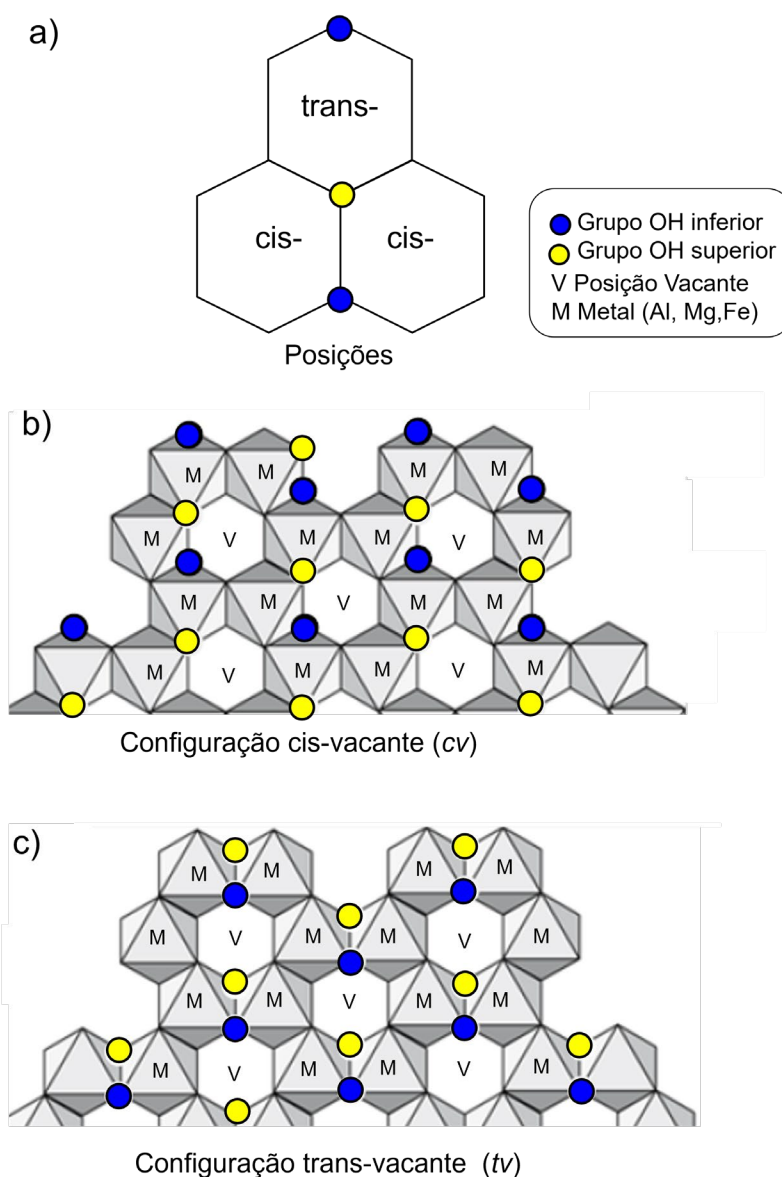


Figura 2- Projeção perpendicular ao eixo *c* da folha octaédrica das esmectitas dioctaédricas. a) posições *trans* e *cis* em relação à localização das hidroxilas, b) configuração *cis*-vacante (*cv*) e c) configuração *trans*-vacante (*tv*). Fonte: modificado de Wolters & Emmerich (2007).

A existência de esmectitas com mistura dessas duas configurações é muito comum e tem sido amplamente reportada na literatura (p. ex., Drits *et al.* 1995, Tsipursky & Drits 1984, Wang *et al.* 2020, Wolters *et al.* 2009, Wolters & Emmerich 2007). Nas esmectitas, a proporção dessas configurações pode ser estimada de forma semiquantitativa pela análise do seu comportamento térmico, tópico detalhado na seção 3.2.6.

3.2.3 Carga da camada

A carga da camada é uma importante propriedade dos argilominerais 2:1, que determina a capacidade das argilas de reter e trocar cátions, adsorver água e diversas moléculas orgânicas polares (Bailey *et al.* 1971, Christidis 2006, Laird *et al.* 1989, Mermut & Lagaly 2001, Petit *et al.* 2006). Como mencionado anteriormente, a carga da camada é a somatória das cargas geradas pelas substituições isomórficas heterogêneas nas folhas tetraédricas e/ou octaédricas e compensada pelos cátions interlamelares. Essa carga, denominada carga permanente, é menor do que a carga total do mineral, que inclui adicionalmente a denominada carga variável, derivada das ligações quebradas nas bordas dos cristais e dependente do pH (Christidis 2008, Petit *et al.* 2006).

Nas esmectitas, geralmente a carga permanente é predominante, e é amplamente aceito que o termo de carga de camada refere-se à carga permanente. No entanto, em alguns estudos, foi demonstrado que a carga variável pode chegar a representar até 20%, especialmente quando o tamanho das partículas é muito pequeno (p. ex., em frações <0,1 μm).

3.2.4 Localização da carga da camada

O tratamento Hofmann-Klemen (H-K) é o método mais utilizado para determinar a localização da carga da camada. Em 1950, Hofmann & Klemen observaram que o aquecimento a 300 °C da esmectita dioctaédrica Geisenheim saturada com Li^+ , provocou a diminuição da sua carga total. Os autores atribuíram esse efeito à neutralização da carga octaédrica, devido à migração irreversível do Li^+ desde o espaço intercamada em direção às vacâncias octaédricas e/ou para as cavidades hexagonais das lâminas tetraédricas sob aquecimento. Como não há vacâncias na folha tetraédrica, essa carga permanece inalterada.

Baseando-se nesse efeito, Greene-Kelly (1953, 1955) diferenciou montmorillonitas de beidellitas, utilizando como critério o colapso irreversível em $\sim 9,5 \text{ \AA}$ ou a expansão em $\sim 17 \text{ \AA}$

das amostras tratadas com H-K e solvatadas com etilenoglicol. Assim, esmectitas com >50% da carga na folha tetraédrica expandem após o tratamento e são classificadas como beidellitas, e esmectitas com >50% da carga localizada na folha octaédrica colapsam e são classificadas como montmorillonitas.

No entanto, diversos autores têm apontado limitações deste método. Glaeser & Fripiat (1976) apontaram que a carga variável pode interferir na interpretação dos resultados. Köster *et al.* (1999) observaram uma expansão após o tratamento H-K em amostras classificadas como montmorillonitas com base na fórmula estrutural. Comportamentos mistos expansivos-não expansivos têm sido reportados por Petit *et al.* (2002) e Gaudin *et al.* (2004a). Além disso, o tratamento é ineficaz para amostras trioctaédricas. Portanto, o teste é apenas uma aproximação da distribuição da carga, e os resultados obtidos por este devem ser tratados com cautela.

3.2.5 Inchamento e hidratação heterogênea nas esmectitas

Quando a esmectita entra em contato com água ou com moléculas polares como o etilenoglicol (EG) ou o glicerol, essas moléculas orientam seus dipolos negativos em direção aos cátions intercamada. À medida que essas moléculas vão se incorporando na esfera de solvatação, a interação eletrostática das cargas permanentes com os cátions, ou seja, a interação camada-cátion, vai se enfraquecendo e, conseqüentemente, as camadas vão se separando.

Essa capacidade dos cátions de reterem sua “camada” de moléculas polares no espaço intercamadas é denominada inchamento. No entanto, essa propriedade não existe se a carga de camada é muito alta (p. ex., nas micas). Portanto, é uma propriedade única das esmectitas trioctaédricas e das vermiculitas (Meunier 2005).

À temperatura ambiente e/ou em condições laboratoriais não controladas, os cátions intercamada exibem diversos estados de hidratação. Dessa forma, podem ser observadas distâncias basais que variam de 12 a 20 Å, nos quais podem se intercalar 0, 1, 2 ou até 3 camadas de moléculas polares (Ferrage *et al.* 2005, Sato *et al.* 1992) (Figura 3).

Esses estados são controlados pelo cátion intercamada (dependendo da umidade relativa). Assim, quando o cátion é Ca^{2+} , as esmectitas tendem a apresentar estados

bihidratados (2W), enquanto cátions monovalentes como Na^+ ou K^+ geralmente apresentam estados monohidratados (1W).

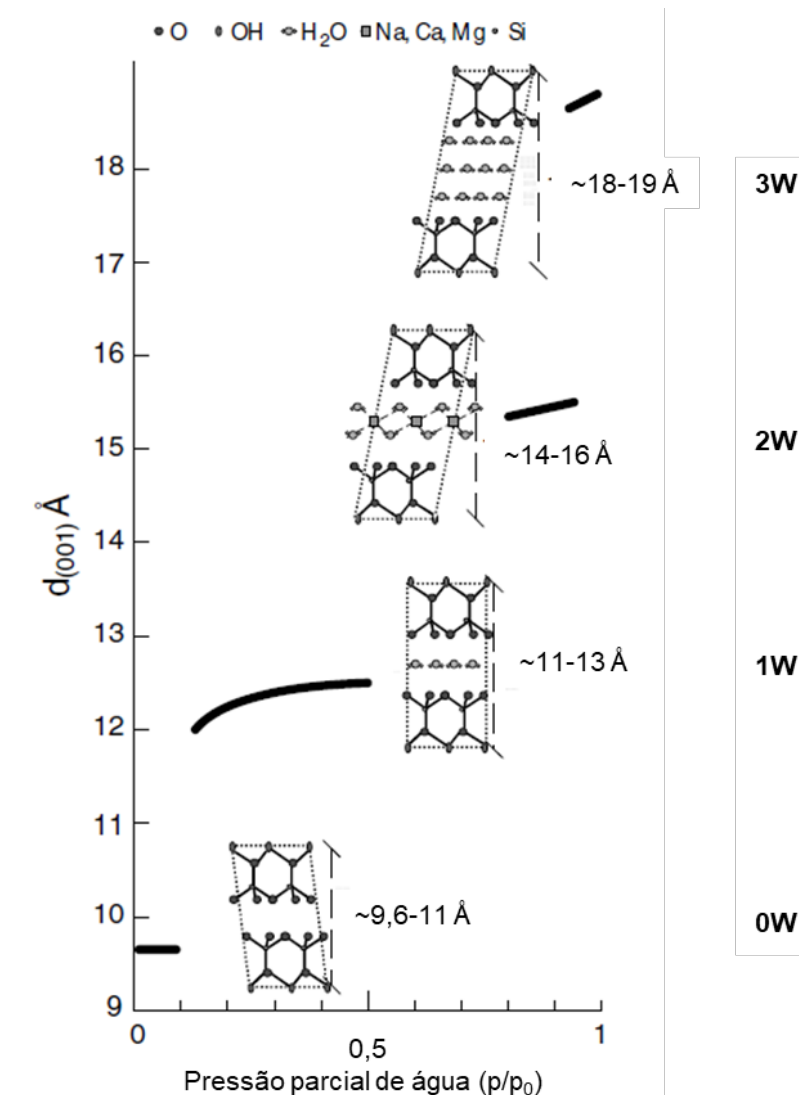


Figura 3- Variação da distância basal da esmectita em função da humidade relativa (ou pressão parcial de água (p/p_0)). Fonte: modificado de Meunier (2005).

3.2.6 Reações térmicas das esmectitas

As esmectitas apresentam quatro reações térmicas principais: desidratação, desidroxilação, amorfização e recristalização. Essas reações podem ser acompanhadas por outros fenômenos, como a desidrogenação e defluorinação (Derkowski & Kuligiewicz 2022).

A desidratação corresponde à perda da água molecular adsorvida na superfície ou presente na estrutura da esmectita. Durante essa etapa, toda a água fisissorvida – condensada

nos meso- e microporos – bem como a água no espaço intercamada é eliminada. Essa reação ocorre entre a temperatura ambiente e $\sim 300^\circ\text{C}$.

A desidratação é seguida pela desidroxilação, a principal reação térmica das esmectitas. Esta inicia-se acima de 400°C e pode terminar antes de 700°C nas esmectitas dioctaédricas. Já nas trioctaédricas, ocorre acima de 700°C . Nessa reação, uma molécula de água estrutural formada pela combinação de dois grupos OH adjacentes migra para fora da estrutura.

Drits *et al.* (1995) observaram que a temperatura de desidroxilação nas esmectitas dioctaédricas depende do tipo de estrutura octaédrica. Espécies com estrutura predominantemente *trans*-vacante (*tv*) desidroxilam a temperaturas $<600^\circ\text{C}$, enquanto aquelas com estrutura *cis*-vacante (*cv*) desidroxilam $>600^\circ\text{C}$. Essa diferença ocorre porque, nas estruturas *tv*, a desidroxilação ocorre em uma única etapa: os grupos OH adjacentes formam uma molécula de água e deixam um oxigênio residual, o que provoca uma mudança na coordenação dos cátions octaédricos de seis para cinco arestas.

Nas estruturas *cv*, ocorre uma etapa adicional de migração dos cátions octaédricos: inicialmente, os OH adjacentes são substituídos por um átomo de oxigênio residual, tornando os cátions coordenados que ocupavam os sítios *cis* e *trans* em cinco e seis arestas, respectivamente. Em seguida, os cátions migram dos sítios *trans* para os sítios *cis*, tornando-se em estruturas pseudo-*trans*. Essa etapa demanda energia adicional, elevando a temperatura do processo de desidroxilação. Adicionalmente, as distâncias entre os grupos OH são maiores nas esmectitas *cv* (2,85 - 2,88 Å) do que nas *tv* (2,40 - 2,50 Å), o que também requer mais energia para a desidroxilação (Drits *et al.* 1995).

Além disso, a temperatura de desidroxilação também varia em função da composição química octaédrica, seguindo a ordem $\text{Fe-OH} < \text{Al-OH} < \text{Mg-OH}$ (Wolters & Emmerich 2007). Dessa forma, as nontronitas apresentam temperaturas de desidroxilação $<600^\circ\text{C}$, enquanto as montmorillonitas apresentam uma desidroxilação acima dessa temperatura.

Após a desidroxilação, as esmectitas passam pela amorfização e, posteriormente, recristalizam em fases como mulita, espinela, quartzo, cristobalita e piroxênios. A temperatura e o grau de amorfização dependem da composição da camada octaédrica (Derkowski & Kuligiewicz 2022).

3.3 DETERMINAÇÃO DA CARGA DE CAMADA: O MÉTODO NH_4^+ -FTIR

Diversos métodos têm sido desenvolvidos para a determinação da carga da camada das esmectitas: o da fórmula estrutural (FE) (p. ex., Ross & Hendricks 1945), o alquilamônio (AAM) (Lagaly & Weiss 1969), o NH_4^+ -FTIR (Petit *et al.* 1998), o de saturação com K (Christidis & Eberl 2003) e, mais recentemente, o método O-D (Kuligiewicz *et al.* 2015).

Os três últimos destacam-se por serem rápidos e relativamente práticos de aplicar em análises de rotina, entretanto, precisam ser calibrados em relação aos métodos FE e AAM, sendo denominados como métodos calibrados. Por outro lado, os métodos FE e AAM são independentes, sendo considerados como métodos primários, porém são complexos e demorados (Christidis *et al.* 2023).

Desses métodos, neste trabalho utilizaram-se o método da fórmula estrutural (detalhado na seção 5.4.5.1), combinado com o método NH_4^+ -FTIR.

O método NH_4^+ -FTIR descrito por Petit *et al.* (1998, 1999, 2006) consiste na determinação da carga de camada dos argilominerais e sua distribuição entre as folhas tetraédricas e/ou octaédricas a partir da medição da área da banda do íon NH_4^+ no espectro infravermelho de amostras saturadas com NH_4^+ .

O íon NH_4^+ apresenta bandas de absorção nas regiões 3150, 3020, 2840 e 1400-1440 cm^{-1} , sendo as bandas em 3150 e 1400-1440 cm^{-1} atribuídas às vibrações ν_3 (estiramento) e ν_4 (deformação), respectivamente (Petit *et al.* 1998) (Figura 4). Geralmente, a banda em 3150 cm^{-1} se sobrepõe às bandas de estiramento OH dos argilominerais. Por isso, utiliza-se a banda $\nu_4\text{NH}_4^+$ para quantificar o NH_4^+ , pois ela não é afetada pelas vibrações dos grupos OH e Si-O, e apresenta boa correlação entre a absorbância e o teor de nitrogênio (Vedder 1965). A única limitação do método é a interferência de carbonatos, cuja banda $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$ se sobrepõe à $\nu_4\text{NH}_4^+$.

Em amostras preparadas como pellets de KBr, a banda $\nu_4\text{NH}_4^+$ se divide em dois componentes: 1400 cm^{-1} e 1440 cm^{-1} . Nas esmectitas e argilominerais expansivos, a banda em 1400 cm^{-1} corresponde a uma baixa carga permanente e resulta da troca do NH_4^+ do argilomineral pelo K^+ do KBr, formando NH_4Br . Já a banda em 1440 cm^{-1} indica que o NH_4^+ apenas equilibra a carga permanente no espaço intercamada e corresponde a argilominerais com alta carga permanente.

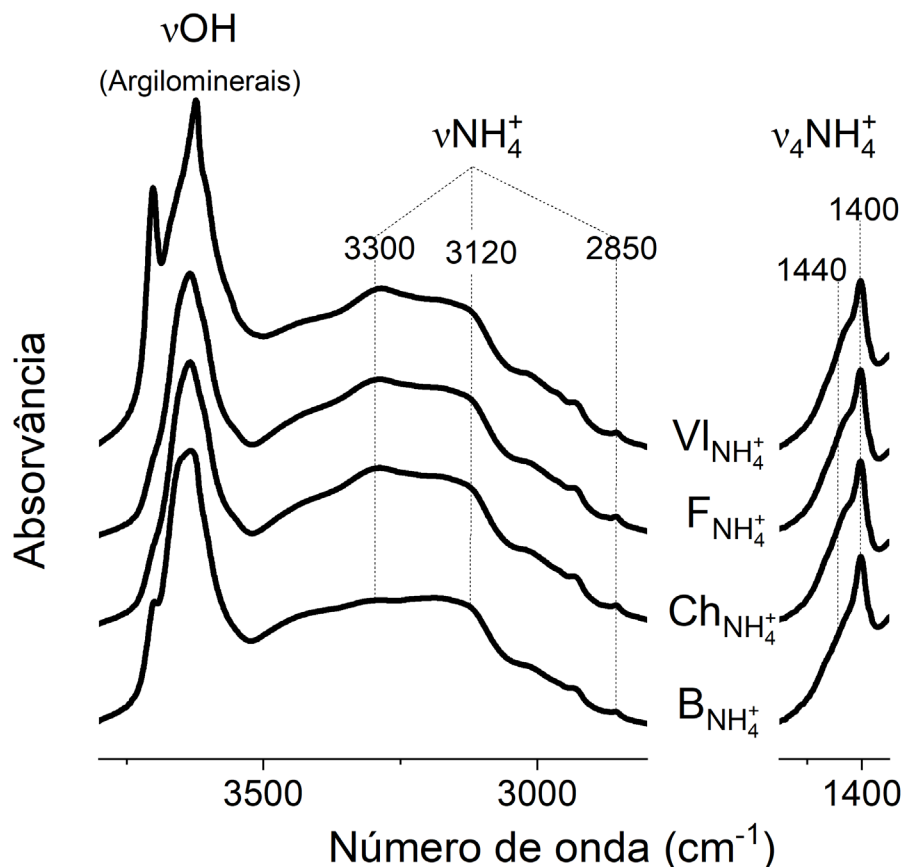


Figura 4- Espectro infravermelho das esmeclitas saturadas com NH_4^+ . Observam-se as bandas de absorção típicas do NH_4^+ .

Para evitar erros devido à dispersão do feixe infravermelho, causados pelo tamanho dos cristalitos, agregados ou empacotamento, os espectros FTIR são normalizados em relação às bandas de absorção da própria matriz do material, que atuam como um padrão interno. Essa normalização pode ser feita de duas formas: pela banda de estiramento OH ou pela banda principal Si-O.

Usando a banda OH: Sua absorbância total é normalizada utilizando uma unidade arbitrária de intensidade integrada denominada SOH . O fator de normalização f é calculado através da equação:

$$f = SOH/AOH \quad (2)$$

Onde AOH é a intensidade integrada da banda de estiramento OH.

A intensidade normalizada da banda NH_4^+ denominada SNH_4^+ é calculada pela equação:

$$SNH_4^+ = f \times ANH_4 \quad (3)$$

sendo ANH_4 a intensidade integrada da banda NH_4^+ .

Já para amostras puras (sem quartzo ou feldspatos), a normalização pode ser feita utilizando a banda Si-O (Figura 5), seguindo a equação:

$$f = SOH/AOH = SSiO/ASiO \quad (4)$$

onde $ASiO$ é a área da banda Si-O e $SSiO = 1$.

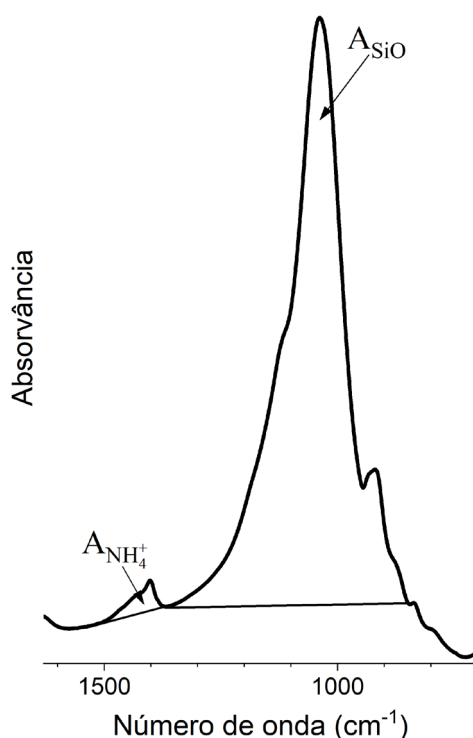


Figura 5- Normalização da banda ANH_4^+ (1400 cm^{-1}) com respeito a banda principal Si-O.

Os valores arbitrários obtidos para SNH_4 ou $SSiO$ podem ser convertidos em valores de carga de camada ou capacidade de troca catiônica (CTC), desde que se tenha um valor de referência conhecido para calibração, pois a relação entre a CTC e $SNH_4^+ / SSiO$ é linear (Petit *et al.* 1998).

A proporção de carga tetraédrica e octaédrica é quantificada a partir da medição da intensidade integrada normalizada da banda $\nu_4NH_4^+$ ($1400\text{-}1440\text{ cm}^{-1}$) antes e após a fixação de Li^+ pelo tratamento de H-K (Hofmann & Klemen 1950). A intensidade integrada da banda $\nu_4NH_4^+$ antes do tratamento H-K corresponde à carga total (cargas permanentes mais variáveis), ou seja, a capacidade de troca catiônica medida (CTC). Após o tratamento H-K, a intensidade integrada remanescente corresponde à carga restante, ou seja, a carga tetraédrica

mais as cargas variáveis. A diferença entre essas duas intensidades integradas representa a carga neutralizada, correspondente à carga octaédrica (Petit *et al.* 2006).

Tanto a carga de camada quanto a sua distribuição podem ser determinadas diretamente por este método, pois foi demonstrado por Righi *et al.* (1998) que a saturação com Li^+ e o aquecimento não alteram as bordas dos cristais nem gera carga variável.

3.4 A DESORDEM TURBOSTRÁTICA E O MÉTODO DE RIETVELD PARA A QUANTIFICAÇÃO DE ESMECTITAS

A difratometria de raios X – método do pó –, combinada com o método de refinamento Rietveld (Rietveld 1969) é uma ferramenta poderosa e amplamente utilizada na análise e quantificação de fases cristalinas em diversos tipos de materiais (Madsen *et al.* 2001, Scarlett & Madsen 2006, Will 2006). No entanto, sua aplicação à quantificação de esmectitas tem se mostrado particularmente desafiadora, principalmente devido à desordem turbostrática, uma característica típica desse grupo de minerais.

Essa desordem, considerada o tipo mais extremo de desorganização no empilhamento das camadas, consiste em rotações e translações aleatórias das mesmas no plano *ab*. Como consequência, os planos *hk0* vizinhos tornam-se incoerentes entre si, e nenhuma reflexão discreta *hkl* aparece nos padrões de difração (Biscoe & Warren 1942, Moore & Reynolds 1997), o que limita a eficácia do método (Figura 6).

Até o início dos anos 2000, os modelos estruturais utilizados no refinamento de esmectitas eram relativamente simplificados e não incorporavam de forma realista a desordem turbostrática (Gournis *et al.* 2008, Taylor & Matulis 1994, Viani *et al.* 2002), levando a ajustes insatisfatórios. Foi somente em 2004, com o desenvolvimento do modelo de camada única por Ufer *et al.* no programa BGMN (Bergmann *et al.* 1998), que se tornou possível refinar satisfatoriamente a complexa região da desordem turbostrática. Desde então, o método de Rietveld passou a ser uma ferramenta eficaz e rotineiramente aplicada na quantificação mineralógica de esmectitas (Wang *et al.* 2018).

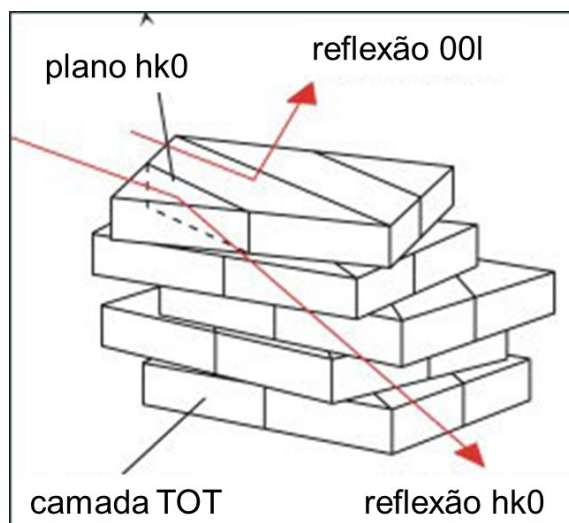


Figura 6- Representação da desordem turbostrática. Fonte: Moore & Reynolds (1997).

3.4.1 O modelo da esmectita turbostraticamente desordenada de Ufer *et al.* (2004)

O modelo de Ufer *et al.* (2004) substitui o empilhamento tradicional das esmectitas – anteriormente descrito como um estado intermediário de ordenamento (Drits & Tchoubar 1990) ou como uma desordem com deslocamentos aleatórios $+a/3$ e $-a/3$ (Viani *et al.* 2002) – por um modelo baseado em uma supercela alongada (10 camadas) ao longo do eixo c . Para eliminar periodicidade nessa direção, o volume da supercela é parcialmente preenchido, produzindo uma distribuição contínua de intensidade nas reflexões hk e evitando as ondulações artificiais geradas por picos discretos. A difração resultante de uma única camada é combinada com reflexões $00l$ calculadas a partir de uma sub-cela, simulando eficientemente o padrão típico de uma estrutura turbostrática.

O modelo permite refinar tanto esmectitas monohidratadas (12,5 Å) quanto esmectitas bi hidratadas (15 Å) (Ufer *et al.* 2004, 2008). No entanto, ainda não é efetivo para modelar a hidratação heterogênea, típica das esmectitas.

3.5 RESERVAS, PRODUÇÃO MUNDIAL E NACIONAL DE BENTONITA

Segundo o relatório mais recente do Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS 2025), a produção mundial de bentonita em 2024 totalizou 21.000 milhões de toneladas (Mt). Desse total, os Estados Unidos lideraram com 4.800 Mt, seguidos pela Índia com 3.700 Mt e pela Turquia com 2.500 Mt (Tabela 1). O Brasil produziu 390 Mt, ocupando a oitava posição

no ranking mundial. De acordo com o relatório, a produção global apresentou um acréscimo de 700 Mt, passando de 20.300 Mt em 2023 para 21.000 Mt em 2024 (Tabela 1).

Tabela 1- Reservas e produção mundial.

Discriminação	Produção (Mt)	
Países	2023	2024
Brasil	386	390
Estados Unidos	4360	4800
China	2100	2100
República Checa	196	200
Dinamarca	925	930
Grécia	1110	1100
Índia	3700	3700
Irã	850	850
México	79	80
Rússia	36	40
Espanha	118	120
Turquia	2490	2500
Uzbequistão	60	60
Outros países	3870	3900

Mt: milhões de toneladas. Fonte: USGS, 2025

No Brasil, conforme o boletim mais recente da Agência Nacional de Mineração do ano de 2017 (ANM 2018), a produção beneficiada de bentonita seca e moída foi de 310.685 toneladas, representando uma redução de 8,7% em relação a 2016. Já a produção de bentonita ativada totalizou 271.154 toneladas, com um decréscimo de 12,3% em relação ao ano anterior, devido ao aumento das importações desse tipo de produto (Tabela 2).

A distribuição industrial da bentonita ativada foi destinada principalmente à pelotização de minério de ferro (51,0%), fundição (27,6%) e ração animal (11,2%), sendo os estados de Minas Gerais (36,2%) e Espírito Santo (23,7%) os principais destinos (ANM 2018).

Os principais depósitos de bentonita no Brasil localizam-se no estado da Paraíba, responsável por >70% da produção nacional (ANM 2018), destacando-se os municípios de Boa Vista – onde se identificou a primeira ocorrência –, além dos depósitos relativamente mais recentes de Pedra Lavrada (Bertolino *et al.* 2010) e Cubati (Menezes *et al.* 2009, Tonnesen *et al.* 2012). As bentonitas desses depósitos são classificadas como policatiônicas

ou cálcicas, o que justifica a necessidade de ativação com carbonato de sódio (barrilha) para sua conversão em bentonitas sódicas.

Tabela 2- Principais estatísticas Brasil.

Discriminação		Unidade	2015 ^r	2016 ^r	2017 ^p
Produção	Bruta (ROM)	t	602,846	448,004	616,929
	Comercializada bruta ¹	t	146,311	108,449	127,892
	Moída seca	t	22,334	31,267	39,531
	Comercializada moída seca	t	22,172	31,406	39,409
	Ativada	t	364,439	309,099	271,154
	Comercializada ativada	t	369,607	321,067	342,826
Importação	Bentonita primaria	t	91,751	92,740	71,703
		10 ³ US\$-FOB	22,063	21,589	17,092
	Bentonita ativada	t	4,061	34,673	47,238
		10 ³ US\$-FOB	2,964	3,846	4,174
Exportação	Bentonita primaria	t	17,008	15,934	15,402
		10 ³ US\$-FOB	12,156	10,477	9,295
	Bentonita ativada	t	398	527	273
		10 ³ US\$-FOB	89	179	145
Consumo aparente ²	Bentonita moída seca + ativada	t	470,185	454,425	485,501
Preços médios ³	In natura	R\$/t	69,06	92,58	88,88
	Moída seca	R\$/t	233,61	249,2	235,85
	Ativada	R\$/t	507,38	615,7	583,81

1: são consideradas as quantidades de venda, não são incluídos os dados de transformação/tratamento; 2: Produção comercializada + importação - exportação de bentonita ativada + moída seca; 3: preço médio nominal informado pelas empresas no relatório anual de lavra (RAL); p: preliminar; r: revisado; ROM: *run of mine*. Fonte: ANM, 2018.

3.5.1 As bentonitas de Boa Vista, estado de Paraíba

As bentonitas de Boa Vista foram estudadas pela primeira vez na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP) em 1961, mas foi apenas em 1968 que Souza-Santos realizou o primeiro grande estudo de caracterização e propriedades tecnológicas dessas argilas por análise térmica diferencial e por difração de raios X, classificando-as como bentonitas com predominância de montmorillonita (Silva 2011). A partir desses trabalhos, as bentonitas da Paraíba passaram a ser exploradas, e diversos estudos de caracterização e aplicação dessas

argilas foram desenvolvidos (p. ex., Campos & Souza Santos 1977, Araújo *et al.* 1981, Valenzuela-Diaz 1994, Amorim *et al.* 2004, Aranha *et al.* 2007, Paz 2010, Silva 2011).

Essas bentonitas encontram-se depositadas em paleodepressões lacustres sobre derrames escoriáceos e gnaisses. Gopinath *et al.* (1981) atribuíram sua origem à alteração de materiais piroclásticos do tipo tufo e lapilli, resultantes de vulcanismo explosivo local. No entanto, essa hipótese foi posteriormente questionada por Souza *et al.* (2005), que argumentaram que, assumindo uma gênese vulcanogênica, a fonte primária dessas bentonitas deveria ser ácida (dacítica), e não basáltica. Assim, os autores propuseram que sua formação estaria relacionada à desvitrificação de piroclastos vítreos de composição basáltica, acumulados em pequenas bacias de água doce.

3.5.2 A bentonita da Província de Parnaíba

Os primeiros estudos da presença de depósitos de argilas industriais na Bacia Paleozoica do Parnaíba datam da década de 1970. Nesse período, o Serviço Geológico do Brasil (SGB) realizou atividades de mapeamento geológico regional e avaliação de recursos minerais, registrando espessos níveis de argilas recobrindo derrames basálticos, mas sem desenvolver uma caracterização detalhada (Lima & Leite 1978). Já na década de 1990, a Bacia de Parnaíba voltou a ser estudada pelo SGB, desta vez com foco na prospecção de bentonitas, coletando e caracterizando por difratometria de raios X (DRX) mais de 200 ocorrências de argilas em diferentes locais da bacia (Rezende 1997).

No entanto, foi apenas em 2012 que Paz *et al.* reportaram formalmente a presença de bentonita nos basaltos jurássicos alterados da Formação Mosquito, no município de Formosa da Serra Negra, estado de Maranhão. Os autores caracterizaram essas argilas como bentonitas compostas predominantemente por Mg-montmorillonita.

A partir do trabalho de Paz *et al.* (2012), no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) do Instituto de Geociências da UFPA, têm sido desenvolvidos alguns trabalhos de caracterização desta bentonita (p. ex., Carmo *et al.* 2021, Cavalcante *et al.* 2016, Porras *et al.* 2021, Rodrigues *et al.* 2021). Contudo, a cristaloquímica da esmectita dessa bentonita ainda não foi totalmente elucidada, levantando questões quanto ao tipo de esmectita dioctaédrica dominante, às substituições isomórficas entre folhas tetraédricas e octaédricas, à carga de camada e sua distribuição.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A Tabela 3 e a Figura 7 apresentam as técnicas analíticas empregadas e a metodologia desenvolvida neste trabalho, que está dividida em cinco etapas: (1) caracterização da fração $<2\ \mu\text{m}$; (2) fracionamento para obter as subfrações $2-0,1\ \mu\text{m}$ e $<0,1\ \mu\text{m}$; (3) quantificação mineralógica por DRX-Rietveld; (4) caracterização cristaloquímica das esmectitas nas subfrações $<0,1\ \mu\text{m}$ e (5) determinação da simetria octaédrica das esmectitas.

Tabela 3- Técnicas analíticas utilizadas e laboratórios onde foram realizadas.

Método	Informação	Fração			Laboratório
		$<2\ \mu\text{m}$	$0,1-2\ \mu\text{m}$	$<0,1\ \mu\text{m}$	
DRX	Composição mineralógica, controle separação granulométrica,	x	x	x	LCM/UFPA,
	Quantificação mineralógica	x		x	IC ₂ MP/ Poitiers
	Localização da carga de camada			x	Université
FRX	Composição química	x			LCM/UFPA ¹
FTIR	Controle separação granulométrica	x	x	x	
	Estrutura octaédrica			x	IC ₂ MP/ Poitiers
	Quantificação da carga de camada			x	Université ²
EAA	Capacidade de troca catiônica	x	x	x	
TG	Estrutura octaédrica			x	
MET, MEV	Análise morfológico		x	x	CINAM, Aix
EDS	Análise química de partículas e total			x	Marseille Université
EM	Distinção e coordenação do Fe ²⁺ e Fe ³⁺	x			CTF/VALE

LCM/UFPA: Laboratório de Caracterização Mineral/Universidade Federal do Pará; IC₂MP: Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers; CINAM: Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille; CTF: Centro Tecnológico de Ferrosos.

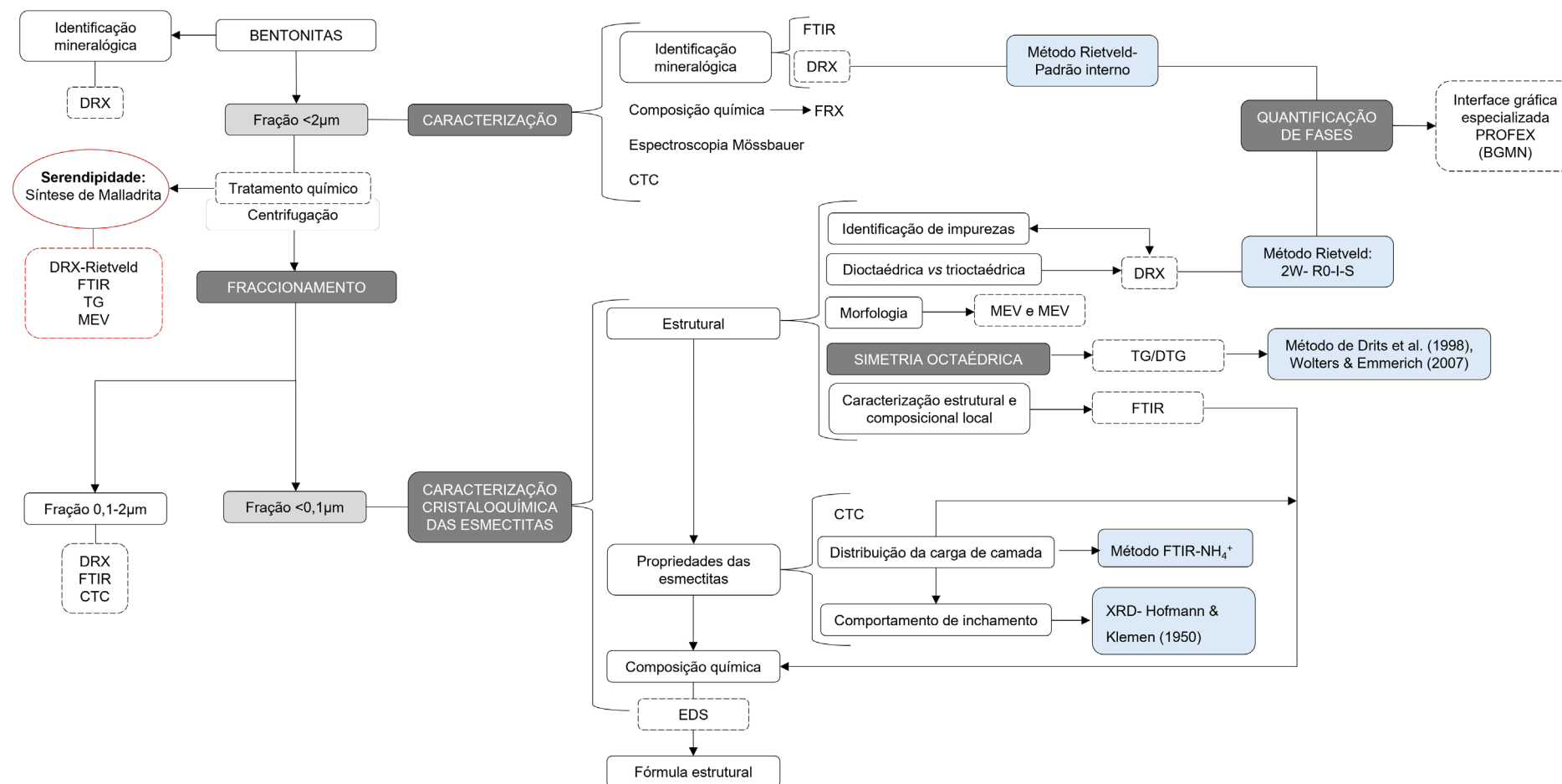


Figura 7- Esquema geral de desenvolvimento da tese.

4.1 MATERIAIS

Foram utilizadas quatro amostras de bentonitas brasileiras, classificadas de acordo com sua cor e local de origem: Formosa, Bofe, Chocolate e Verde Lodo (Tabela 4). A bentonita Formosa foi coletada pelo professor Rômulo Angélica (UFPA) no município de Formosa da Serra Negra, estado do Maranhão, às margens da Rodovia MA 006 (coordenadas 06°25'12'' S 46°10'52'' W) (Figura 9), em um corte de estrada onde o afloramento apresenta ~2 m de espessura. Perfurações realizadas na base do perfil revelaram que o material argiloso se estende até uma profundidade de ~5 m. Essa argila, de coloração avermelhada, ocorre no saprólito dos basaltos amigdaloidais intemperizados da Formação Mosquito (Triássico Superior – Jurássico Inferior), na bacia do Parnaíba (Paz *et al.* 2011, 2012) (Figura 8).

As outras três amostras (Bofe, Chocolate e Verde Lodo), adquiridas na forma *in natura*, são bentonitas comerciais extraídas da mina Bravo, localizada no município de Boa Vista, estado da Paraíba.

Tabela 4- Nome e especificações das amostras.

Amostra	Cor	Local de origem	Fornecedor
Bofe (B)	Bege	Boa Vista, Paraíba	Mina Bravo
Chocolate (Ch)	Marrom	Boa Vista, Paraíba	Mina Bravo
Verde Lodo (VI)	Verde	Boa Vista, Paraíba	Mina Bravo
Formosa (F)	Vermelho	Formosa da Serra Negra, Maranhão	S. Paz/UFPA



Figura 8- Amostra de mão do saprólito basáltico amigdaloidal da Formosa. Tanto a matriz vermelha quanto as amígdalas brancas são constituídas predominantemente por esmectita. Fonte: Paz (2010).

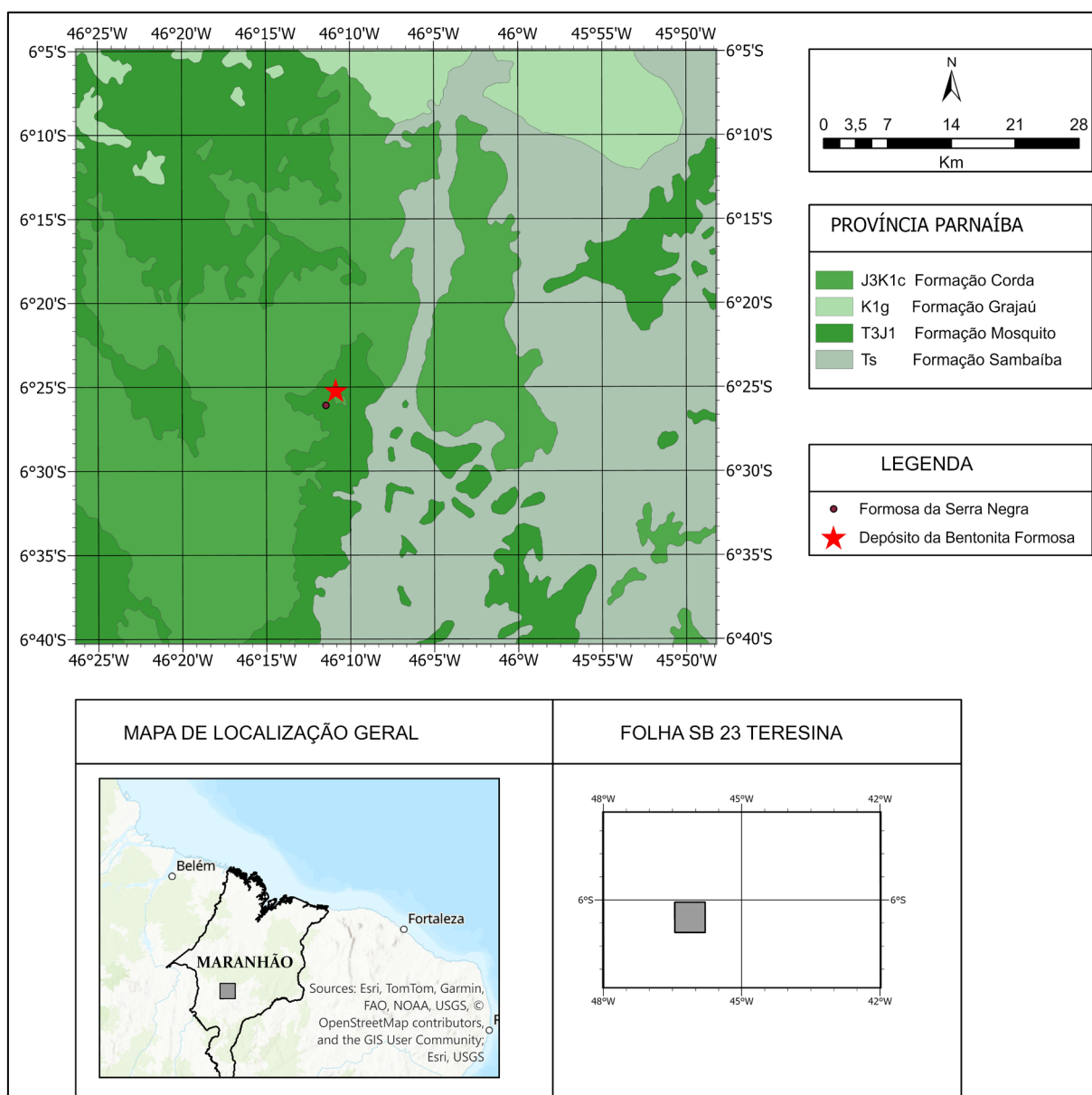


Figura 9- Localização da área onde foi coletada a bentonita Formosa.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Pré-tratamento das amostras brutas

As amostras foram britadas em britador de mandíbulas RETSCH, modelo BB2, moídas em moinho orbital H.G. HERZOG modelo HSM 100, e classificadas com uma granulometria abaixo de 0,15 mm por peneiramento manual (ASTM 100). O material retido na peneira foi novamente moído até que a totalidade da amostra passasse pela mesma.

Posteriormente, 500 g de cada amostra foram secas ao ar e homogeneizadas pelo método de pilha alongada com retomada das pontas. As amostras foram então quarteadas, separando duas partes para fracionamento e caracterização, e duas partes para arquivo.

Uma alíquota de material (fração total) foi pulverizada e analisada por difratometria de raios X de pó desorientado (DRX) para identificação mineralógica (Apêndice A). Posteriormente, foi realizada a separação granulométrica e um pré-tratamento químico das frações mais finas (<2, 2-0,1 e <0,1 μm) para a caracterização das esmectitas. A separação das frações mais finas foi controlada por DRX e FTIR.

4.2.2 Fracionamento e pré-tratamento químico

O procedimento de fracionamento envolveu a remoção de carbonatos, seguido por sedimentação por centrifugação e homoionização. Optou-se por não remover os óxidos de Fe pelo conhecido tratamento de Mehra & Jackson (1960) com ditionito, pois esse procedimento altera a carga de camada das esmectitas ao reduzir o Fe^{3+} para Fe^{2+} (Carrado *et al.* 2006, Lagaly 1994, Manceau *et al.* 2000, Stul & Van Leemput 1982, Tributh & Lagaly 1986a, 1986b). Os tratamentos químicos aplicados às amostras, bem como os procedimentos utilizados para a separação granulométrica são descritos a seguir:

4.2.3 Separação da fração <2 μm

A separação das frações <2 μm foi realizada seguindo o procedimento genérico de purificação/concentração de Chipera *et al.* (1993). Alíquotas de 50 g de material foram desagregadas manualmente e dispersas em 200 mL de água deionizada por imersão ultrassônica durante 30 min. A fração de areia (>63 μm) foi separada por peneiramento manual a úmido (ASTM 230). A suspensão passante foi centrifugada a 399 x g por 5 min em uma centrífuga Sigma 6-15 para separar a fração argila (<2 μm) da fração silte (63-2 μm). Posteriormente, a fração <2 μm foi seca em estufa a 60 °C e pulverizada manualmente em almofariz de ágata. Finalmente, o material foi homogeneizado e quarteado pelo procedimento da pilha alongada com retomada das pontas, separando-se duas partes para fracionamento, uma parte para caracterização e outra para arquivo.

4.2.4 Remoção de carbonatos

A dissolução dos carbonatos foi realizada seguindo um procedimento modificado de Tributh & Lagaly (1986a). Para isso, 6 g da fração $<2\ \mu\text{m}$ foram dispersas em 600 mL de água ultrapura (Milli-Q, $18,2\ \text{M}\Omega/\text{cm}$) e dispersadas em banho de ultrassom até obter uma dispersão homogênea. Em seguida, iniciou-se a remoção de carbonatos adicionando progressivamente 2 mL de uma solução de HCl $0,01\ \text{M}$ até atingir um pH de ~ 5 . O material foi deixado em repouso por 12 horas, verificando que o pH da solução se mantivesse constante, pois um aumento do pH indica a presença de fases carbonáticas. O material foi então lavado com NaCl $1\ \text{M}$, agitado mecanicamente e centrifugado a $15.008 \times g$ por 20 min e temperatura constante de $20\ ^\circ\text{C}$, utilizando uma centrífuga Beckman Coulter J-30I com um rotor JLA-16-250. Na ausência de evidência de dolomita em todas as amostras, a dissolução dos carbonatos foi realizada a frio.

Posteriormente, para diminuir o volume de água da suspensão, foi adicionada novamente uma solução de NaCl $1\ \text{M}$. Em seguida agitou-se mecanicamente por 12 horas com ciclos alternados de banho de ultrassom e centrifugação. O procedimento foi repetido 3 vezes, descartando o sobrenadante após cada centrifugação. Finalmente, o excesso de sal foi cuidadosamente eliminado por diálise (membrana Spectra/Por® 1, MWCO: 6-8 kD) em água destilada (Millipore, $11\ \text{M}\Omega/\text{cm}$) até uma reação negativa com AgNO_3 e condutividade elétrica $<5\ \mu\text{S}/\text{cm}$.

4.2.5 Separação das subfrações argila fina ($<0,1\ \mu\text{m}$), argila grossa ($0,1\text{-}2\ \mu\text{m}$) e homoionização

Posteriormente, as subfrações de argila fina $<0,1\ \mu\text{m}$ e argila grossa $0,1\text{-}2\ \mu\text{m}$ foram separadas a partir das frações $<2\ \mu\text{m}$ por centrifugação a $28.175 \times g$ por 15 min e temperatura constante de $20\ ^\circ\text{C}$, na centrífuga Beckman Coulter J-30I, desta vez utilizando um rotor de fluxo contínuo JS-24-38. O sobrenadante, correspondente à fração $<0,1\ \mu\text{m}$, foi recuperado utilizando um sistema de vácuo, enquanto o material sedimentado correspondeu à fração $0,1\text{-}2\ \mu\text{m}$. Os ciclos de centrifugação foram repetidos até que o sobrenadante se tornasse transparente.

As subfrações separadas $<0,1\ \mu\text{m}$ e $0,1\text{-}2\ \mu\text{m}$, junto com a fração $<2\ \mu\text{m}$, foram saturadas com Ca^{2+} utilizando uma solução de $\text{CaCl}_2\ 1\ \text{M}$, seguindo o mesmo procedimento

de saturação (3 repetições) e lavagem (diálise) descrito anteriormente. Por fim, as amostras foram secas a 60 °C e moídas manualmente em almofariz de ágata.

A centrifugação seguiu a lei de Stokes, com tempos calculados conforme descrito por Tributh e Lagaly (1986a, 1986b) pela equação:

$$t = \frac{9}{2} \cdot \frac{\eta}{\omega^2 r^2 (\rho - \rho_0)} \cdot \ln\left(\frac{x_f}{x_i}\right) \quad (5)$$

Onde:

η e ρ_0 são a viscosidade dinâmica e a densidade da água, respectivamente, ambas dependentes da temperatura;

ρ é a densidade da esmectita = 2,6 g/cm³;

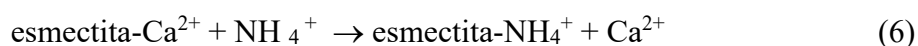
ω é a velocidade angular ($2\pi \cdot \text{RPM}/60$);

r é o raio das partículas;

e χ a distância de sedimentação das partículas (de χ_f = distância máxima até o eixo de rotação, até χ_i = distância mínima até o eixo de rotação).

4.2.6 Capacidade de troca catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica (CTC) foi determinada pela saturação das amostras com NH₄⁺ em pH ~7, segundo o procedimento modificado de Schollenberger & Simon (1945). O método consiste em deslocar os cátions Ca²⁺ trocáveis das esmectitas utilizando uma solução de CH₃COONH₄ e medir o Ca²⁺ liberado na solução (equação 6).



Para este procedimento, 150 mg de cada amostra saturada com Ca²⁺ foram suspensos em 15 mL de uma solução de CH₃COONH₄ 1M, agitados por rotação durante 2 dias e centrifugados para recuperar o sobrenadante (solução de troca). Esse processo foi repetido duas vezes para garantir a troca completa de Ca²⁺ por NH₄⁺.

A CTC foi calculada com base na concentração de Ca²⁺ no sobrenadante, medida por espectroscopia de absorção atômica (EAA) em um espectrômetro de chama, modelo Varian AA240FS. Para essa medição, prepararam-se soluções de 10 mL de cada amostra compostas

por 0,5 mL da solução de troca com 1 mL de SrCl_2 (50 g/L) e 8,5 mL de HNO_3 (2%). O SrCl_2 foi utilizado para evitar interferências espectrais durante a medição.

4.2.6.1 Preparação da curva de calibração

Para a calibração do espectrômetro, foram preparadas soluções padrão conforme o procedimento descrito a seguir:

Solução de estoque: Preparou-se 1 L de uma solução com concentração de 1000 mg/L de Ca, dissolvendo 2,55 g de CaCO_3 (pureza >98%) em 17,3 mL de HNO_3 diluído (proporção 1:4 ácido 65% de concentração: água). A solução foi aferida até 1 L com água milli-Q.

A partir da solução de estoque foi preparada uma solução diluída com concentração 100 mg/L de Ca. Em seguida, foram preparadas soluções padrão de 50 mL, conforme as proporções descritas na Tabela 5. Na Figura 10 observa-se a curva de calibração obtida.

Tabela 5- Proporções para a preparação da solução de estoque e das soluções padrão.

Solução padrão	SrCl_2 (50g/L) (mL)	HNO_3 (2%) (mL)	Solução diluída (100 mg/L)	Concentração da solução padrão (mg/L)
1	5	45	0	0,0
2	5	44,75	0,025	0,5
3	5	44,5	0,5	1,0
4	5	44	1	2,0
5	5	43	2,0	4,0
6	5	41	4,0	8
7	5	39	6,0	12
8	5	35	10	20

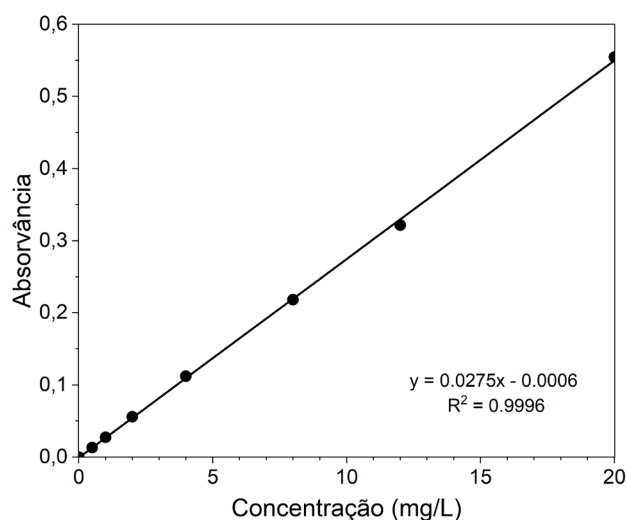


Figura 10- Curva de calibração para a determinação da CTC.

4.2.7 Determinação da localização da carga da camada pelo tratamento Hofmann-Klemen (1950)

A localização predominante da carga da camada (tetraédrica vs octaédrica) foi determinada pelo tratamento Hofmann-Klemen (H-K) (Hofmann & Klemen 1950). Para esse procedimento, 150 mg de cada fração <0,1 μm saturada com Ca^{2+} foram suspensos com 15 mL de uma solução de LiCl 1 M, agitados por rotação durante 24 horas e centrifugados para eliminar o sobrenadante. Este processo foi repetido três vezes para garantir a saturação completa com Li^+ . O excesso de sais foi removido por diálise em água destilada até uma reação negativa com AgNO_3 . Em seguida, o material foi seco a 60 °C e, após secagem, aquecido em mufla a 300 °C por 12 horas para fixar o Li^+ nas esmectitas (amostras H-K). Finalmente, o material foi pulverizado manualmente em gral de ágata. As amostras foram analisadas por DRX (lâmina orientada) e FTIR.

4.2.8 Quantificação da distribuição da carga da camada pelo método NH_4^+ -FTIR

A distribuição da carga da camada entre as folhas octaédricas e tetraédricas foi quantificada por FTIR (no modo transmitância) utilizando o método NH_4^+ -FTIR de Petit *et al.* (1998, 1999, 2006), com base na intensidade integrada da banda de deformação $\nu_4\text{NH}_4^+$ (1400-1440 cm^{-1}) antes e após o tratamento H-K (Hofmann & Klemen 1950).

Foram utilizadas as frações <0,1 μm saturadas com NH_4^+ preparadas para a análise CTC, bem como as amostras tratadas por H-K e, posteriormente, saturadas com NH_4^+ . As amostras foram dialisadas para eliminar o excesso de sal até obter uma reação negativa com o reagente de Nessler (Vogel & Svehla 1979).

Os espectros foram normalizados utilizando a banda de absorção principal de Si-O $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ como padrão interno (Petit *et al.* 1998) (Figura 5).

4.2.9 Difratometria de raios X (DRX)

A difratometria de raios X (DRX) foi utilizada para a identificação e quantificação mineralógica, bem como para a quantificação de camadas expansivas e/ou não expansivas das esmectitas. Os difratogramas de raios X foram obtidos a partir das seguintes preparações:

4.2.9.1 Amostras em pó desorientado

Para determinar a composição mineralógica nas frações <2 , $0,1-2$ e $<0,1$ μm (saturadas com Ca^{2+}), as amostras foram preparadas em pó desorientado no modo *back loading* (montagem por trás), utilizando um porta-amostras de 16 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. As análises foram realizadas em um difratômetro PANalytical Empyrean, operando a 40 kV e 35 mA, equipado com tubo de Co ($K\alpha_1 = 1,78901$ Å, foco fino longo de 1800 W), filtro $K\beta$ de Fe, detector de área PIXcel^{3D}-Medpix 3x1, modo de varredura linear 1D, com abertura de $3,35^\circ$ 2θ e 255 canais ativos. Os dados foram adquiridos com o software PANalytical X'Pert Data Collector 5.1a, e a identificação mineralógica foi realizada com o software PANalytical X'Pert HighScore Plus 3.0, utilizando o Banco de dados COD (Crystallography Open Database) (Gražulis *et al.* 2009). A abreviatura dos nomes dos minerais identificados seguiu as sugestões de Warr (2020).

As condições de análise para a composição mineralógica foram: fenda divergente de $\frac{1}{4}^\circ$ rad, fenda anti-espalhamento de $\frac{1}{2}^\circ$ rad, tamanho irradiado da amostra 10 mm e fenda anti-espalhamento do feixe difratado de 7,5 mm (PIXcel), com faixa de varredura de 4 a 52° 2θ , passo de $0,026^\circ$ 2θ e tempo de 30 s por passo.

Para a análise das reflexões d_{06-33} da esmectita, as frações $<0,1$ μm saturadas com Ca^{2+} foram preparadas em pó desorientado pelo método *front-loading* (montagem pela frente), e analisadas em um difratômetro Bruker AXS D8 ADVANCED operando a 40 kV e 40 mA e equipado com tubo de Cu ($K\alpha_1=1,54$ Å) e detector linear LynxEYE XE-T. As condições de análise foram: faixa de varredura de 55° a 65° 2θ , passo de $0,02^\circ$ 2θ , tempo de 1 s por passo no modo de varredura contínuo, fenda divergente automática, fendas Soller de $2,5^\circ$, tamanho da amostra irradiada de 10 mm e *beam knife* automático. Os dados foram adquiridos com o software Bruker 5.1a.

4.2.9.2 Lâminas orientadas

As lâminas orientadas foram preparadas dispersando ~ 20 mg de material em 2 mL de água destilada por ultrassom. Em seguida, 1 mL das suspensões foi pipetado em lâminas de vidro, secas ao ar por 24 horas à temperatura ambiente e, posteriormente, solvatadas com etilenoglicol (EG) por 24 horas em um dessecador a vácuo. Foram analisadas por este método

de preparação as subfrações 0,1-2 μm saturadas com Ca^{2+} e <0,1 μm saturadas com Ca^{2+} e Li^+ (tratamento H-K).

As lâminas orientadas das frações 0,1-2 μm foram analisadas no difratômetro PANalytical Empyrean, com fenda divergente de $1/8^\circ$ rad, fenda anti-espalhamento de $1/4^\circ$ rad, uma faixa de varredura de $3,8^\circ$ a $35^\circ 2\theta$, passo de $0,04^\circ 2\theta$ e tempo de 200 s por passo.

As medições das lâminas orientadas das frações <0,1 μm foram realizadas no difratômetro Bruker em uma faixa de varredura de 2° a $35^\circ 2\theta$, passo de $0,026^\circ 2\theta$ e tempo de 1 s por passo.

4.2.10 Quantificação mineralógica pelo método Rietveld

4.2.10.1 Pulverização do material

Para obter partículas <5 μm , garantindo estatísticas de cristalito confiáveis (Klug & Alexander 1974), as frações <2 μm foram suspensas em etanol em uma relação sólido/líquido de 4 g por 10 mL e, em seguida, moídas por 5 min em um moinho microionizador DRX-McCrone. As suspensões foram secas a 60°C em um forno ventilado, desagregadas em um almofariz de ágata e peneiradas (<50 μm) para dispersar os agregados restantes.

4.2.10.2 Preparação das misturas binárias

Nas frações <2 μm , foram quantificadas as fases cristalinas e amorfas pela adição de um padrão interno de zincita (Sigma-Aldrich, ReagentPlus®, pureza de 99,9% e tamanho de partícula <5 μm , Anexo A). Para isso, prepararam-se misturas binárias de $1,5 \pm 0,05$ g na proporção amostra: zincita, 80:20. Todas as misturas foram inicialmente homogeneizadas mecanicamente em agitador orbital, seguidas de homogeneização manual em almofariz de ágata.

Duas formas de preparação foram testadas: montagem por trás (*back loading*) e montagem pela frente (*front loading*). Na montagem pela frente, a superfície da amostra foi cuidadosamente alisada utilizando uma lâmina de estilete.

4.2.10.3 Condições instrumentais

As análises foram realizadas no difratômetro PANalytical Empyrean, utilizando as mesmas condições para as medidas em pó desorientado descritas na seção 4.2.9.1, mas desta vez com uma faixa de varredura de $3,8^\circ$ a $80^\circ 2\theta$. O tamanho do passo foi de $0,013^\circ 2\theta$, com tempo de 100 s por passo, no modo de varredura contínua e com movimentação circular da amostra a 2 rotações/s.

4.2.10.4 Software e modelos estruturais

O refinamento Rietveld foi realizado utilizando o programa BGMN (Bergmann *et al.* 1998) com a interface gráfica PROFEX v. 5.2.2 (Döbelin & Kleeberg 2015). Os modelos estruturais usados e o banco de dados de onde foram obtidos, estão referenciados na Tabela 6. A qualidade dos refinamentos foi avaliada visualmente e usando o índice χ^2 ($(R_{wp}/R_{exp})^2$) (Toby 2006).

Tabela 6- Modelos estruturais de partida e código no banco de dados.

Mineral	Código	Banco de dados
Adularia	10273	ICSD
Anatásio	04-007-0701	
Caulinita	04-010-4800	
Cristobalita	04-007-2134	
Esmectita	Ufer <i>et al.</i> (2004)	
Goethita	04-015-2898	BGMN
Hematita	04-003-2900	
Quartzo	04-012-0490	
R0 illita-esmectita	Ufer <i>et al.</i> (2012)	
Zincita	04-003-2106	

4.2.11 Modelagem de camadas expansivas e não expansivas por DRX após tratamento Hofmann-Klemen

A proporção de camadas expandidas e não expandidas após o tratamento Hofmann-Klemen (H-K) foi quantificada por meio da modelagem dos difratogramas de raios X das lâminas orientadas das frações $<0,1 \mu\text{m}$ (amostras H-K) solvatadas com EG, utilizando os algoritmos desenvolvidos por Drits e colaboradores (Sakharov & Drits 1973, Drits & Sakharov 1976, Drits *et al.* 1997, Sakharov *et al.* 1999). Durante o exercício de modelagem,

as posições atômicas das intercamadas saturadas com Li^+ contendo zero, uma ou duas camadas de moléculas de EG (ou seja, 0EG, 1EG e 2EG, respectivamente) foram tomadas de Sakharov *et al.* (1999). Os espaçamentos d dessas camadas foram $\sim 9,7$, $\sim 13,5$ e ~ 17 Å, respectivamente. O número de camadas N nos tamanhos de domínio de espalhamento coerente (*coherent scattering domain sizes*, CSDS) foi ajustado durante o procedimento de modelagem. Os difratogramas foram modelados na faixa de 4° a $12^\circ 2\theta$.

4.2.12 Espectroscopia infravermelha (FTIR)

As frações $<0,1$ μm saturadas com Ca^{2+} , NH_4^+ e Li^+ (tratamento H-K) foram analisadas por espectroscopia de infravermelho (FTIR), no modo de transmitância. Os espectros foram adquiridos utilizando um espectrômetro Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR, na região espectral de $4000\text{-}400$ cm^{-1} (região do infravermelho médio, MIR), com resolução de 4 cm^{-1} e 100 *scans*. O espectrômetro foi continuamente purgado com ar seco durante as medições. Os dados foram adquiridos e interpretados com o software OMNIC 9.4 (Thermo Scientific).

Para as medidas, pellets de KBr foram preparados misturando 1 mg de amostra com 150 mg de KBr e pressionando a $8\text{ ton}\cdot\text{cm}^{-2}$ por 5 min. Em seguida, os pellets foram secos durante a noite a 110°C e posteriormente analisados.

4.2.13 Espectrometria de Fluorescência de raios X (FRX)

A composição química das frações <2 μm , tanto saturadas com Ca^{2+} quanto não saturadas, foi determinada por FRX. As amostras foram fundidas com tetraborato de lítio ($\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_7$) na proporção de 1:6 g amostra/fundente. As pastilhas fundidas foram analisadas utilizando um espectrômetro de dispersão por comprimento de onda (WDS) modelo PANalytical Axios Minerals, equipado com tubo de raios X cerâmico e ânodo de ródio (Rh), operando com uma potência máxima de 2,4 kW. Os dados foram adquiridos com o software SuperQ Manager e analisados com o software semiquantitativo Omnic (Malvern PANalytical).

A perda ao fogo (PF) foi determinada em uma alíquota independente de 1 g de cada amostra, previamente seca a 105°C , e posteriormente calcinada a 1000°C por 1 hora.

4.2.14 Espectroscopia Mössbauer (EM)

A espectroscopia Mössbauer foi utilizada para identificar a presença de óxidos de Fe e obter informação detalhada sobre a valência do Fe (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) reportado pela análise FRX das frações $<2\ \mu\text{m}$ (não saturadas com Ca^{2+}). Os espectros foram coletados à temperatura ambiente (298 K) usando uma fonte de cobalto-57 (Co-57) em matriz de ródio (Rh). A análise foi realizada com um analisador multicanal de 1024 canais e um intervalo de velocidade de -11 a +11 mm/s. O espectrômetro operou em modo de aceleração constante, com sinais de referência triangulares. Todos os desvios isoméricos citados são referidos ao Fe metálico natural ($\alpha\text{-Fe}$) à temperatura ambiente.

4.2.15 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

A caracterização morfológica e composicional das partículas individuais de esmectita foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). Para essas análises, gotas das subfrações $<0,1\ \mu\text{m}$ saturadas com Ca^{2+} e previamente dispersas em água destilada por vórtex, foram depositadas em grades de cobre revestidas com carbono e colódio.

As observações foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão Jeol JEM 2010 STEM, operando com uma tensão de aceleração de 200 kV, com resolução ponto a ponto de 0,23 nm, equipado com filamento LaB_6 e uma câmera GATAN Ultrascan 1000XP (2K x 2K). Os dados foram adquiridos e interpretados no software DigitalMicrograph 2.32 (Gatan Inc).

A análise pontual por EDS foi realizada com o sistema analisador Bruker QUANTAX, acoplado ao microscópio e equipado com um detector Xflash e associado a um semi-STEM. As porcentagens atômicas foram calculadas seguindo o critério Cliff-Lorimer (Cliff & Lorimer 1975), utilizando o Si como fator de calibração k. Para evitar danos estruturais e perda dos elementos leves devido à radiação eletrônica, as análises foram realizadas a uma ampliação de $50.000\times$, com ponto fixo e tempo de aquisição de 30 s.

4.2.16 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de morfologia superficial por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e da composição química geral obtida por EDS, no modo de análise de área, foram realizadas utilizando um microscópio JEOL JSM-7900F, operado a 5 kV e distância de trabalho de 11 mm, equipado com um detector LED (Elétrons Secundários) e detector EDS Bruker XFlash 6-60. As subfrações $<0,1 \mu\text{m}$ saturadas com Ca^{2+} foram preparadas em forma de discos de 2 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, metalizadas com carbono em um revestidor Leica EM ACE200. O tamanho das regiões analisadas por EDS foi de $20 \times 20 \mu\text{m}$. Os dados EDS, tanto do MET quanto do MEV, foram adquiridos e processados utilizando o software Bruker ESPRIT 2.1.

4.2.17 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica foi realizada em $\sim 20 \text{ mg}$ de cada amostra (frações $<0,1 \mu\text{m}$ e $<2 \mu\text{m}$ saturadas com Ca^{2+}) usando um analisador térmico Netzsch STA 449 F3 Jupiter equipado com um forno cilíndrico vertical de platina e sensores S (Pt com 10% Rh) e E (Chromel-constantan). Um cadinho de platina foi usado como referência, e o aquecimento foi realizado sob fluxo de N_2 a 50 mL/min . O programa de aquecimento consistiu em: etapa isotérmica a 40°C durante 10 min; seguida de aquecimento até 200°C a uma taxa de 5°C/min ; seguido de isotérmico a 200°C por 60 min para remover o H_2O molecular; e, por fim, aquecimento até 900°C a 5°C/min . A aquisição de dados foi realizada com o software Proteus da NETZSCH.

A distribuição de cátions octaédricos nas vacâncias *cis* (*cv*) e *trans* (*tv*) foi determinada a partir das curvas termogravimétricas derivadas (DTG) na faixa de 300 a 900°C segundo a metodologia de Wang *et al.* (2020). As curvas DTG foram decompostas e ajustadas usando o software OriginPro 2024 (OriginLab Corporation) até se obter um coeficiente de determinação $R^2 > 0,99$. A linha de base foi determinada definindo a segunda derivada como zero, seguida de suavização usando o método quadrático Savitzky-Golay. Os picos foram ajustados com uma função gaussiana.

Segundo Drits *et al.* (1998), Wolters & Emmerich (2007) e Emmerich *et al.* (2009), adotou-se o limite de temperatura de 600°C para distinção entre *cv* e *tv*. Desta forma, a área relativa de todos os picos acima de 600°C foi atribuída a *cv*, enquanto a área relativa de picos

abaixo de 600 °C correspondeu a *tv*. As amostras foram classificadas de acordo com Wolters & Emmerich (2007) (Tabela 7).

Tabela 7- Classificação de esmectitas dioctaédricas de acordo com a quantidade de vacância *cv* e *tv*.

Classificação	tv	tv/cv	cv/tv	cv
% área dos picos de desidroxilação abaixo de 600 °C	100-76	75-51	50-26	25-0

Fonte: Wolters & Emmerich (2007).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados da caracterização cristaloquímica de quatro esmectitas nas bentonitas brasileiras. A organização do capítulo segue a lógica metodológica adotada no trabalho: partindo da análise tradicional das amostras até uma investigação detalhada das subfrações purificadas, com o objetivo de compreender em profundidade a cristaloquímica das esmectitas.

Inicialmente, apresenta-se a caracterização das frações $<2\ \mu\text{m}$, utilizadas como material de partida (seção 5.1). Em seguida, são discutidos os resultados do fracionamento granulométrico e da caracterização geral das subfrações $0,1\text{-}2\ \mu\text{m}$ e $<0,1\ \mu\text{m}$ (seção 5.2), visando concentrar exclusivamente as esmectitas e minimizar a interferência de impurezas.

Na seção 5.3, apresenta-se a quantificação mineralógica das frações $<2\ \mu\text{m}$ e $<0,1\ \mu\text{m}$. Posteriormente, é apresentada na seção 5.4 a caracterização cristaloquímica detalhada das esmectitas presentes nas subfrações $<0,1\ \mu\text{m}$, com ênfase na distribuição de cargas e no comportamento de inchamento. Essa caracterização é complementada pela determinação da simetria octaédrica (*cis/trans*), apresentada na seção 5.5.

Adicionalmente, no Apêndice F apresentam-se os resultados obtidos a partir de uma descoberta serendipítica, alcançada durante os experimentos voltados à separação das fases acessórias. Esses resultados foram dispostos no artigo “*Synthesis and Characterization of Malladrite from Zeolitized Brazilian Bentonite*” submetido ao *Journal of Crystal Growth*.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES <2 μm

Nesta seção, é apresentada a caracterização das frações <2 μm das quatro bentonitas estudadas, incluindo a composição mineralógica e química, além da espectroscopia Mössbauer. Embora essa fração seja rica em esmectita, a presença de impurezas limitou a análise cristaloquímica e o cálculo preciso das fórmulas estruturais, aspectos que são discutidos na seção 5.4.

5.1.1 Identificação mineralógica por Difratometria de raios X (DRX)

A Figura 11 apresenta os difratogramas das frações <2 μm das quatro amostras. Em todas elas, o mineral dominante é a esmectita, com a reflexão basal característica em $\sim 15 \text{ \AA}$. Minerais identificados em menor proporção incluem caulinita (reflexões 7,2 e 3,6 $\text{\AA}$), presente em todas as amostras exceto em Chocolate, e com picos particularmente intensos em Verde Lodo, o que sugere uma quantidade significativa dessa fase.

Quartzo (4,3 e 3,3 $\text{\AA}$) foi identificado em todas as amostras, exceto em Formosa. O anatásio (3,5 $\text{\AA}$) também foi detectado em todas as amostras com um pico de baixa intensidade. Cristobalita (4,1 $\text{\AA}$ e 2,5 $\text{\AA}$) foi identificada em Bofe, enquanto traços de illita/mica (10 $\text{\AA}$) foram observados em Verde Lodo e Formosa. Picos de baixa intensidade atribuídos a feldspato potássico (4,2 e 3,2 $\text{\AA}$) foram observados em Formosa e Verde Lodo.

Entre os óxidos de ferro, foi identificada hematita (2,7 e 2,5 $\text{\AA}$) em Formosa e goethita (4,2 $\text{\AA}$) em Chocolate. Os resultados obtidos estão em linha com estudos anteriores, como os de Amorim (2004), Aranha *et al.* (2007), Paz (2010), Paz *et al.* (2012) e Silva (2011).

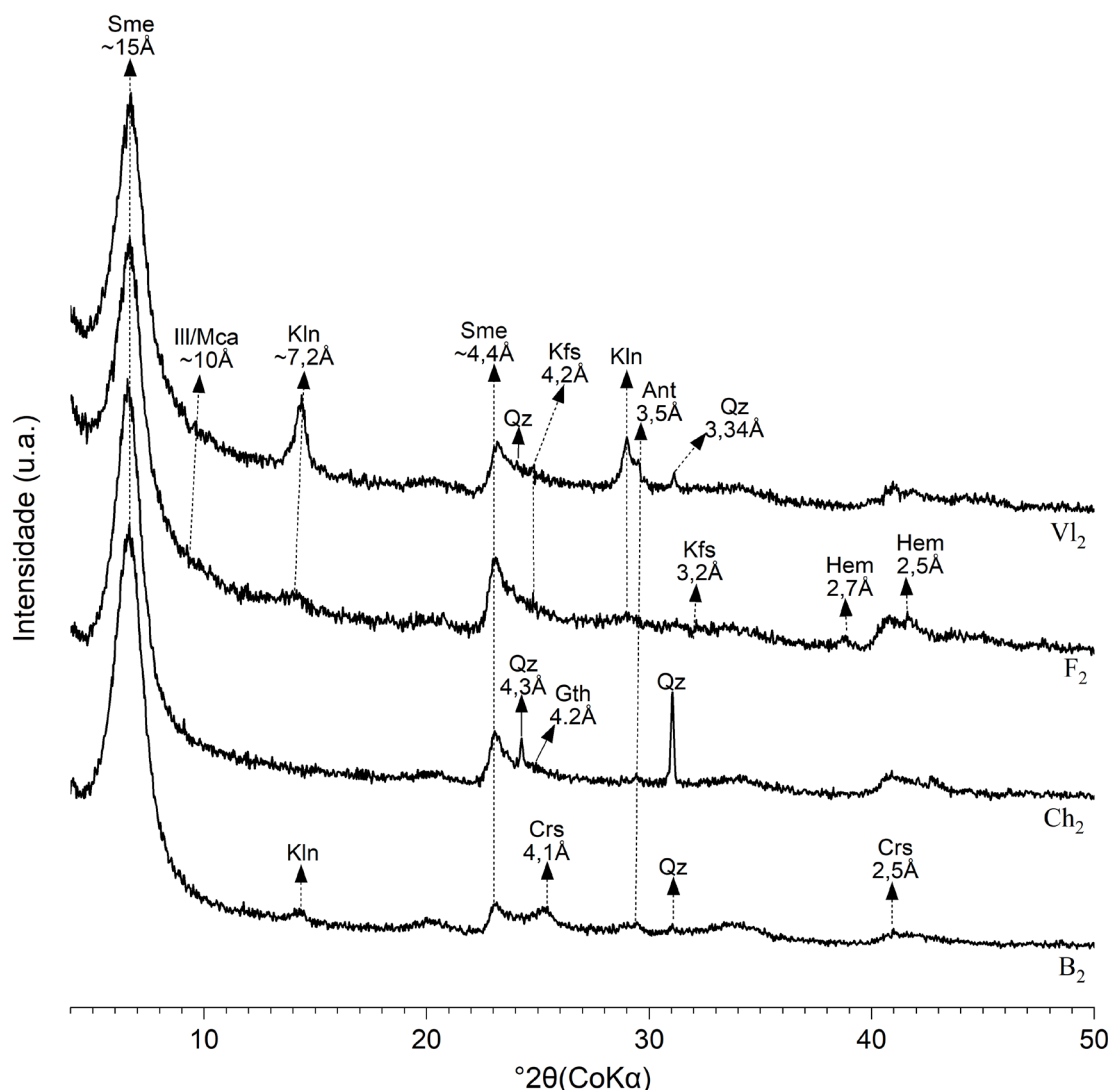


Figura 11- Difratomogramas de raios X das frações <2 μm . Sme: esmectita, Kln: caulinita, Ant: anatásio, Qz: quartzo, Gth: goethita, Hem: hematita, Crs: cristobalita, Ill/Mca: illita/mica, Kfs: feldspato potássico.

5.1.2 Análise química por fluorescência de raios X (FRX)

A composição química das amostras determinada antes e depois da homoionização com Ca^{2+} é apresentada na Tabela 8. O SiO_2 e Al_2O_3 são os principais componentes em todas as amostras, refletindo a predominância da esmectita. A razão Si/Al varia entre as amostras devido à presença de impurezas minerais: Formosa e Verde Lodo apresentaram a razão Si/Al mais baixa, relacionada à significativa presença de caulinita; em contraste, Chocolate e Bofe possuem uma razão Si/Al mais elevada, associada ao alto teor de esmectita e à significativa presença de fases de SiO_2 , como quartzo e cristobalita.

Ao comparar as amostras naturais com as homoionizadas, observa-se uma variação em todos os óxidos. Como previsto, o teor de CaO aumentou em todas as amostras

homoionizadas, enquanto o MgO diminuiu consideravelmente (Figura 12). A ausência de Na₂O após a homoionização confirma a eficiência do processo, indicando que o Na presente nas amostras naturais estava exclusivamente no espaço interlamelar e foi completamente substituído por Ca²⁺.

Tabela 8- Composição química das frações <2 µm (%).

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	TiO ₂	CaO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	PF*	ΣFRX	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
B	53,67	19,04	7,46	2,44	0,41	0,93	0,37	--	0,82	0,09	14,15	99,4	2,82
B _{Ca}	58,30	18,70	7,10	1,60	0,19	0,95	2,10	--	--	--	11,02	99,96	3,12
Ch	50,90	17,50	7,92	3,47	0,40	0,87	0,97	0,00	0,61	0,00	14,7	99,04	2,91
Ch _{Ca}	53,20	18,00	9,10	2,70	0,36	0,9	2,60	--	--	--	13,03	99,89	2,96
F	52,38	21,52	7,57	4,52	0,81	0,34	0,31	--	--	--	12,14	99,59	2,43
F _{Ca}	52,2	21,9	8,00	3,10	0,86	0,38	2,40	--	--	--	11,21	100,05	2,38
VI	48,70	23,10	9,04	2,40	0,96	1,26	0,47	0,07	0,47	0,10	12,80	99,37	2,11
VI _{Ca}	49,30	24,90	9,30	1,60	0,70	1,20	1,80	--	--	--	11,30	100,1	1,98

PF: Perda ao fogo, --: Não detectado. Ca: amostras homoionizadas com Ca²⁺.

A redução de MgO após a homoionização, especialmente significativa na amostra Formosa, sugere que o Mg²⁺ era o cátion predominante no espaço intercamada antes do tratamento químico, corroborando os estudos de Carmo *et al.* (2021), Paz *et al.* (2011, 2012) e Rodrigues *et al.* (2021). O MgO residual em todas as amostras após a homoionização é atribuído exclusivamente ao Mg estrutural na folha octaédrica da esmectita.

O teor mais elevado de K₂O nas amostras Formosa e Verde Lodo é atribuído à presença de feldspatos potássicos, e no caso de Verde Lodo, também à contribuição da illita. Após a homoionização, o K₂O residual corresponde ao K⁺ ainda presente no espaço intercamada. Em Chocolate, o teor de K₂O permaneceu praticamente constante, o que sugere uma presença negligenciável de K⁺ intercamada, sendo associado principalmente à illita, conforme observado nas lâminas orientadas da sub-fração 0,1-2 µm (Figura 16, seção 5.2.2).

O TiO₂ detectado em baixas concentrações é similar antes e após a homoionização e corresponde ao anatásio, identificado por DRX, embora a possível existência de TiO₂ amorfo não possa ser descartada (Bain 1976). P₂O₅ e MnO, presentes apenas nas amostras naturais, correspondem a impurezas que não foram detectadas após a homoionização.

O elevado teor de Fe₂O₃, característico das bentonitas brasileiras, está associado principalmente à esmectita, hematita e/ou à goethita, identificadas por DRX, além de uma

fase amorfa observada na análise MET (Figura 32, seção 5.4.3.2). Na literatura (p. ex., Aranha 2007, Silva 2011, Souza-Santos 1968), o teor de ferro foi atribuído também à illita/mica nas amostras Bofe, Chocolate e Verde Lodo. No entanto, a presença dessa fase, aqui identificada apenas em traços, não corrobora tal atribuição.

Em todas as amostras, o Fe localiza-se na folha octaédrica da esmectita, substituindo parcialmente o Al^{3+} , conforme evidenciado pelas análises de MET-EDS e FTIR (seções 5.4.2 e 5.4.3.2). Para distinguir entre Fe^{2+} e Fe^{3+} na estrutura da esmectita e o Fe presente em outras fases minerais, foi empregada a espectroscopia Mössbauer, detalhada na seguinte seção.

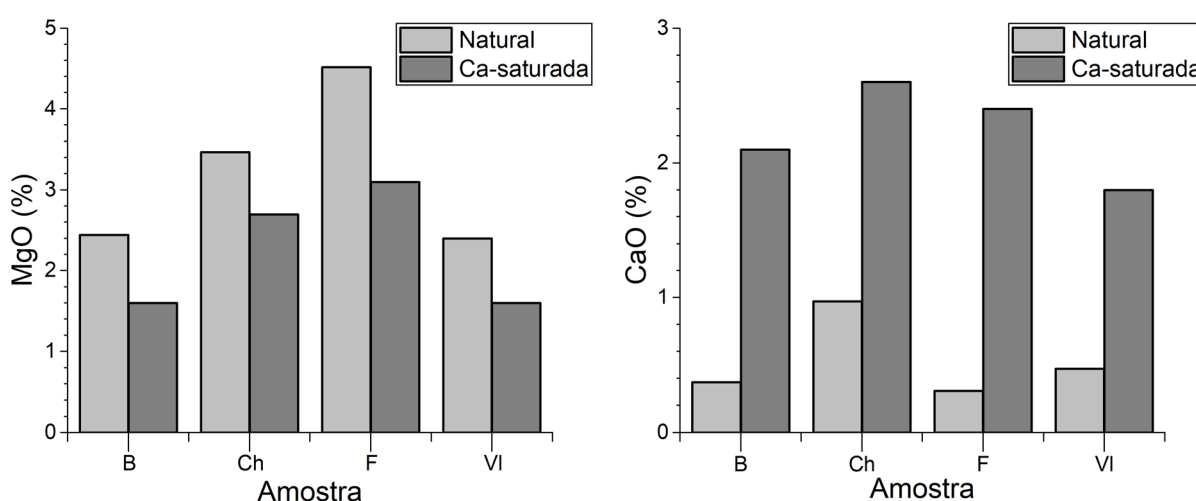


Figura 12- Conteúdo de MgO e CaO (%) das frações <2 μm sem homoionizar (naturais) e homoiônizadas com Ca^{2+} .

5.1.3 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer ajustados por mínimos quadrados e os parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes são apresentados na Tabela 9 e na Figura 13.

Tabela 9- Parâmetros hiperfinos Mössbauer determinados a 298 K nas frações <2 μm .

Amostra	duplete DE			duplete DA			Sexteto $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$			
	Δ	δ	AR	Δ	δ	AR	Δ	2ϵ	B_{hf}	AR
	(mm/s)	(mm/s)	(%)	(mm/s)	(mm/s)	(%)	(mm/s)	(mm/s)	(T)	(%)
B	0,37	0,36	68,4	0,84	0,36	31,6				
Ch	0,39	0,36	52,9	0,94	0,35	14,6	-0,20	0,35	34,0	32,6
F	0,40	0,36	65,7	1,06	0,38	14,0	-0,22	0,37	51,2	20,3
VI	0,37	0,35	67,2	0,85	0,36	32,8				

Δ : desdobramento quadrupolar em dupletos; 2ϵ : desdobramento quadrupolar em sextetos;
 δ : desvio isomérico; AR: área subspectral relativa; B_{hf} : campo magnético hiperfino.

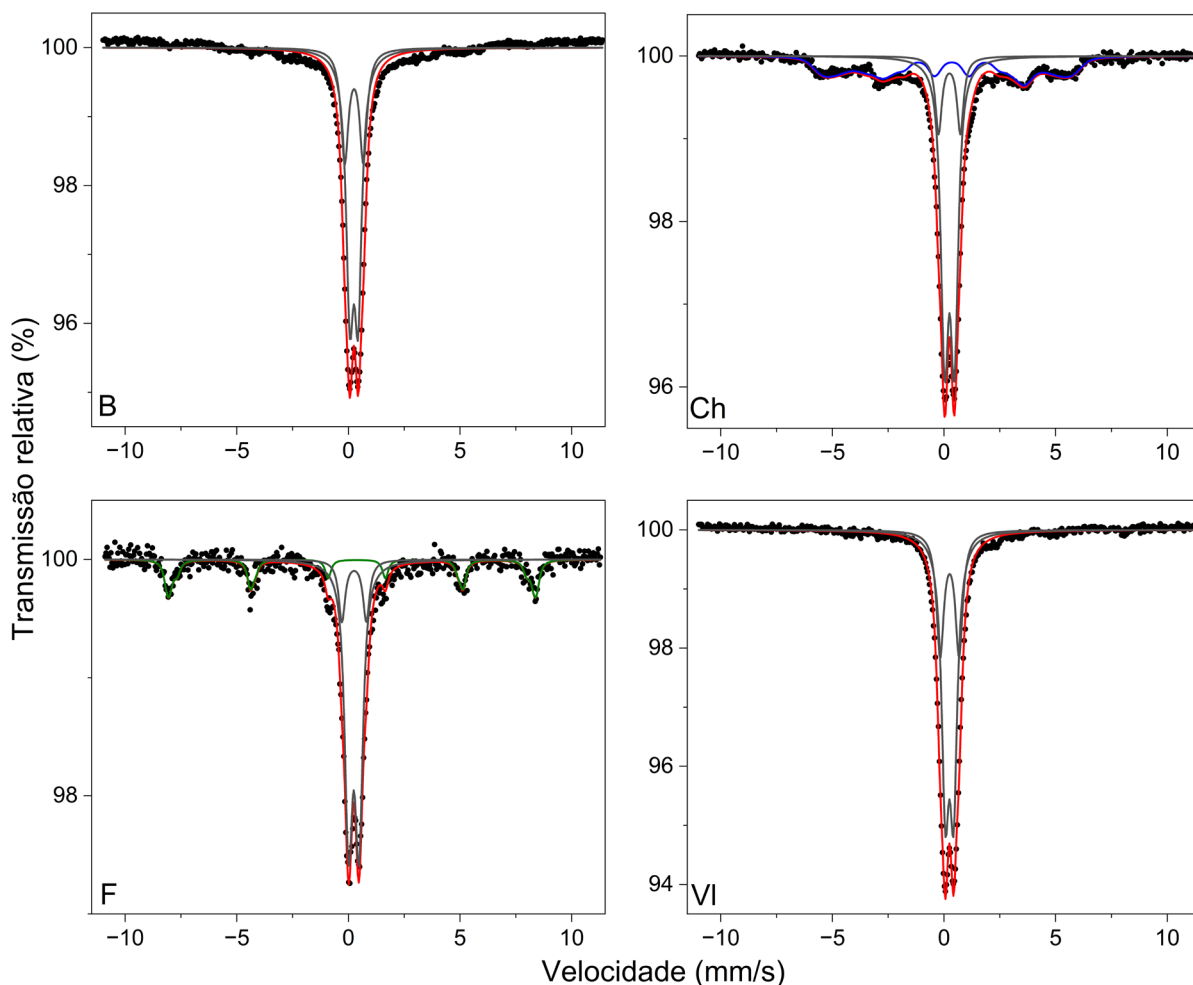


Figura 13- Espectros Mössbauer à temperatura ambiente (295 K). Linha preta: medida, linha vermelha: ajuste, linha cinza: esmectita, linha verde: hematita, linha azul: goethita.

Os espectros de todas as amostras foram ajustados com dois dupletos paramagnéticos sobrepostos, modelados usando funções de Lorentz e tentativamente atribuídos ao Fe^{3+} em coordenação octaédrica na esmectita. Em todas as amostras, ambos os dupletos apresentam deslocamentos isoméricos semelhantes ($\delta = 0,35 - 0,38 \text{ mm/s}$), mas diferem nos valores de desdobramento quadrupolar. Os dupletos com menor desdobramento quadrupolar ($\Delta = 0,37 - 0,40 \text{ mm/s}$), denominados DE (duplete estreito), são dominantes nas quatro amostras, com área relativa $>53\%$. Já os dupletos com maior desdobramento quadrupolar ($\Delta = 0,84 - 1,06 \text{ mm/s}$), denominados DA (duplete amplo), apresentam menor área relativa $<33\%$. Esses valores são consistentes com os reportados para montmorillonitas na literatura (p. ex., Cardile 1987, Cardile & Johnston 1986, Helsen & Goodman 1983, Johnston & Cardile 1987, Rozenson & Heller-Kallai 1977).

A interpretação desses dupletos tem sido objeto de intensos debates desde a década de 1970. Inicialmente, o duplete DE foi atribuído aos cátions Fe^{3+} nos sítios octaédricos *cis*, enquanto o duplete DA foi associado aos sítios *trans* (Besson *et al.* 1983, Coey 1980, Goodman 1978, Heller-Kallai & Rozenson 1981). Na Figura 14 é apresentado o diagrama de Coey (1980) baseado nessa atribuição. Segundo o diagrama, nas quatro amostras aqui estudadas, o Fe^{3+} está predominantemente na posição *cis*, devido à maior área relativa do duplete DE.

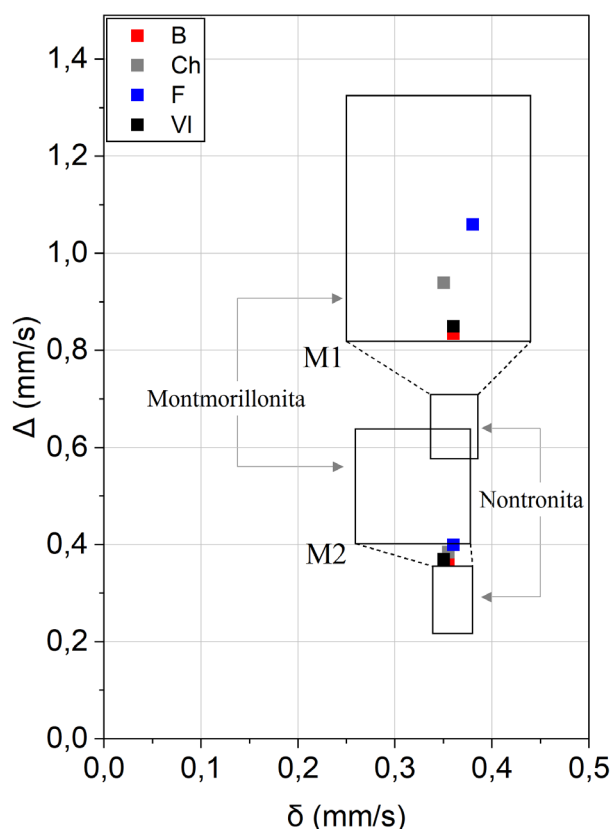


Figura 14- Diagrama proposto por Coey (1980) do desvio isomérico (δ) vs desdobramento quadrupolar (Δ). M1: Fe^{3+} em posição octaédrica *trans*; M2: Fe^{3+} em posição octaédrica *cis*.

No entanto, estudos posteriores questionaram essa interpretação, demonstrando que, em esmectitas ferruginosas (ou seja, nontronitas), o Fe^{3+} está exclusivamente localizado nos sítios *cis* (p. ex., Cardile & Johnston 1986, Drits *et al.* 2006, Johnston & Cardile 1985, 1987, Manceau *et al.* 2000, Petit *et al.* 1992, Wolters *et al.* 2009). Outros autores sugeriram que as diferenças no desdobramento quadrupolar dos dupletos estão relacionadas a distorções octaédricas induzidas pelo entorno estrutural e químico local, em vez das posições *cis* e *trans* (p. ex., Cashion *et al.* 2008, Dainyak *et al.* 1992, Dainyak & Drits 1987, Rozalén 2004). Neste trabalho, adotou-se essa última interpretação.

O elevado desdobramento quadrupolar (Δ) dos dupletos DA das amostras aqui estudadas indica um ambiente octaédrico mais distorcido em relação aos dupletos DE (Dainyak *et al.* 1992, Maddock 1985). Essa distorção é atribuída às substituições octaédricas de Fe^{3+} e Mg por Al, uma vez que os raios iônicos do Fe^{3+} (0,64 Å) e do Mg (0,66 Å) são maiores que o do Al (0,51 Å) (Cashion *et al.* 2008, Rozalén 2004).

As fórmulas estruturais das esmectitas estimadas por MET-EDS e a análise FTIR das subfrações finas <0,1 µm (seções 5.4.2 e 5.4.5.1) permitiram refinar essa relação, indicando que uma maior substituição de Mg resulta em um maior desdobramento quadrupolar (Δ). Isso explica o desdobramento quadrupolar mais elevado da Formosa ($\Delta = 1,06$ mm/s), que apresenta o maior teor de Mg octaédrico das quatro amostras, conforme evidenciado pela banda FTIR em 834 cm^{-1} (Figura 28, seção 5.4.2).

Essas observações são consistentes com Cashion *et al.* (2008), que reportaram que a maior distorção no desdobramento quadrupolar do duplete DA é induzida pelos cátions vizinhos Mg ao redor do Fe^{3+} , devido à diferença de carga do Mg. Essa diferença provoca uma redistribuição da carga nos vizinhos próximos, gerando um maior gradiente de campo elétrico no sítio do Fe^{3+} , efeito provavelmente favorecido nas posições *cis*, onde os OH adjacentes induzem um maior desdobramento quadrupolar. Portanto, esses autores atribuíram o Fe^{3+} do duplete DA à posição *cis* (M2). Já para o duplete DE, sua estreita distribuição foi associada à ausência de vizinhos Mg ao redor do Fe^{3+} .

Contudo, como apontado acima, o debate sobre a compreensão da natureza dos dupletos continua. Devido à grande incerteza na distinção entre os sítios *cis* e *trans*, além da presença de impurezas nas amostras, nesta seção não foi feita tal atribuição.

Nenhum duplete de Fe^{2+} ou Fe^{3+} em coordenação tetraédrica foi detectado, consistente com Decarreau & Petit (2014), que demonstraram que, em esmectitas dioctaédricas, o Al substitui preferencialmente o Si na camada tetraédrica, em vez do Fe. Esse resultado também é consistente com Gates *et al.* (2002) e Gaudin *et al.* (2004a), que só observaram Fe em coordenação tetraédrica em esmectitas com teor de $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 33\%$.

Quanto às interações magnéticas hiperfinas, os espectros de Formosa e Chocolate revelaram sextetos atribuídos, respectivamente, à hematita (~51,1 T) com caráter ferromagnético fraco, e à goethita (~34 T, $2\epsilon = -0,2$ mm/s), com caráter antiferromagnético (Dyar *et al.* 2008, Murad 2010, Murad & Wagner 1998). O desdobramento quadrupolar da

hematita ($2\varepsilon = -0,22$ mm/s) sugere baixa cristalinidade, característica típica dos óxidos de ferro associados aos argilominerais (Murad & Wagner, 1998). De acordo com a literatura, a presença desses sextetos indica partículas >8 nm para a hematita e >15 nm para a goethita. Partículas menores exibem superparamagnetismo, que faz com que a ordem magnética desapareça (Janot *et al.* 1973, Murad 2013).

Os resultados obtidos demonstraram a eficácia da espectroscopia Mössbauer na identificação de fases ricas em ferro. Entretanto, sua capacidade para estudar argilominerais é limitada, devido à ausência de características espectroscópicas específicas para cada tipo (Dyar & Schaefer 2008, Murad 2008). Essa limitação se evidencia na não detecção da caulinita nos espectros, embora ela tenha sido detectada por DRX em todas as amostras, exceto na Chocolate. Portanto, não foi possível atribuir o Fe^{3+} exclusivamente às esmectitas, apesar da substituição octaédrica significativa observada pela análise FTIR das frações finas $<0,1$ μm (banda 873 cm^{-1} , Figura 28, seção 5.4.2). Além disso, para obter mais detalhes sobre os estados magnéticos das impurezas ricas em Fe (isto é, descartar efeitos de relaxação superparamagnética), ou sobre as interações magnéticas hiperfinas das esmectitas devido as relaxações paramagnéticas, seriam necessárias condições de medição específicas, diferentes das aqui utilizadas, tais como temperaturas baixas (~ 4 K) e velocidades de 15-20 mm/s.

Apesar das limitações mencionadas, os resultados obtidos indicaram a presença exclusiva de Fe^{3+} em coordenação octaédrica, bem como a presença de impurezas minerais ricas em ferro.

5.2 FRACIONAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS SUBFRAÇÕES 0,1-2 μm E <0,1 μm

Nesta seção, apresentam-se os resultados do fracionamento da fração <2 μm em subfrações 0,1-2 μm e <0,1 μm , visando concentrar exclusivamente as esmectitas e minimizar a interferência de impurezas. São discutidos os resultados da caracterização dessas subfrações por DRX, FTIR e CTC.

5.2.1 Análise de fracionamento por peso

A distribuição de massa relativa das subfrações 0,1-2 μm e <0,1 μm separadas a partir da fração <2 μm é mostrada na Tabela 10. Os resultados indicam que todas as amostras são predominantemente constituídas pela subfração fina <0,1 μm , que representou >64% em peso. Em média, houve perdas do ~9% do material, derivadas de perdas operacionais acumuladas ao longo das diferentes etapas do processo de fracionamento, como durante a centrifugação e manuseio do material (p. ex., no transporte e na troca de recipientes). Adicionalmente, embora não tenham sido identificados carbonatos no material de partida (frações <2 μm), não se pode descartar que sua eventual dissolução tenha contribuído para a perda total de massa.

Tabela 10- Distribuição de massa após fracionamento de tamanho da fração <2 μm (% em peso).

Fração	Amostra			
	Bofe	Chocolate	Formosa	Verde Lodo
< 0,1 μm	79	74	65	64
0,1-2 μm	15	14	23	30
Perdas de material	6	12	12	6

5.2.2 Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X em pó desorientado revelaram que o procedimento de fracionamento levou a um enriquecimento de minerais acessórios, como caulinita (~7,2 Å, 14,3° 2 θ), feldspato potássico (3,31 Å, 31,3° 2 θ), anatásio (3,5 Å, 29,5° 2 θ), quartzo (3,34 Å, 31° 2 θ), cristobalita (4,1 Å, 25,3° 2 θ) e óxidos de ferro hematita (2,7 Å, 38,6° 2 θ) e goethita

(4,2 Å, 24,6° 2θ) na subfração mais grosseira 0,1-2 μm (Figura 15). Notavelmente, as amostras Formosa e Verde Lodo apresentaram um alto teor de esmectita nessa subfração, o que explica a menor recuperação da subfração fina <0,1 μm, em comparação às amostras Bofe e Chocolate (Tabela 10).

As subfrações <0,1 μm consistem predominantemente em esmectita, identificada pela reflexão principal d_{001} em ~15 Å em todas as amostras. As formas das bandas de difração 02;11 em ~4,5 Å (~23° 2θ) e 20;13 em ~2,5 Å (~41° 2θ) também atribuídas à esmectita, são características de sua típica desordem turbostrática. Dentre as amostras, uma concentração exclusiva de esmectita nesta fração foi obtida apenas em Chocolate. Nas outras três amostras, ainda foram detectadas baixas quantidades de caulinita (~7,2 Å), cristobalita (~4,1 Å) e anatásio (~3,5 Å).

Na subfração <0,1 μm da Formosa, não foi observado o alargamento do pico d_{001} em 15,5 Å da esmectita, o que indica que o número de camadas empilhadas é semelhante ao da subfração 0,1-2 μm. Adicionalmente, observa-se que a caulinita presente na subfração fina de Formosa apresenta picos mais largos em comparação com a da subfração 0,1-2 μm, o que sugere que sua cristalinidade diminui conforme diminui a fração. A análise detalhada das lâminas orientadas das subfrações <0,1 μm é mostrada na seção 5.4.1.

Nas lâminas orientadas – secas ao ar e solvatadas com EG – das subfrações 0,1-2 μm (Figura 16), foram identificadas fases que não haviam sido detectadas nem nas montagens em pó, nem nas frações <2 μm, como caulinita, feldspato potássico e illita/mica em Chocolate, enquanto em Bofe foi detectada a illita/mica.

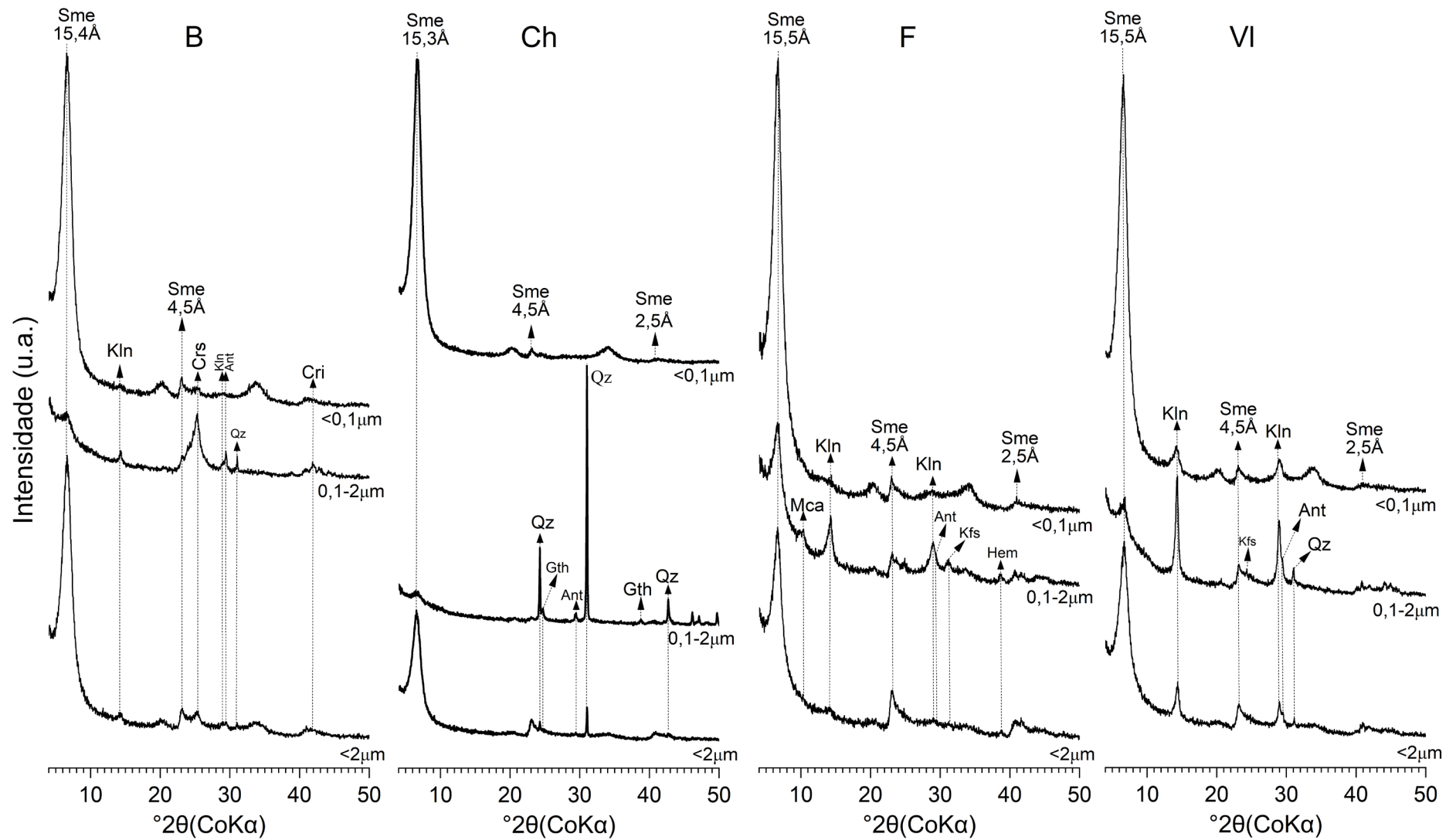


Figura 15- Difractogramas de raios X do fracionamento a partir das frações $<2\mu\text{m}$ saturadas com Ca^{2+} . Sme: esmeralda, Kln: caulinita, Ant: anatásio, Qz: quartzo, Gth: goethita, Hem: hematita, Cri: cristobalita, Mca: mica, Kfs: feldspato potássico.

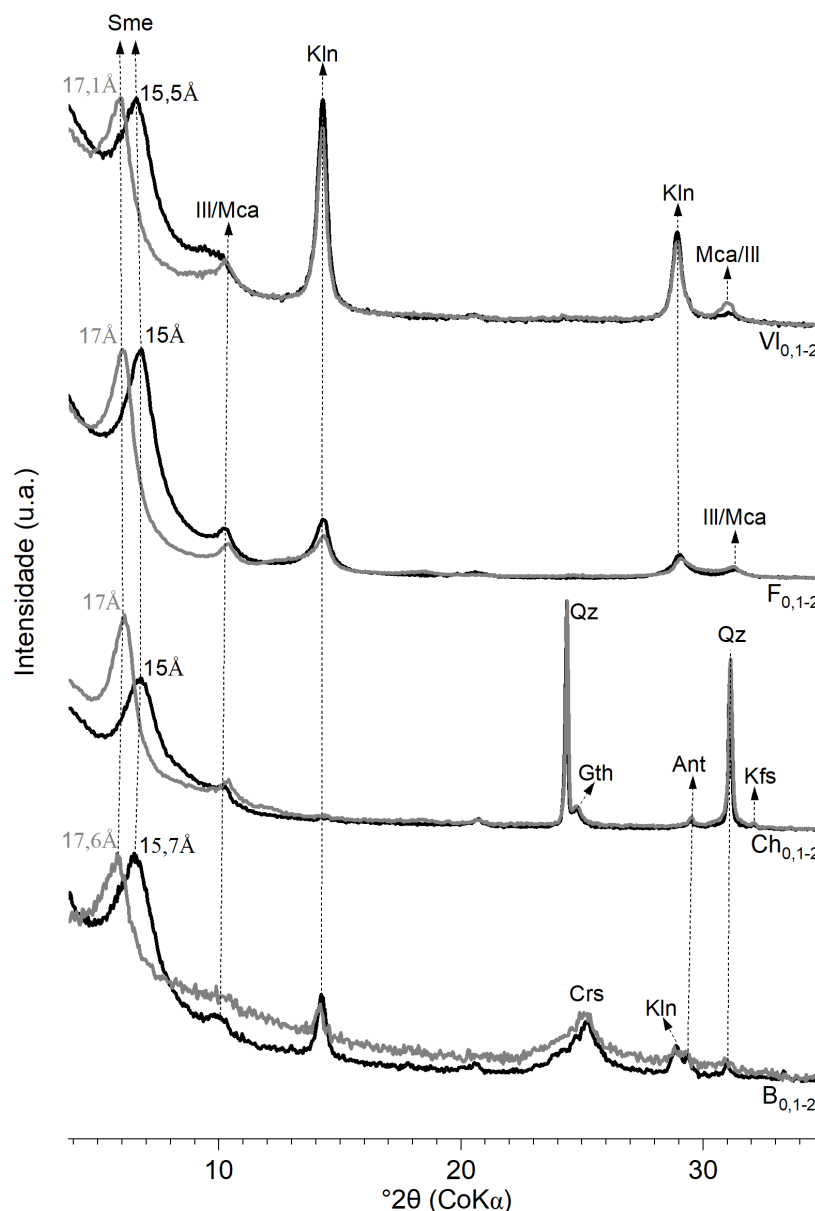


Figura 16- Difratomogramas de raios X das preparações orientadas das subfrações 0,1-2 μm . Difratomogramas pretos: amostras secas ao ar; e difratogramas cinza: amostras solvatadas com etilenoglicol (EG). Sme: esmectita, Kln: caulinita, Ant: anatásio, Qz: quartzo, Goet: goethita, Hem: hematita, Cri: cristobalita, Ill/Mca: illita/mica, Kfs: feldspato potássico.

5.2.3 Espectroscopia infravermelha (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho médio (MIR) estão apresentados na Figura 17. Conforme observado na análise de DRX (seção 5.2.2), houve uma concentração de minerais acessórios nas subfrações 0,1-2 μm . A caracterização detalhada das subfrações <0,1 μm é discutida na seção 5.4.2.

Dentre essas impurezas, a caulinita foi a mais comum, detectada nas três frações em Bofe, Formosa e Verde Lodo pelas bandas diagnósticas em 3700 e 3620 cm^{-1} na região de

estiramento e pela banda intensa em 1118 cm^{-1} e o ombro em 1002 cm^{-1} na região de alongamento (p. ex., Balan *et al.* 2001). Em Chocolate, essa fase foi identificada somente pela banda 3700 cm^{-1} na subfração 0,1-2 μm , indicando sua baixa concentração na amostra.

Na subfração 0,1-2 μm de Formosa, as bandas bem definidas em 3670 e 3650 cm^{-1} , também atribuídas à caulinita, são típicas de uma fase bem ordenada (Madejová *et al.* 2017). No entanto, na subfração fina $<0,1\text{ }\mu\text{m}$, onde a caulinita está presente em menor proporção, essas bandas desaparecem, sugerindo uma fase com menor cristalinidade, em concordância com os resultados DRX. Já nas subfrações 0,1-2 μm de Bofe e Verde Lodo, a banda em 3650 cm^{-1} aparece acompanhada de um ombro em 3670 cm^{-1} , o que indica uma caulinita pouco ordenada. A banda 3560 cm^{-1} em Formosa é atribuída a mica biotita, concentrada na subfração 0,1-2 μm , mas ainda presente em baixa quantidade na subfração $<0,1\text{ }\mu\text{m}$, conforme foi observado na análise de DRX.

Fases de SiO_2 foram identificadas em todas as amostras. Em Chocolate, o duplete característico do quartzo em 792 e 781 cm^{-1} (Russell & Fraser 1994) foi observado apenas na subfração 0,1-2 μm . Em Bofe, a banda larga em 790 cm^{-1} é atribuída à cristobalita, com maior intensidade na subfração 0,1-2 μm e ainda presente, em menor proporção, na subfração fina $<0,1\text{ }\mu\text{m}$, conforme observado na análise DRX. Já em Formosa, essa banda foi atribuída à sílica amorfa (Paz *et al.* 2012). Em Verde Lodo, a banda em 794 cm^{-1} corresponde ao quartzo, concentrado exclusivamente na subfração intermediária.

Outras impurezas identificadas por DRX, como óxidos de ferro, não foram detectadas por FTIR, devido à baixa sensibilidade da técnica a essas fases.

Embora o fracionamento granulométrico tenha sido eficaz, do ponto de vista espectroscópico, não foram observadas diferenças significativas entre os espectros das frações $<0,1\text{ }\mu\text{m}$ e $<2\text{ }\mu\text{m}$ nas amostras Formosa e Verde Lodo. Tais diferenças só foram evidenciadas com a análise das subfrações intermediárias, complementadas com a análise DRX, que permitiu identificar fases adicionais não observadas por FTIR. Esses resultados reforçam a importância do uso de técnicas analíticas complementares na caracterização robusta de argilominerais, bem como da análise individual de cada subfração, uma vez que estas fornecem informações mais precisas do que aquelas obtidas a partir da fração $<2\text{ }\mu\text{m}$ considerada como um todo (p. ex., Carrado *et al.* 2006, Chipera & Bish 2001). Os aspectos quantitativos das frações $<0,1\text{ }\mu\text{m}$ e $<2\text{ }\mu\text{m}$ são discutidos na seção 5.3.

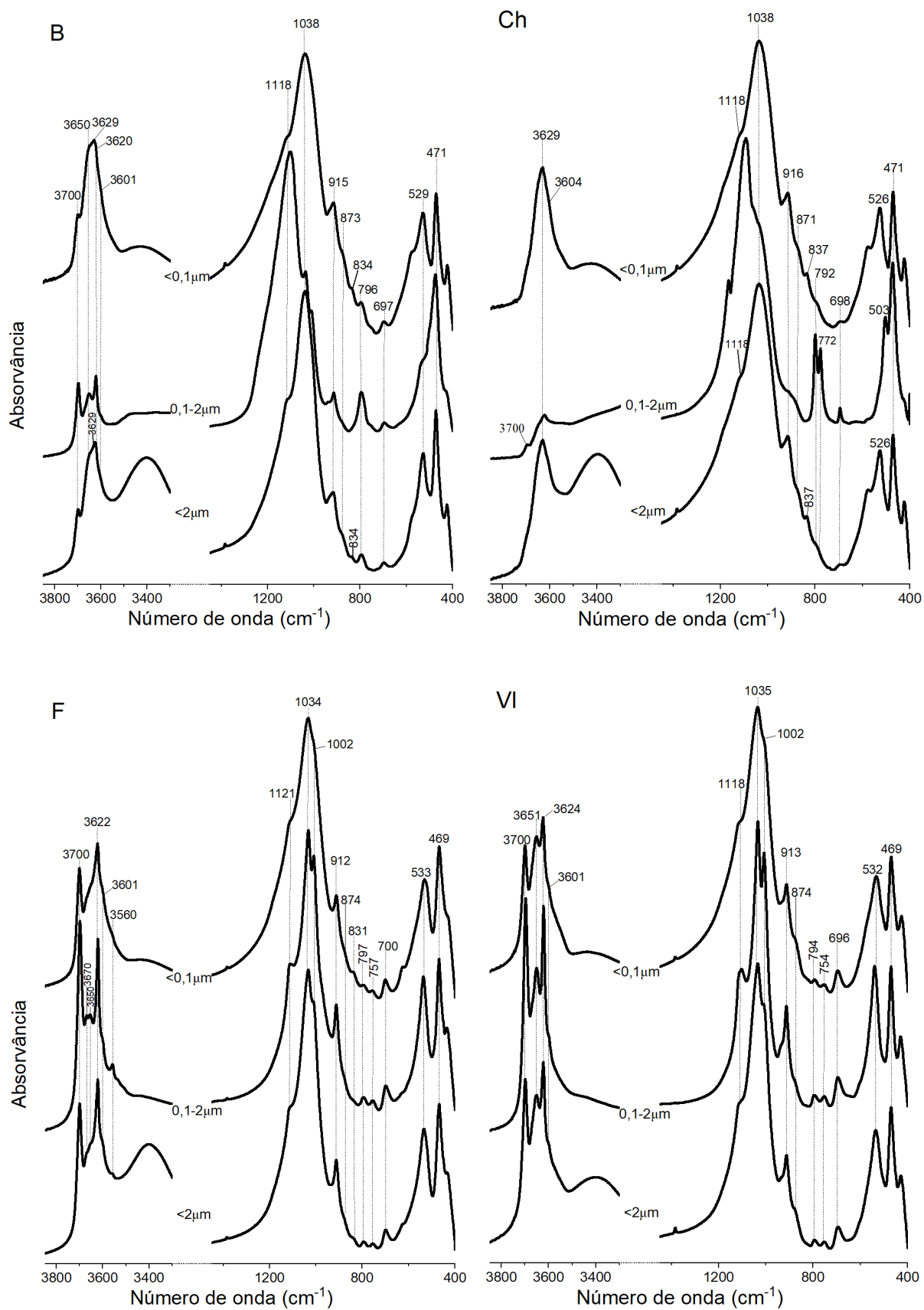


Figura 17- Espectros FTIR do fracionamento a partir das frações <2 μm saturadas com Ca^{2+} .

5.2.4 Capacidade de troca catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica das três frações é apresentada na Tabela 11. Considerando o teor relativo de esmectita em todas as amostras, a variação da CTC está principalmente ligada aqui à sua concentração: quanto maior o teor de esmectita, maior a CTC, conforme reportado na literatura (p. ex., Christidis 2008, Righi *et al.* 1993, Wolters *et al.* 2009).

Tabela 11- Capacidade de troca catiônica das amostras (CTC, $\text{cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$).

Fração	Bofe	Chocolate	Formosa	Verde Lodo
<0,1 μm	79	87	77	69
0,1-2 μm	32	15	52	26
<2 μm	67	83	72	57

Assim, as subfrações <0,1 μm apresentaram a maior CTC, variando de 69 a 87 $\text{cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$, valores típicos de esmectitas de baixa carga de camada (Emmerich *et al.* 2009). Notavelmente, a subfração 0,1-2 μm de Formosa apresentou uma CTC elevada, consistente com sua alta concentração de esmectita e com a menor recuperação da subfração <0,1 μm . Esse comportamento explica a CTC mais elevada da sua fração <2 μm em comparação com Bofe, embora esta última apresente uma CTC mais alta na subfração fina <0,1 μm .

Por outro lado, a subfração 0,1-2 μm de Chocolate apresentou a menor CTC entre as amostras, refletindo a concentração quase exclusiva de esmectita na subfração fina <0,1 μm . Da mesma forma, os baixos valores de CTC observados nas subfrações 0,1-2 μm de Bofe e Verde Lodo são atribuídos ao seu menor teor de esmectita.

De forma geral, os valores de CTC obtidos neste estudo seguem a mesma tendência reportada em trabalhos anteriores para as amostras brutas (Tabela 12), nos quais Bofe e Formosa apresentaram uma CTC semelhante, enquanto Chocolate exibiu os maiores valores e Verde Lodo os menores.

Tabela 12- Capacidade de troca catiônica determinada por vários autores (CTC, $\text{cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$).

Autor	Amorim <i>et al.</i> (2004)	Aranha (2007)	Paz <i>et al.</i> (2012)	Carmo <i>et al.</i> (2021)
Método	Azul de metileno	Acetato de amônia	Azul de metileno	Mehlich
Bofe	76	74	49	
Chocolate	92	106	68	78
Formosa			51	56
Verde Lodo	68	54		50

5.3 QUANTIFICAÇÃO MINERALÓGICA DAS FRAÇÕES $<2 \mu\text{m}$ E $<0,1 \mu\text{m}$ PELO MÉTODO DE RIETVELD

No Brasil, tradicionalmente, o principal parâmetro de qualidade e controle do minério bentonita é o inchamento, o que conduz a uma classificação binária em: naturalmente sódicas e cálcicas, correspondendo às que incham e não incham, respectivamente (ABIFA 2015). No entanto, considerar apenas o parâmetro de inchamento para classificar esse minério não tem sido satisfatório nem seguro para as tomadas de decisão durante os processos de transformação. Isso porque suas propriedades podem variar não só em função do tipo e proporções dos cátions, mas também nos teores de minerais de ganga, isto é, na composição mineralógica.

Por exemplo, na indústria de pelotização de ferro, onde a bentonita é utilizada como aglutinante, a presença de caulinita e de minerais SiO_2 , como quartzo e cristobalita, é indesejável, pois compromete suas propriedades, reduzindo a capacidade de inchamento e a coesão dos pellets, o que afeta negativamente sua resistência mecânica. Além disso, a presença dessas fases aumenta o teor de sílica e diminui a pureza do ferro, o que prejudica a eficiência do processo de redução em altos fornos. Em outras indústrias, como a fundição, essas impurezas reduzem a plasticidade e a coesão da areia após a secagem.

Assim, a quantificação mineralógica das bentonitas é fundamental para elucidar as interferências dessas fases minerais. Os métodos de quantificação de fases de argilominerais ainda se encontram em desenvolvimento e seguem caminhos por: técnicas espectroscópicas únicas (como DRX ou FTIR) ou integração de técnicas (todas instrumentais ou até incluindo via úmida).

Somente em 2004, com o desenvolvimento do modelo de camada única de Ufer *et al.* via DRX-Rietveld, a quantificação de bentonitas passou a ser um procedimento amplamente utilizado em diversos laboratórios e grupos de pesquisa. Contudo, apesar da confiabilidade do modelo, a quantificação ainda representa um desafio, devido a fatores como os estados de hidratação heterogêneos das esmectitas, a preparação adequada das amostras, à qualidade das medidas e até mesmo à correlação entre os parâmetros refinados.

Nesse contexto, nesta seção, apresenta-se a quantificação mineralógica das frações $<2 \mu\text{m}$ e $<0,1 \mu\text{m}$ das quatro amostras. A primeira corresponde a uma fração de interesse

comercial, obtida facilmente por processos padrão de purificação e concentração. A segunda representa a fração concentrada em esmectita, obtida após um extenso processo de separação. Sua análise permitiu avaliar quantitativamente a eficácia do fracionamento e elucidar a influência das fases acessórias. Adicionalmente, são discutidos os desafios metodológicos enfrentados durante os ajustes, bem como as limitações do modelo de Ufer *et al.* (2004).

5.3.1 Método de preparação da amostra: *front-loading* vs *back-loading*

Dois métodos de preparação da amostra foram testados: *front-loading* vs *back-loading*. No método *front-loading* observou-se uma redução da orientação preferencial (OP) na reflexão basal da esmectita e um menor deslocamento da amostra (Figura 18, Figura 19 e Apêndice B), resultados em linha com a literatura (p. ex., Bish & Reynolds 1989, Lévy *et al.* 2020). Embora o uso dos harmônicos esféricos permita modelar parcialmente esses efeitos, optou-se pelo método *front-loading* para todos os refinamentos, reduzindo o número de parâmetros a serem ajustados.

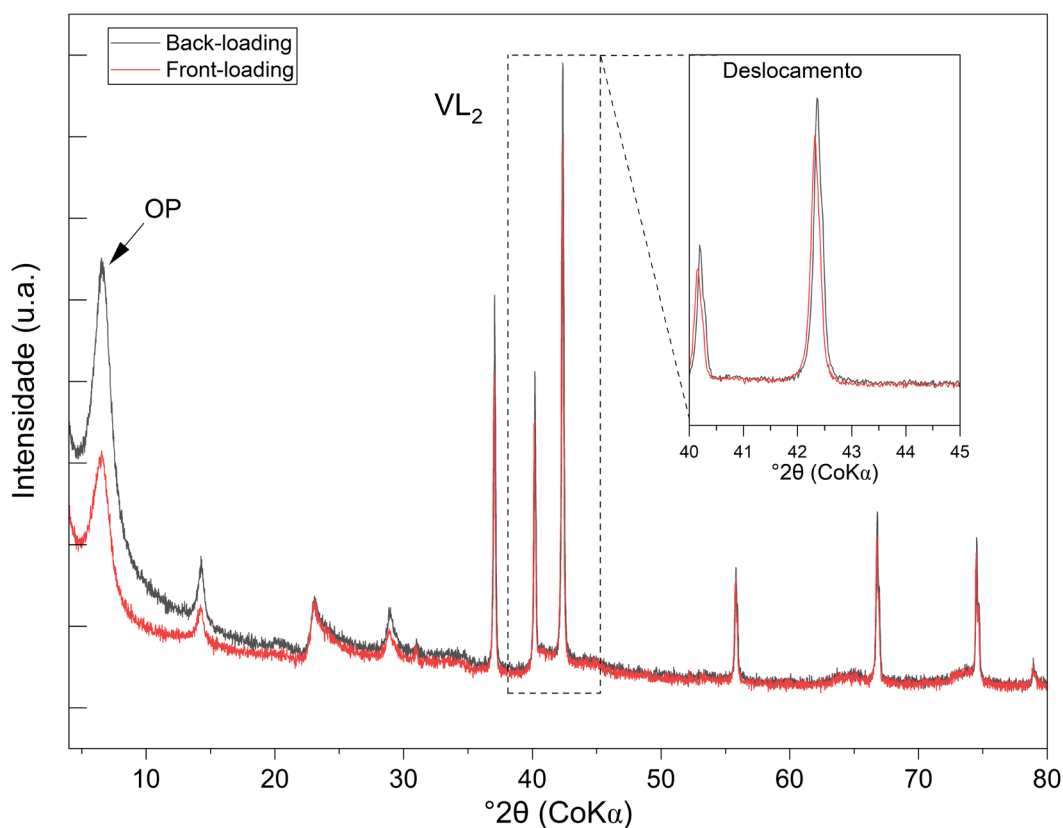


Figura 18- Difratoograma de raios X da amostra Verde Lodo fração <2 μm comparando as duas formas de montagem: *front loading* vs *back-loading*. Na região destacada observa-se o deslocamento dos picos 002 (2,6 Å) e 111 (2,5 Å) da zincita. OP: orientação preferencial.

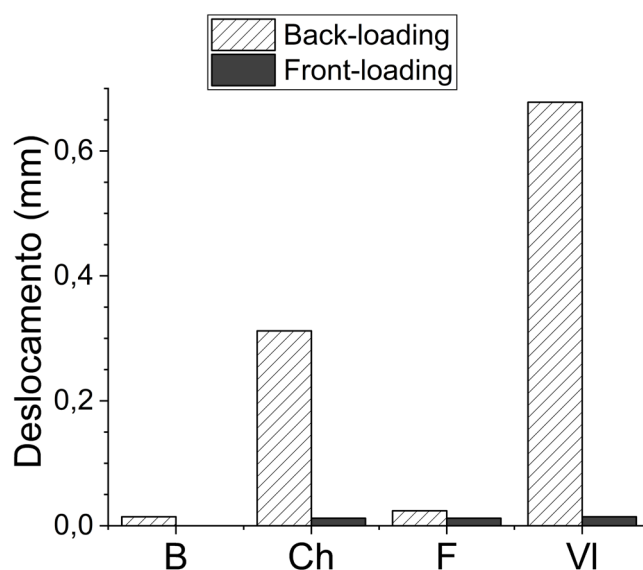


Figura 19- Deslocamento dos picos (mm) nas quatro amostras pelos dois métodos de preparação: *front loading* vs *back loading*. Refinamentos usando uma função de fundo de 5ª ordem.

5.3.2 Estratégias de refinamento

5.3.2.1 Parâmetros globais refinados

Os parâmetros globais não estruturais refinados em ambas as frações granulométricas (<2 e <0,1 μm) incluíram o deslocamento da amostra, a correção do deslocamento do zero (*zero shift*) e o fundo, modelado com uma função polinomial de Lagrange. A influência da ordem polinomial dessa função é discutida na seção 5.3.2.3.

5.3.2.2 Refinamento da fração <2 μm

A quantificação da esmectita na fração <2 μm foi realizada com êxito utilizando o modelo bihidratado (2W) de Ufer *et al.* (2004) (Anexo B), baseado na reflexão basal 001 (~15 Å). Nesse modelo, considerou-se o Ca como único cátion interlamelar (o K^+ foi desconsiderado devido ao seu baixo teor, seção 5.4.5). O parâmetro da cela unitária a foi vinculado ao b pela expressão $a = b/\sqrt{3} - 0,0015$, assumindo-se uma simetria hexagonal da camada (Manceau *et al.* 2000). Foram refinados os fatores de ocupação octaédrica do Fe, ocupação *trans* e a ocupação interlamelar de Ca, além dos parâmetros da cela unitária.

Para evitar a sobreparametrização, o fator de escala das fases acessórias foi refinado isotropicamente em ambas as frações. Os parâmetros refinados de cada fase acessória, incluindo a zincita (padrão interno), estão apresentados na Tabela 13. O refinamento do

tamanho do cristalito e da microdeformação, bem como a assimetria dos picos, foi realizado utilizando a função de harmônicos esféricos como fator de convolução.

Tabela 13- Parâmetros refinados para cada fase acessória.

Fase	No. grupo espacial	Parâmetros de cela unitária						Parâmetros do perfil	
		a	b	c	α	β	γ	k2	B1
Adularia	12	x	x	x	--	x	--		x
Anatásio	141	x	--	x	--	--	--		x
Caulinita	1	x	x	x	x	x	x	x	x
Cristobalita	92	x	--	x	--	--	--	x	x
Goethita	62	x	x	x	--	--	--		x
Hematita	167	x	--	x	--	--	--	x	
Quartzo	154	x	--	x	--	--	--		x
Zincita	186	x	--	x	--	--	--	x	--

x: refinado, --: não aplica, ou não refinado, k2: micro deformação, B1: tamanho do cristalito

Nota: somente em Verde Lodo (<2 μm) o parâmetro B1 da zincita também foi refinado.

5.3.2.3 Avaliação da Função de Ajuste do fundo

A influência da ordem polinomial da função de ajuste do fundo nos resultados quantitativos foi avaliada realizando 11 refinamentos na amostra Chocolate (<2 μm), utilizando funções de 4ª a 14ª ordem. As funções com ordem inferior à 4ª não foram consideradas, pois não são eficazes para reproduzir o aumento de intensidade do fundo em baixos ângulos (<20° 2 θ) (Ufer & Raven 2017).

Os índices de qualidade estatística dos refinamentos (R_{wp} entre 2,6% e 2,8% e χ^2 entre 1,1 e 1,3) foram semelhantes ao longo das ordens polinomiais testadas 5ª a 14ª. No entanto, foram observadas diferenças significativas nos resultados quantitativos e no comportamento do fundo. Conforme aumenta a ordem do polinômio, especialmente nas ordens 12ª a 14ª, observou-se o decaimento da linha do fundo em baixos ângulos (Figura 20), o que compromete os resultados, obtendo-se erros sistemáticos nos teores estimados das fases.

Essa discrepância é particularmente notável na superestimação da esmectita (atingindo até 102% na 14ª ordem) e na subestimação do padrão interno (zincita), acompanhado por valores fisicamente inconsistentes do conteúdo amorfo, incluindo teores negativos (até -10,2%) (Tabela 14 e Figura 21). Essas inconsistências confirmam que funções de ordem

elevada, embora matematicamente ajustáveis, podem introduzir artefatos no modelo, devido a um ajuste excessivamente flexível do fundo, efeito já reportado na literatura (p. ex., Raven & Self 2017, Ufer & Raven 2017).

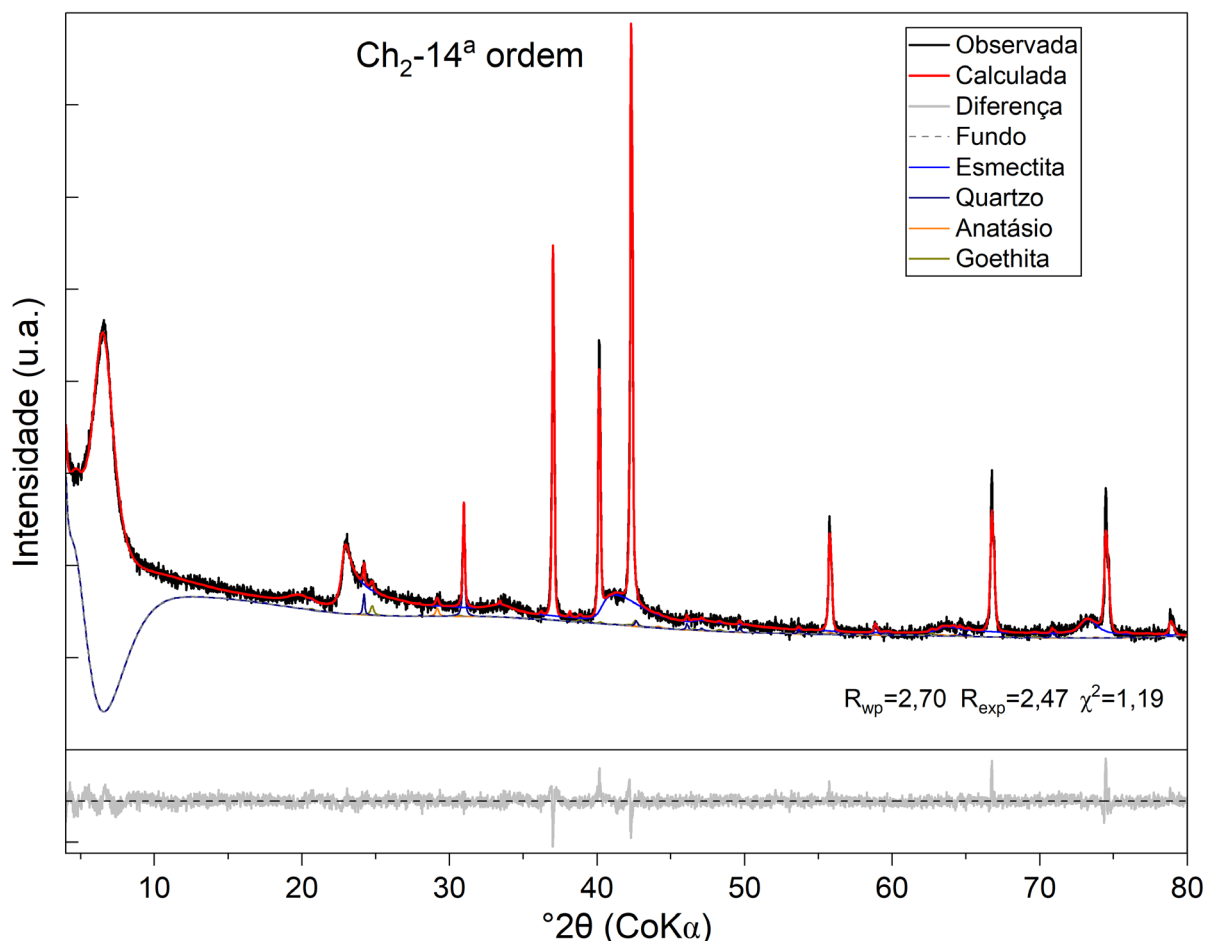


Figura 20- Refinamento Rietveld da amostra Chocolate fração $<2 \mu\text{m}$ utilizando uma função polinomial de ajuste de 14ª ordem. Observa-se uma modulação incorreta do fundo em baixo ângulo.

Por outro lado, nos refinamentos utilizando as funções de 5ª, 6ª e 7ª ordem obtiveram-se resultados quantitativos semelhantes e fisicamente coerentes, além de ajustes visuais satisfatórios tanto da linha de base quanto do refinamento, o que indica que essas ordens representam resultados estatisticamente robustos e quantitativamente consistentes, com uma ligeira variação do conteúdo amorfo ($7,3 \pm 1\%$). Devido à consistência desses resultados, escolheu-se a função de 5ª ordem para a quantificação mineralógica das duas frações das quatro amostras (<2 e $<0,1 \mu\text{m}$), com o objetivo de reduzir o número de parâmetros ajustados.

Os resultados mostraram que o refinamento do componente amorfo em argilominerais é muito sensível devido à forte correlação com o fundo e sua estimativa depende em grande medida da ordem da função polinomial utilizada (Raven & Self 2017, Ufer & Kleeberg 2015,

Ufer & Raven 2017). Na Figura 22 são apresentados os refinamentos das amostras Chocolate e Formosa utilizando a função de 5ª ordem. Os refinamentos das outras amostras apresentam-se no Apêndice C.

Tabela 14- Resultados da quantificação mineralógica da amostra Chocolate (fração <2 µm) pelo refinamento Rietveld comparando as funções polinomiais de diferentes ordens para a descrição do fundo.

Ordem da função de fundo	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°	11°	12°	13°	14°
Fase	(% massa)										
Esmeclita	84,8	84,4	83,4	85,4	85,8	87,2	86,7	93,3	92,5	90,4	102
Quartzo	5,5	5,2	5,2	5,2	5,3	5,3	5,3	5,2	5,3	5,6	5,6
Anatásio	0,6	0,3	<0,4	<0,4	0,5	0,5	0,6	0,4	0,3	0,6	0,7
Goethita	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,1	1,9	2,4	2,0	1,7	1,9
Amorfo	6,4	7,4	8,2	6,2	5,6	4,9	5,5	-1,3	-0,3	1,7	-10,2
Zincita	21,1	21,3	21,4	21,1	20,9	20,8	20,9	19,8	20,0	20,3	18,5
Índices de erro											
R _{wp} (%)	3,3	2,8	2,8	2,8	2,8	2,7	2,7	2,6	2,7	2,7	2,7
χ ²	1,7	1,3	1,3	1,3	1,2	1,2	1,2	1,1	1,2	1,2	1,2

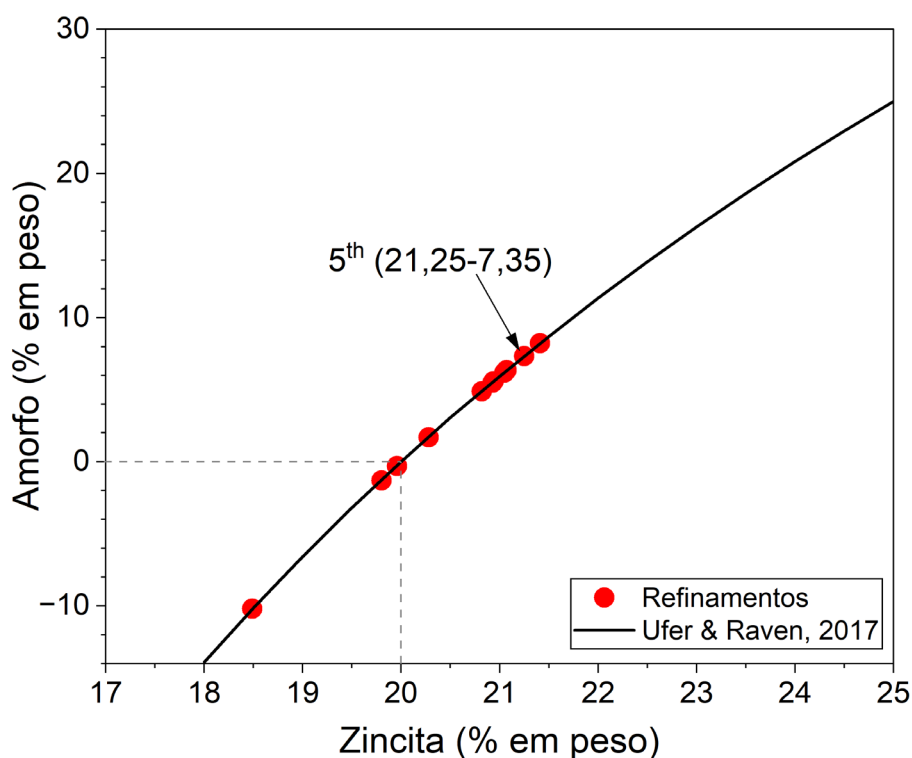


Figura 21- Zincita vs amorfo (% peso) estimados pelo Rietveld na amostra Chocolate. Curva de Ufer & Raven (2017) calculada pela equação 7: $c(\text{amorfo}) = \frac{100\%}{100\% - c(\text{padrão})} \cdot 100\% \cdot \left(1 - \frac{c(\text{padrão})}{c(\text{Rietveld})}\right)$. Os pontos vermelhos correspondem aos valores obtidos pelos refinamentos.

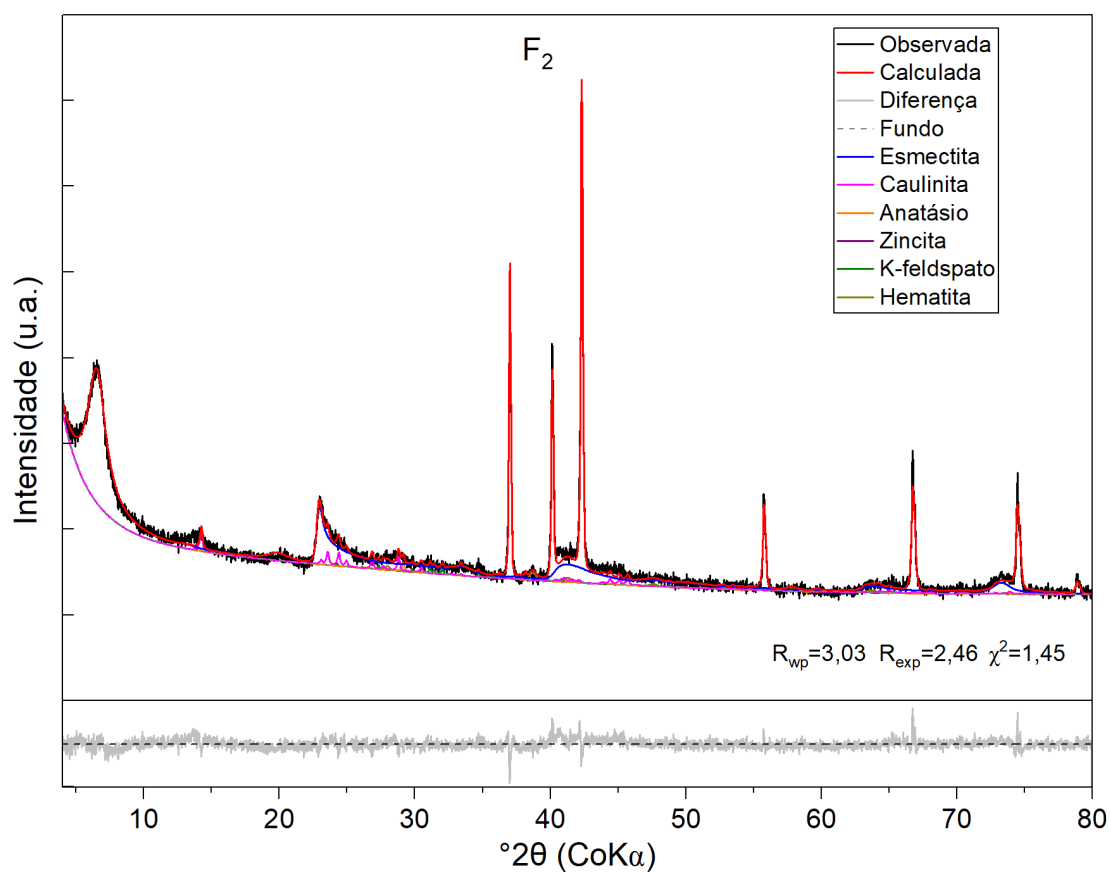
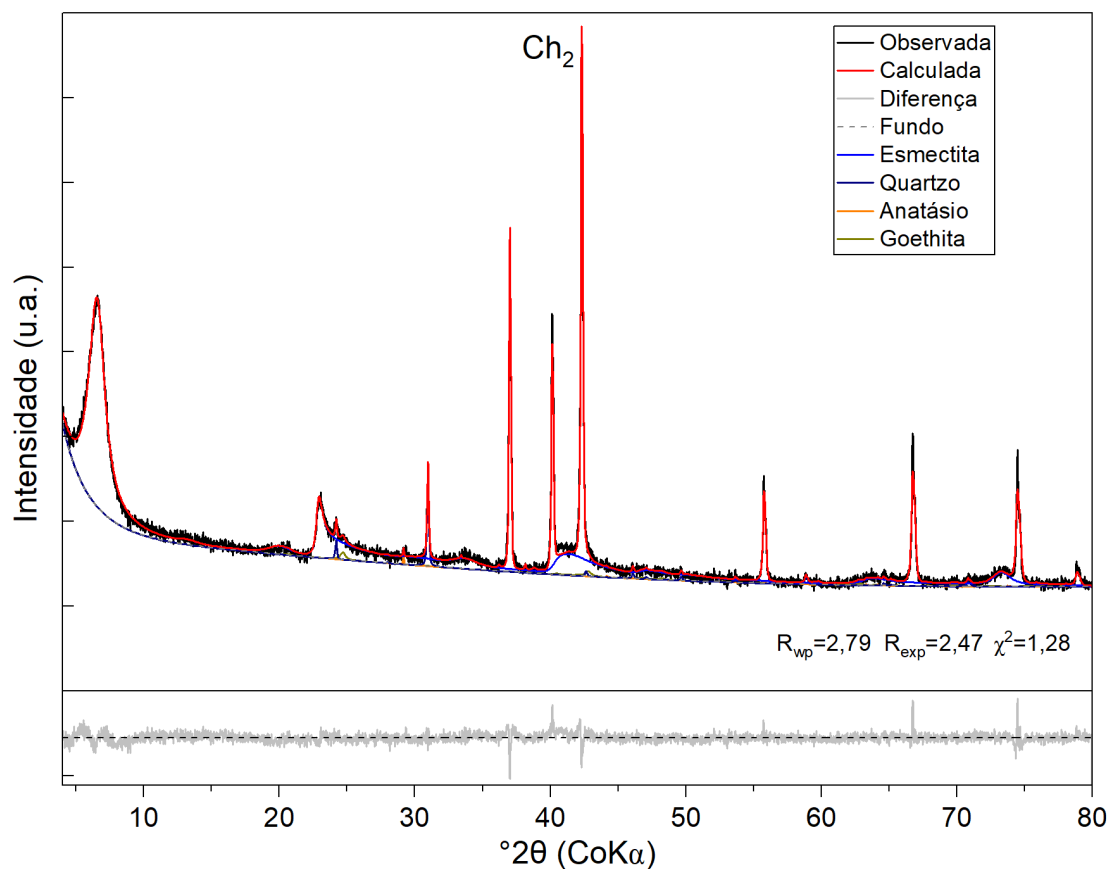


Figura 22- Refinamento Rietveld das amostras Chocolate (Ch) e Formosa (F) <2 μ m. Observa-se um ajuste satisfatório em todo o padrão difratométrico.

5.3.2.4 Refinamento da fração <0,1 μm

Nesta fração utilizou-se a amostra Formosa para avaliar diferentes estratégias de refinamento, com dois modelos estruturais para a esmectita e um modelo ordenado para caulinita (04-010-4800, banco de dados do BGMN).

Na primeira tentativa, utilizou-se o modelo de esmectita 2W (Ufer *et al.* 2004). Além dos parâmetros estruturais mencionados na seção 5.3.2.2, foram refinadas as coordenadas atômicas nos sítios tetraédricos (Si, Al) e octaédricos (Al, Mg, Fe). No entanto, observou-se uma falta de ajuste na região das bandas 02;11 em $\sim 23^\circ 2\theta$ e 20;13 em $\sim 41^\circ 2\theta$ típicas da desordem turbostrática (Figura 23a).

Essa discrepância foi ainda mais significativa na região entre 32° e $36^\circ 2\theta$. Nessa região, a falta de ajuste está relacionada à série 00l não racional (superposição das reflexões 003 e 005), derivada da presença de estratificação mista com múltiplos estados de hidratação na intercamada. Esse comportamento típico de esmectitas à temperatura ambiente (Ferrage *et al.* 2005, Sato *et al.* 1992, 1996), comprometeu a correta modelagem ao longo de todo o padrão difratométrico. Como consequência, a contribuição da caulinita não foi ajustada nem calculada, sendo completamente mascarada pela esmectita. Devido à falta de ajuste e ao elevado índice χ^2 (4,9), o modelo 2W foi desconsiderado.

Na segunda tentativa, utilizou-se o modelo R0-I-S (Reichweite 0-Illita-esmectita) (Ufer *et al.* 2012), considerando um empilhamento totalmente aleatório das camadas e uma limitação de longo alcance derivada da coexistência dos diferentes estados de hidratação. Desta vez, foi modelada adequadamente a região entre 32 e $36^\circ 2\theta$ (reflexões 003/005) e o índice χ^2 diminuiu. No entanto, a falta de ajuste na complexa região de desordem turbostrática (bandas 02;11 e 20;13) foi ainda mais evidente (Figura 23b).

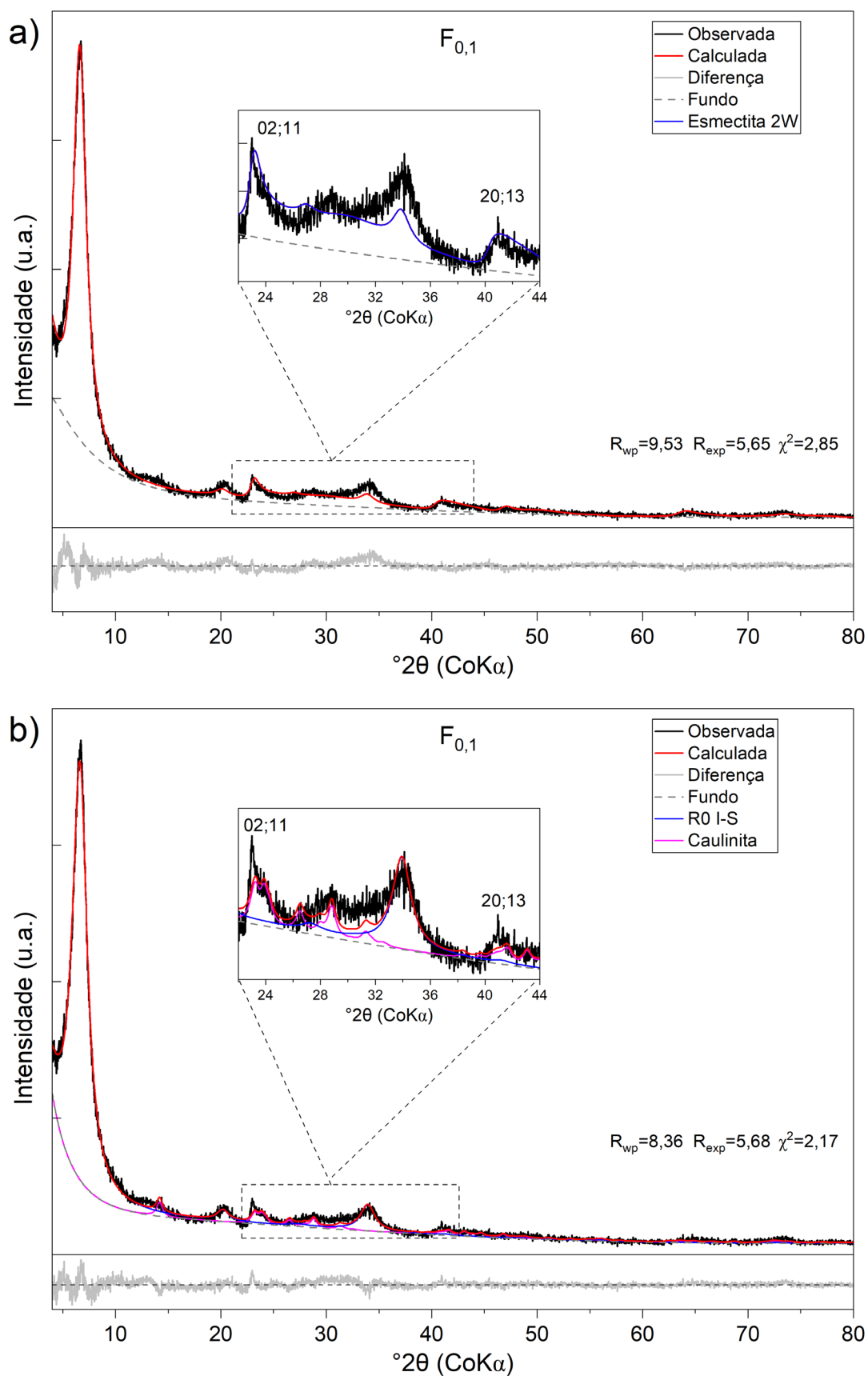


Figura 23- Refinamento Rietveld da amostra Formosa (F) subfração $<0,1 \mu\text{m}$. a) Utilizando o modelo de esmectita 2W de Ufer *et al.* (2004); e b) utilizando o modelo R0 I-S de Ufer *et al.* (2012). Nas regiões destacadas observa-se a falta de ajuste na complexa região da desordem turbostrática e da hidratação heterogênea.

Finalmente, obteve-se um ajuste satisfatório ao longo de todo o padrão difratométrico ao combinar os dois modelos: esmectita 2W (Ufer *et al.* 2004) com R0 I-S (Ufer *et al.* 2012) (Figura 24). Essa estratégia, validada em estudos anteriores (p. ex., Warr *et al.* 2024) permitiu a modelagem correta tanto do estado de hidratação heterogêneo quanto da desordem turbostrática.

Os parâmetros de cela unitária e o fator de escala foram refinados de forma independente para cada modelo, mas os resultados quantitativos são apresentados como uma única fase. Em nenhum dos modelos foram refinadas as coordenadas atômicas.

O modelo R0 I-S, originalmente desenvolvido para estruturas interestratificadas, foi aqui utilizado para representar o estado de hidratação heterogêneo das esmectitas sem sobreajustar parâmetros. Nesse modelo, apenas dois parâmetros estatísticos foram refinados:

- 1) wI : que corresponde à proporção de camadas illíticas, aqui interpretado como a proporção de camadas 0W e definido pela equação 8:

$$wI = I - wS \quad (8)$$

onde wS corresponde às camadas esmectíticas, consideradas aqui como as camadas hidratadas.

- 2) $p1W$: é a probabilidade de ocorrência de camadas esmectíticas monohidratadas (1W) (Ufer *et al.* 2012).

Dessa forma, o uso do modelo R0 I-S não implica a presença de uma fase interestratificada illita-esmectita, mas sim a coexistência de domínios estruturais com diferentes níveis de hidratação dentro de uma mesma esmectita.

Observou-se que a heterogeneidade na hidratação da esmectita foi mais evidente na fração $<0,1 \mu\text{m}$. Esse comportamento pode ser explicado devido à maior pureza dessa fração, evitando a interferência das fases acessórias e tornando mais visível o efeito estrutural da hidratação. Além disso, o menor tamanho das partículas, associado a uma maior razão superfície/volume, favorece uma maior heterogeneidade nos estados de hidratação (Ferrage *et al.* 2007).

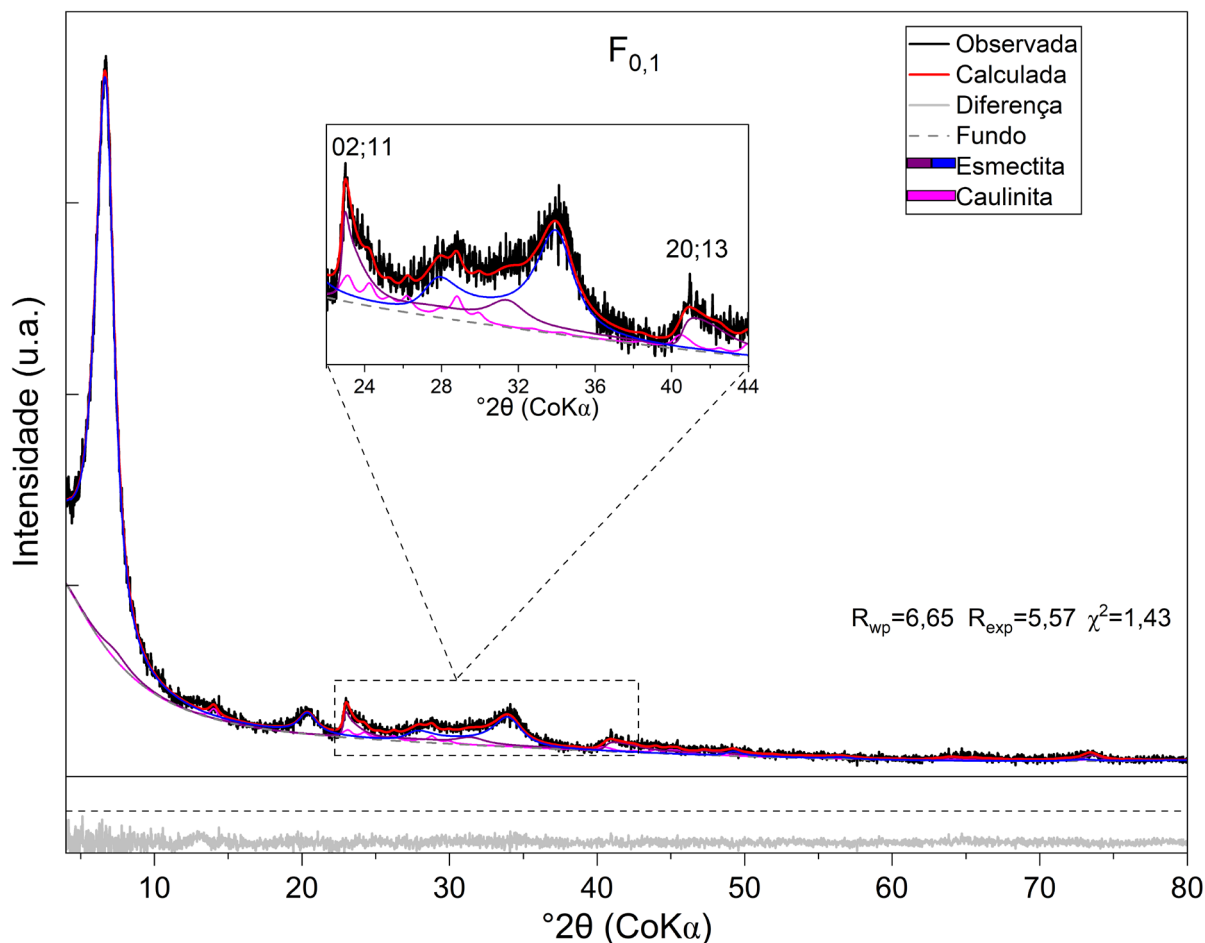


Figura 24- Refinamento Rietveld da amostra Formosa (F) subfração <0,1 μm utilizando os modelos combinados R0 I-S e 2W. Na região destacada observa-se um bom ajuste na complexa região da desordem turbostrática e na região entre 32-36° 2θ atribuída à hidratação heterogênea.

5.3.3 Resultados da quantificação mineralógica das fases

A Tabela 15 apresenta os resultados da quantificação mineralógica das duas frações (<2 μm e <0,1 μm) das quatro amostras. Para efeitos comparativos, os resultados das frações <2 μm foram normalizados, mostrando o conteúdo de amorfo e zincita separadamente. O componente amorfo de raios X foi estimado apenas nas frações <2 μm devido à quantidade limitada de amostra disponível nas subfrações <0,1 μm para a preparação das misturas com zincita. No entanto, considerando que o teor de material amorfo tende a aumentar com a diminuição do tamanho das partículas (p. ex., Manaka 2006), seu conteúdo na subfração <0,1 μm é pelo menos tão alto quanto, se não ligeiramente maior do que o da fração <2 μm.

Tabela 15- Resultados da quantificação mineralógica das frações <2 µm e <0,1 µm pelo Refinamento Rietveld.

Parâmetro	Amostra						
	Bofe		Chocolate		Formosa		Verde Lodo
Fração	<0,1 µm	<2 µm	<2 µm	<0,1 µm	<2 µm	<0,1 µm	<2 µm
Fase (% em peso)							
Zincita		22,0	21,3		21,2		21,1
Amorfo		11,3	7,4		11,1		6,5
Esmectita	97,4	84,7	91,1	96,2	82,7	94,4	81,4
Caulinita	1,5	8,0		3,8	10,7	5,6	16,9
Cristobalita	0,9	3,8					
K-feldspato		2,3			2,4		
Quartzo		<0,3	5,6				1,2
Anatásio	<0,1	1,0	0,3		0,9		0,5
Goethita			3,1				
Hematita					3,4		
Índices de erro (%)							
R _{wp}	6,7	2,7	2,8	7,1	3,0	6,7	2,7
R _{exp}	5,7	2,4	2,5	5,7	2,5	5,5	2,5
χ ²	1,4	1,2	1,3	1,6	1,5	1,5	1,2
Proporção de camadas do estado de hidratação heterogêneo (%)							
wS	82,2		82		80,9		
wI	17,8		18		19,1		
p1w	14,2		15,7		10,3		
p2w	85,8		84,3		89,7		

wI: proporção de camadas 0W; wS proporção de camadas hidratadas (1W+2W); p1W: probabilidade de ocorrência de camadas esmectíticas 1W; p2W=1-p1W, probabilidade de ocorrência de camadas esmectíticas 2W.

O teor de zincita nas frações <2 µm (~20%) reflete a qualidade dos refinamentos. Como apontado anteriormente, a ligeira superestimação dessa fase corresponde à presença de material amorfo, cujo conteúdo foi semelhante entre as amostras. Em nenhuma das amostras foi observada a "barriga" característica do amorfo (entre 20 e 30° 2θ), o que sugere seu baixo conteúdo em todas as amostras. O efeito de um possível mascaramento dessa "barriga" pela linha de fundo foi descartado devido ao uso da função polinomial de 5ª ordem. No entanto, erros sistemáticos inerentes ao processo de refinamento não podem ser descartados.

O componente amorfo inclui tanto os óxidos de Fe e Si amorfos observados por MET nas frações <0,1 µm (Figura 32, seção 5.4.3.2), bem como as fases cristalinas presentes em baixas concentrações e não incluídas no refinamento, como a illita/mica, identificada

exclusivamente nas preparações orientadas das subfrações 0,1-2 μm em todas as amostras (Figura 16). Contudo, devido à composição química parcialmente desconhecida da fase amorfa, discussões mais aprofundadas foram excluídas deste estudo.

Os resultados confirmam que a esmectita é a fase dominante em todas as amostras, respondendo por >90% nas subfrações <0,1 μm , e um teor de >70% em todas as frações <2 μm . Conforme os resultados FTIR, a caulinita foi a impureza mais comum, com teores significativamente menores (~2 - 10%) na subfração <0,1 μm em comparação com a fração <2 μm .

Na fração <2 μm da amostra Formosa, observou-se uma falta de ajuste na largura do pico principal (~7 Å) da caulinita. Isto é devido à modelagem da fase como uma estrutura ordenada, o que pode ter levado à subestimação de seu conteúdo. Já em Bofe e Verde Lodo, apesar da baixa cristalinidade da caulinita, obteve-se um bom ajuste utilizando a estrutura ordenada.

Do ponto de vista da composição mineralógica, a fração <2 μm da amostra Formosa é semelhante às bentonitas de Boa Vista, principalmente à variedade Bofe e em menor grau à variedade Verde Lodo. Isso permite considerar, de forma preliminar, aplicações análogas às da Bofe, como o uso como aglomerante em fundição ou na pelletização de minério de ferro (Martín-Cortés *et al.* 2013), em função de seus teores similares de esmectita e caulinita e ao fato de que o baixo teor de hematita na fração <2 μm de Formosa não limita sua aplicação na pelletização.

Adicionalmente, a remoção efetiva da hematita na fração <0,1 μm da Formosa pelo fracionamento granulométrico, sugere um potencial para a exploração de aplicações em nanocompósitos argila-polímero. No entanto, a presença de ferro amorfo observada por MET-EDS (Figura 32, seção 5.4.3.2) deve ser avaliada, considerando seu possível impacto negativo na coloração ou nas propriedades texturais desses materiais.

5.3.4 Considerações sobre os parâmetros estruturais refinados no modelo da esmectita

Embora o uso do modelo estrutural para a esmectita turbostraticamente desordenada de Ufer *et al.* (2004) (2W e/ou 1W) tenha sido amplamente aceitado, Ufer *et al.* (2008) e Wang *et al.* (2018) apontaram que o refinamento dos parâmetros estruturais como o conteúdo de Fe, o caráter *cis* ou *trans* da folha octaédrica, e a ocupação da intercâmara, ainda é

desafiador, podendo afetar diretamente a precisão da quantificação mineralógica. Nas frações <2 μm , utilizando o modelo 2W, esses parâmetros estruturais foram avaliados.

Os resultados mostraram que os valores refinados da ocupação octaédrica de Fe e a ocupação *trans* convergiram para o limite superior do refinamento na maioria das amostras, enquanto o parâmetro da ocupação Ca interlamelar foi sistematicamente superestimado (Figura 25).

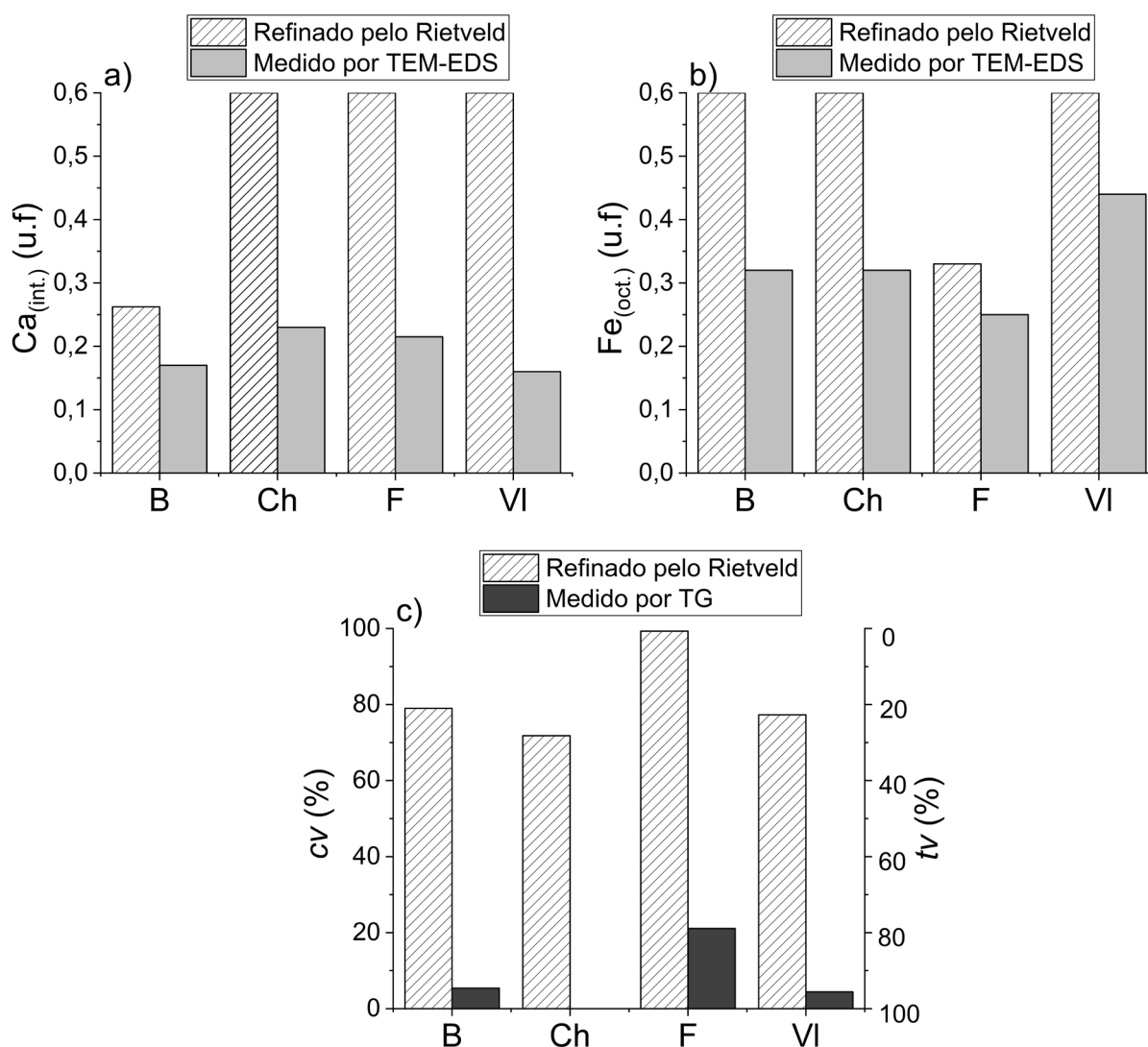


Figura 25- Comparação dos parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento Rietveld utilizando o modelo da esmectita 2W com os parâmetros medidos por MET-EDS e TG/DTG.

O fator de ocupação *trans* (também denominado fator de mistura *cis/trans*) convergiu para uma estrutura *cis*-vacante, o que é discrepante com os resultados obtidos por TG/DTG (ver seção 5.5.2). Geralmente, em amostras ricas em esmectita, esse fator tende a convergir para uma estrutura predominantemente *cis*-vacante (Wang *et al.* 2018). Wang & Wang (2021) reportaram que em amostras interestratificadas illita-esmectita, especialmente quando o teor

de illita aumenta, a ocupação *trans* tende a diminuir. Esses resultados discrepantes nas esmectitas derivam da ausência de reflexões *hkl* diagnósticas devido à desordem turbostrática (Wolters & Emmerich 2007), o que dificulta o estudo da estrutura octaédrica por DRX. Esse fator também compromete a estimativa da ocupação octaédrica de Fe (Ufer *et al.* 2012).

No caso do Ca intercamada, a heterogeneidade no estado de hidratação, somada à sua forte correlação com as moléculas de água, limita a capacidade do modelo em estimar esse parâmetro. Estudos de Wang *et al.* (2018) e Wang & Liao (2018) em montmorillonitas e nontronitas demonstraram que a saturação com complexos de Cu-trien melhora significativamente o desempenho do modelo, devido à alta seletividade do complexo, o que garante a saturação completa do espaço intercamada sem absorção significativa de água (Kaufhold *et al.* 2011). No entanto, mesmo nessas condições, uma alta carga tetraédrica pode induzir a fixação de cátions não trocáveis, afetando a distribuição uniforme do Cu-trien e, por consequência, a correta modelagem da intercamada.

Os resultados aqui obtidos evidenciam as limitações do modelo 2W com o Ca como cátion interlamelar para a estimativa de parâmetros estruturais, especialmente em medições rotineiras à temperatura ambiente e sem controle sobre o estado de hidratação da esmectita. No entanto, como apontado anteriormente, o bom ajuste visual ao longo de todos os padrões difratométricos junto com o baixo índice χ^2 demonstram a robustez do modelo para a quantificação mineralógica das frações <2 μm .

Já nas frações <0,1 μm , avaliando o modelo R0 I-S, a probabilidade de ocorrência de camadas 1W foi de 10% e 20% em todas as amostras, enquanto as camadas 0W representaram entre ~17% e 20%. Essa distribuição explica a assimetria em altos ângulos observada na reflexão basal de todas as amostras. Os resultados estão em linha com Ferrage *et al.* (2005), que observaram em medições à temperatura ambiente da esmectita Wyoming (SWy) saturada com Ca, o predomínio das camadas 2W, com menor contribuição de 1W e 0W. Vale a pena destacar que esses resultados são apenas indicativos e, devido às limitações do presente estudo, não foram contrastados com outros métodos (p. ex., o método de simulação de padrões de raios X de Ferrage *et al.* 2005).

5.4 CARACTERIZAÇÃO CRISTALOQUÍMICA DAS ESMECTITAS (SUBFRAÇÃO <0,1 μm)

Nesta seção é apresentada a caracterização cristaloquímica detalhada das esmectitas concentradas nas subfrações <0,1 μm . A caracterização foi realizada utilizando a combinação das técnicas analíticas DRX, FTIR, MEV e MET-EDS, com foco na composição química, na distribuição de carga da camada e no comportamento de inchamento nas esmectitas. Por fim, foram calculadas as fórmulas estruturais das quatro esmectitas, elucidando interrogantes como a distribuição dos cátions, o número total de cátions octaédricos e, conseqüentemente, o tipo de esmectita.

5.4.1 Análise de DRX em preparações orientadas das subfrações <0,1 μm

A análise detalhada dos difratogramas de raios X das lâminas orientadas, nos estados seco ao ar (AD) e glicolado (EG) (Figura 26) revelou um comportamento semelhante em todas as amostras.

A esmectita é a fase dominante em todas as amostras, com uma reflexão d_{001} em ~ 14 Å no estado AD que se expande para ~ 17 Å após a solvatação com EG. Essa expansão é acompanhada por reflexões simétricas e harmônicas d_{002} em $\sim 8,4$ - $8,5$ Å e d_{003} em $\sim 5,6$ Å. A forma simétrica dessas reflexões em ambos os estados indica a presença de cristais de esmectita de inchamento puro (p. ex., Suquet *et al.* 1981) e a presença negligenciável de camadas interstratificadas do tipo illita.

Em Formosa e em menor grau em Verde Lodo, pequenos ombros em 10 Å e 5 Å no estado EG são atribuídos, respectivamente, às reflexões d_{001} e d_{002} da mica com um pequeno CSDS (*coherent scattering domain size*). Adicionalmente, as reflexões simétricas $\sim 7,2$ e $\sim 3,6$ Å em Formosa, Bofe e Verde Lodo, tanto no estado AD quanto no EG, são atribuídas às reflexões racionais 001 da caulinita.

As reflexões d_{06-33} variando entre 1,49 e 1,50 Å em todas as amostras são típicas de esmectitas dioctaédricas (p. ex., Emmerich *et al.* 2009, Kaufhold *et al.* 2019, Petit *et al.* 2023) (Figura 27). Em Formosa, a reflexão aparece assimetricamente em direção a ângulos baixos, devido à contribuição da mica e não à ocorrência de partículas com maior Fe^{3+} octaédrico estrutural em comparação com as outras amostras (Petit *et al.* 2023). Em Bofe e Chocolate,

essa reflexão é simétrica, enquanto em Verde Lodo aparece mais larga devido à sobreposição com a caulinita em 1,4907 Å.

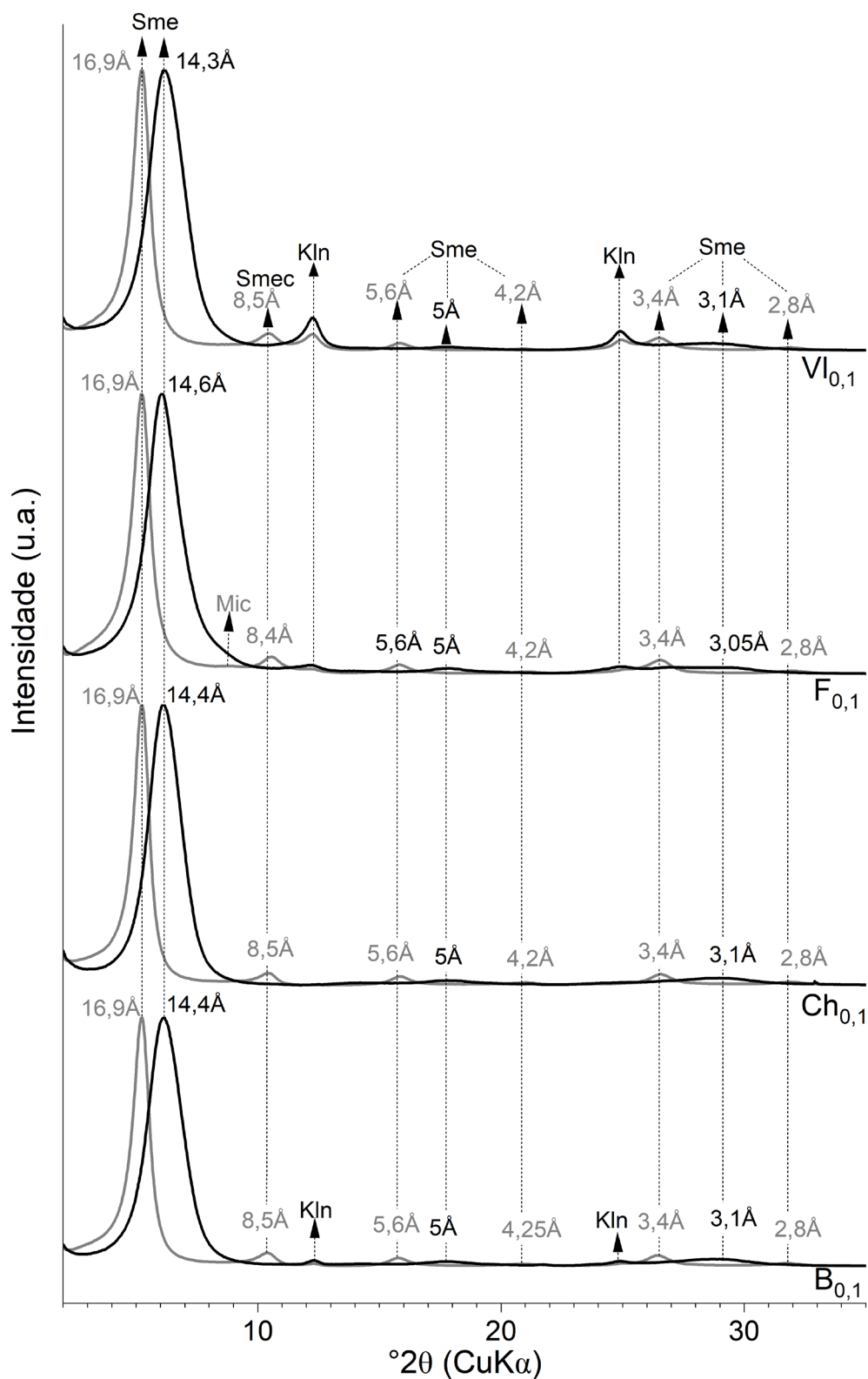


Figura 26- Difratomogramas de raios X das preparações orientadas das subfrações <0,1 μ m. Difratomogramas pretos: amostra natural orientada; e difratomogramas cinza: amostras tratadas com EG orientadas.

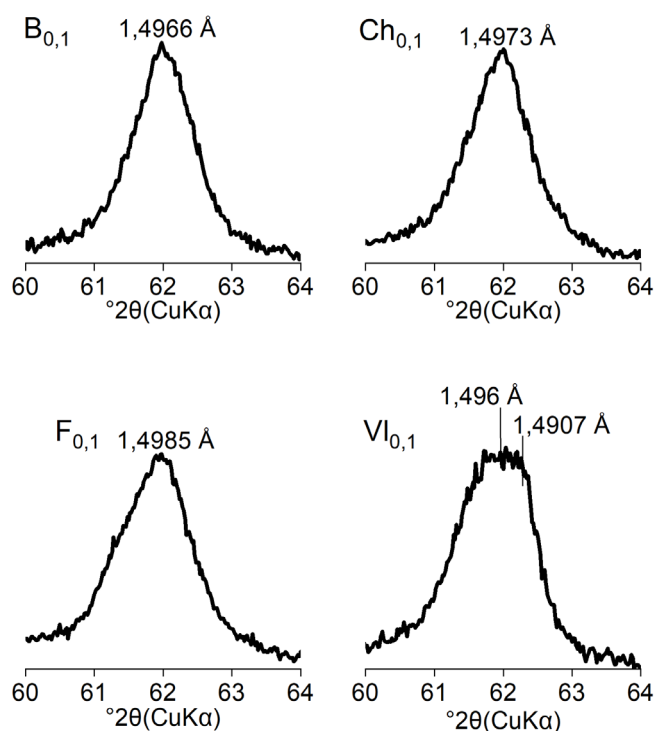


Figura 27- Reflexões d_{06-33} das esmectitas nas subfrações $<0,1 \mu\text{m}$. Em Verde Lodo (Vl) a reflexão em $1,4907 \text{ \AA}$ corresponde à caulinita.

5.4.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho (Figura 28) de todas as amostras exibiram características típicas de esmectitas dioctaédricas ricas em Al. No entanto, consistente com os dados de DRX, foram observadas duas bandas de estiramento $\nu(\text{OH})$ bem definidas características da caulinita em ~ 3700 e 3622 cm^{-1} nas amostras Verde Lodo e Formosa, e em menor grau em Bofe.

Na região de estiramento OH (Figura 28a), a banda larga em $\sim 3630\text{-}3650 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída principalmente a $\nu(\text{Al}_2\text{OH})$ na esmectita (p. ex., Farmer 1974, Madejová *et al.* 2000, 2017, Russell & Fraser 1994). Em Verde Lodo, a banda em 3650 cm^{-1} é particularmente intensa devido à sobreposição com a banda νOH de caulinita, que é mais abundante nessa amostra. O ombro fraco em $\sim 3601 \text{ cm}^{-1}$ é atribuído a $\nu(\text{AlFe}^{3+}\text{OH})$, indicando uma pequena quantidade de Fe^{3+} octaédrico estrutural em todas as amostras.

Na região de flexão OH (Figura 28b), a banda em $\sim 914 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída a $\delta(\text{Al}_2\text{OH})$ da esmectita e da caulinita. Esta banda aparece mais larga em Bofe e Chocolate, refletindo uma contribuição predominante da esmectita. Por outro lado, em Formosa e Verde Lodo, o maior

conteúdo de caulinita contribui para o estreitamento desta banda. A caulinita é também identificada nas amostras Formosa e Verde Lodo através dos ombros em ~ 1010 , 790, 755 e 697 cm^{-1} (p. ex., Madejová *et al.* 2011).

Os ombros em ~ 873 e $\sim 837\text{ cm}^{-1}$ presentes em todas as amostras, são atribuídos a $\delta(\text{AlFe}^{3+}\text{OH})$ e $\delta(\text{AlMgOH})$ na esmectita, respectivamente (p. ex., Bishop *et al.* 2002, Farmer 1974, Kaufhold *et al.* 2019, Madejová *et al.* 2017, Petit *et al.* 2002), indicando uma maior substituição isomórfica de Al^{3+} por Fe^{3+} na folha octaédrica em Verde Lodo e uma maior substituição de Al^{3+} por Mg^{2+} em Formosa e Chocolate. As bandas em 533 e 469 cm^{-1} confirmam que as esmectitas são ricas em Al (p. ex., Gaudin *et al.* 2004, Madejová *et al.* 2011, 2017).

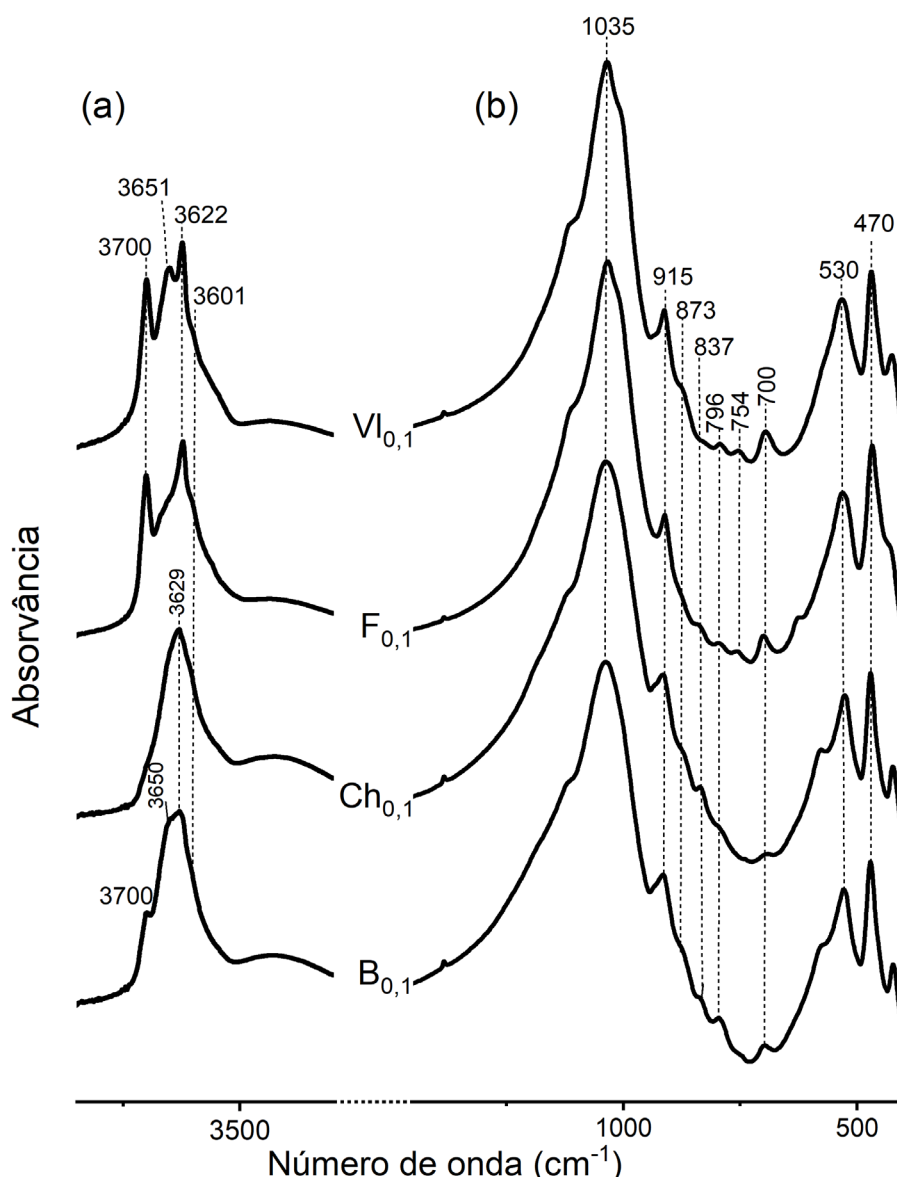


Figura 28- Espectros de FTIR-MIR de subfrações $<0,1\text{ }\mu\text{m}$ saturadas com Ca^{2+} . (a) Região de estiramento OH; e (b) região de deformação OH.

5.4.3 Análise morfológica

A caracterização morfológica das amostras foi determinada em duas escalas: 1) morfologia superficial por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e 2) morfologia estrutural por microscopia eletrônica de transmissão (MET), ambas medidas nas amostras saturadas com Ca^{2+} .

5.4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 29 apresenta as micrografias de MEV das quatro amostras, nas quais se observam agregados do tipo roseta (*rossete-like aggregates*), formados por lamelas radiais e lamelas com bordas onduladas, típicas das esmectitas. Essa morfologia é consistente com o crescimento lamelar característico das esmectitas e reflete a organização dos agregados em escala micrométrica (p. ex., Neaman *et al.* 2003, Paz *et al.* 2011, Souza-Santos 1989).

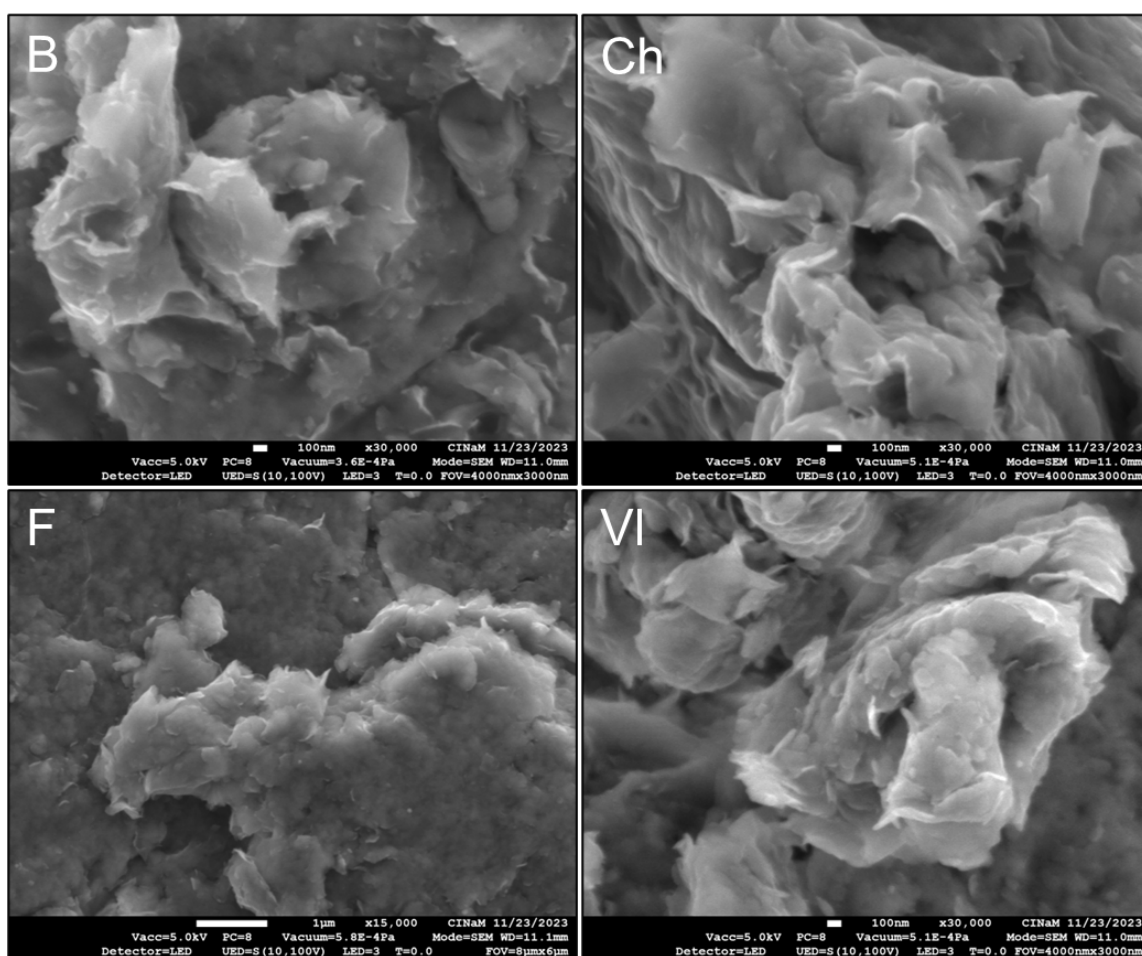


Figura 29- Micrografias MEV das subfrações $<0,1 \mu\text{m}$ mostrando agregados tipo roseta (B, Ch, VI) e lamelas com bordas onduladas (F) nas esmectitas.

5.4.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As micrografias de MET das quatro amostras revelaram a morfologia tatóide típica das esmectitas. No plano *a-b*, observam-se agregados planos muito finos com bordas irregulares (Figura 30a). Nas partículas orientadas subverticalmente (Figura 30b-30e), observam-se lamelas flexuosas de longa extensão lateral, empilhadas em até 11 camadas reticulares (Figura 30e), com numerosas falhas de empilhamento (*stacking faults*) (Figura 30b-30d) e discordâncias de borda, características da desordem estrutural das esmectitas (p. ex., Garcia-Romero *et al.* 2021, Warr *et al.* 2024).

Todas as amostras apresentaram distâncias basais médias de ~ 10 - 11 Å (Figura 30e), típicas das esmectitas- Ca^{2+} sob vácuo, condição que provoca a perda da água interlamelar.

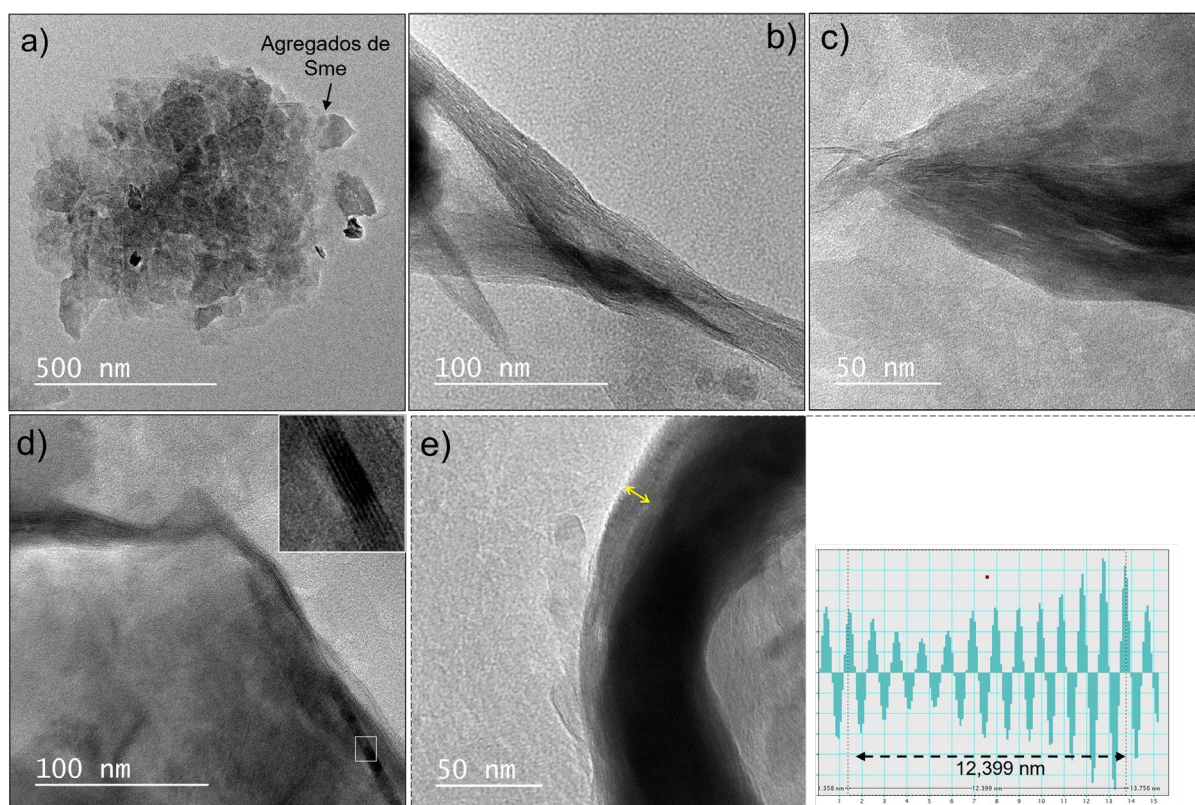


Figura 30- Micrografias MET das esmectitas nas subfrações $<0,1 \mu\text{m}$. a) Agregados de esmectita orientados no plano *a-b* em Formosa; e partículas orientadas subverticalmente em b) Chocolate, c) Verde Lodo, d) Formosa, com o detalhe mostrando um pacote de esmectita, e, e) Bofe. Em Bofe, observa-se um pacote de esmectita com 11 camadas (linha amarela) e tamanho médio de $11 \text{ \AA}$. Sme: esmectita.

Adicionalmente, pequenas partículas pseudo-hexagonais dentro de agregados maiores de esmectita, junto com formas tabulares (*lath shapes*), foram observadas em todas as amostras. Ambas as morfologias indicam um crescimento cristalino resultante de um processo

de nucleação ocorrido na superfície dos agregados maiores (Figura 31) (p. ex., Warr *et al.* 2024).

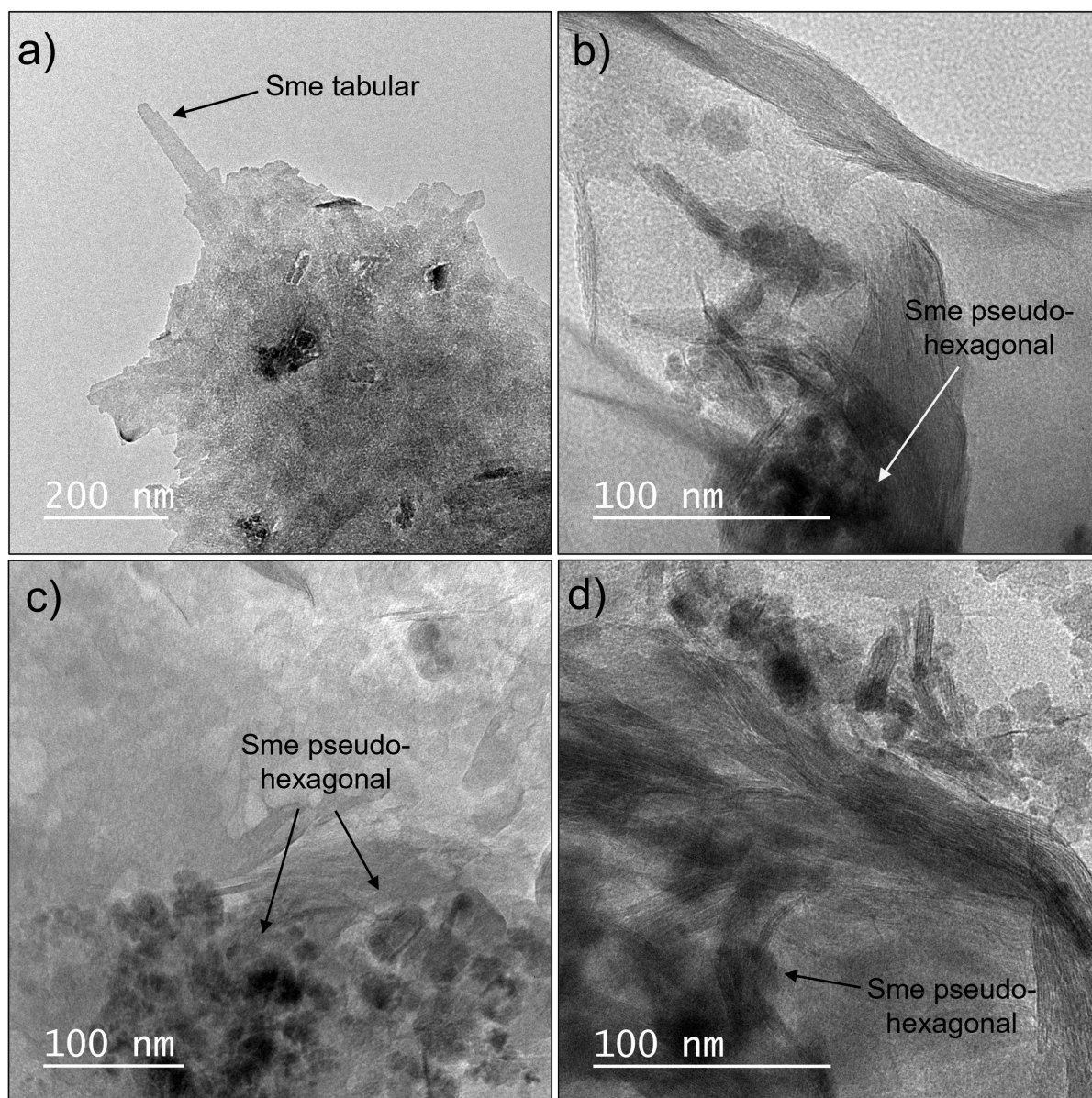


Figura 31- Micrografias MET mostrando morfologias tabulares e pseudo-hexagonais das esmectitas nas subfrações $<0,1 \mu\text{m}$. a) e b) Chocolate, c) Formosa e d) Verde Lodo. Sme: esmectita.

Quanto às impurezas minerais, em todas as amostras foram observados pequenos óxidos de ferro e/ou partículas de ferro amorfo, intimamente misturados com a esmectita, com morfologia de agregados esponjosos e sem bordas bem definidas (Figura 32). A caulinita foi identificada em todas as amostras, exceto em Chocolate, e foi particularmente abundante em Verde Lodo, conforme confirmado por DRX e FTIR. Em concordância com as análises DRX, outras fases também foram observadas, incluindo mica em Verde Lodo e fases de sílica amorfa em Bofe. O anatásio foi identificado nas amostras Bofe e Verde Lodo.

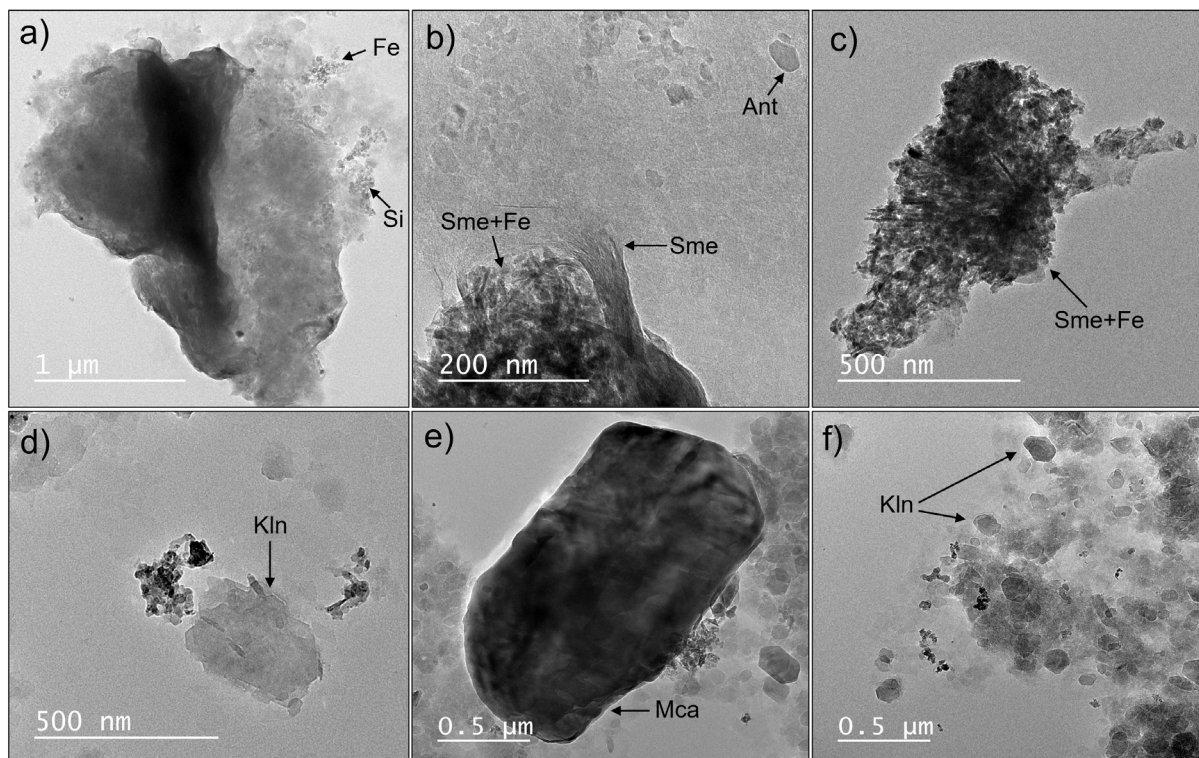


Figura 32- Micrografias MET das impurezas nas subfrações <0,1 µm. a) e b) Bofe, c) Chocolate, d) Formosa, e) e f) Verde lodo. Sme: esmectita, Kln: caulinita, Ant: anatásio, Mca: mica.

5.4.4 Propriedades das esmectitas

5.4.4.1 Distribuição da carga de camada

Para determinar a distribuição de carga da camada entre as folhas octaédricas e tetraédricas, as amostras H-K (tratamento Hofmann-Klemen) foram investigadas. Os espectros de FTIR revelaram mudanças significativas entre as amostras H-K e as amostras saturadas com Ca (Figura 33), atribuídas à migração de Li^+ para os sítios octaédricos anteriormente vazios nas esmectitas com carga octaédrica (isto é, montmorillonitas), o chamado efeito Greene-Kelly ou Hofmann-Klemen (Hofmann & Klemen 1950, Greene-Kelly 1953).

Para as amostras mais ricas em esmectita, Chocolate e Bofe, todas as mudanças espectrais após o tratamento H-K são amplamente descritas na literatura e são típicas de amostras montmorilloníticas, ou seja, esmectitas com carga octaédrica (p. ex., Calvet & Prost 1971, Madejová *et al.* 1996, 2000, Petit *et al.* 1998, 2002). Notavelmente, o aparecimento de um ombro em 3670 cm^{-1} é atribuído à banda de estiramento $\nu\text{AlMgLiOH}$, proveniente dos

domínios trioctaédricos locais formados devido à migração de Li^+ dentro da folha octaédrica da esmectita. O aparecimento desta banda de 3670 cm^{-1} é observado nas quatro amostras, indicando que todas as esmectitas possuem carga octaédrica. De acordo com a literatura, o surgimento da banda de 3670 cm^{-1} após o tratamento H-K é acompanhado pelo deslocamento da banda principal de Si-O de ~ 1035 para $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$, e das bandas de flexão $\delta(\text{Al}_2\text{OH})$ e $\delta(\text{AlMgOH})$ de ~ 914 para $\sim 930\text{ cm}^{-1}$ e de 836 para 850 cm^{-1} , respectivamente. A banda $\delta(\text{AlMgOH})$ não foi detectada em Verde Lodo devido à sobreposição com a caulinita. Em todas as amostras, exceto Chocolate, a banda remanescente em $\sim 914\text{ cm}^{-1}$ após o tratamento com H-K corresponde à caulinita.

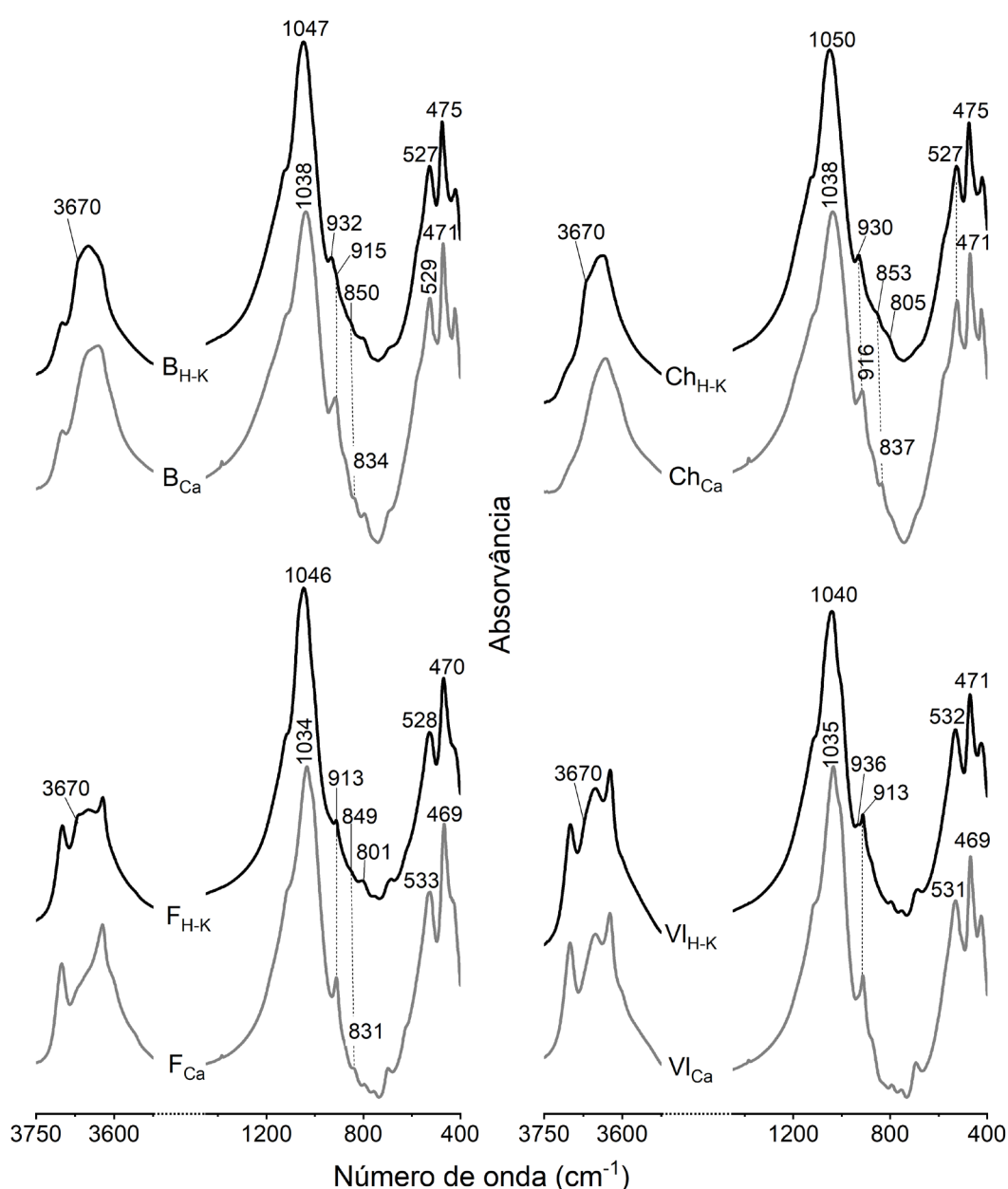


Figura 33- Espectros de FTIR das subfrações $<0,1\text{ }\mu\text{m}$ das amostras saturadas com Ca^{2+} antes (espectros cinza) e após o tratamento de Hofmann-Klemen (espectros pretos).

A porcentagem de redução de carga após o tratamento H-K foi quantificada segundo o método FTIR-NH₄⁺ (Petit *et al.* 1998, 1999, 2006), utilizando a intensidade integrada das bandas νNH₄⁺ em 1400-1440 cm⁻¹ medida antes e depois do tratamento H-K. As bandas de νNH₄⁺ foram normalizadas com a banda principal de estiramento de Si-O em 1020 cm⁻¹. Os resultados mostraram que a porcentagem de redução de carga representa entre 64% e 79% da carga total (Figura 34). Devido à significativa contribuição espectral da caulinita que afeta a normalização dos espectros, os resultados obtidos para Verde Lodo e Formosa são muito menos robustos em comparação com Chocolate, a amostra mais rica em esmectita. Contudo, esses resultados indicaram que todas as esmectitas possuem uma carga octaédrica dominante, mas também uma quantidade significativa de carga tetraédrica.

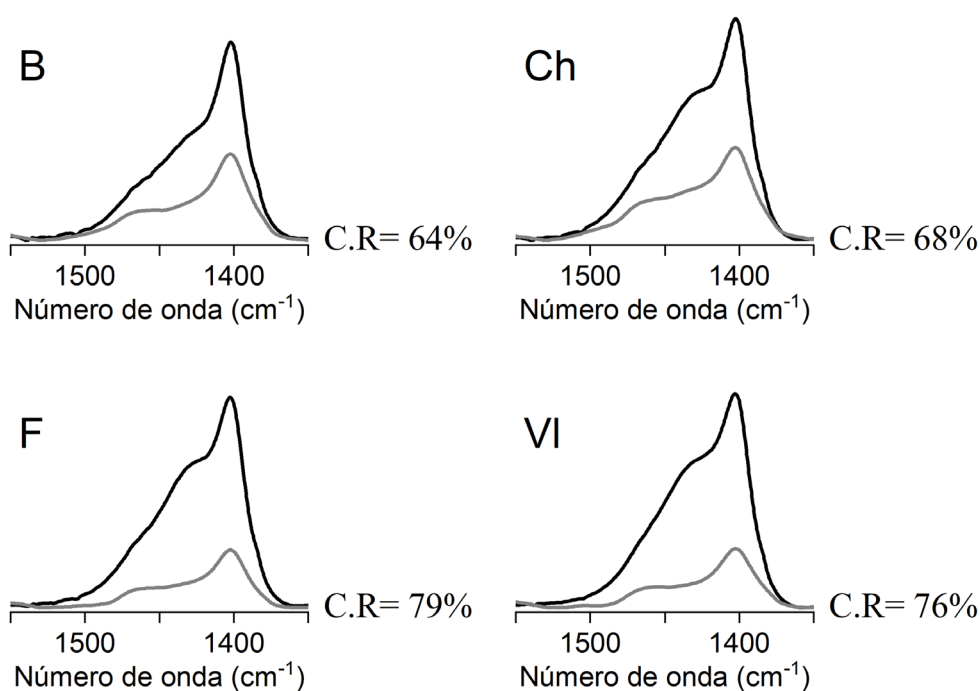


Figura 34- Espectros de FTIR da banda de deformação νNH₄⁺ (1400-1500 cm⁻¹) subfrações <0,1 μm antes (bandas pretas) e após (bandas cinza) o tratamento H-K, mostrando a porcentagem de carga reduzida (C.R) após o tratamento.

5.4.4.2 Comportamento de inchamento

Para relacionar a distribuição da carga de camada com a reatividade das esmectitas, o comportamento de inchamento das esmectitas após o tratamento H-K e a solvatação com EG foi analisado por meio da modelagem dos difratogramas de raios X (Figura 35), com os algoritmos de Drits e colaboradores (Sakharov & Drits 1973, Drits & Sakharov 1976, Drits *et al.* 1997, Sakharov *et al.* 1999).

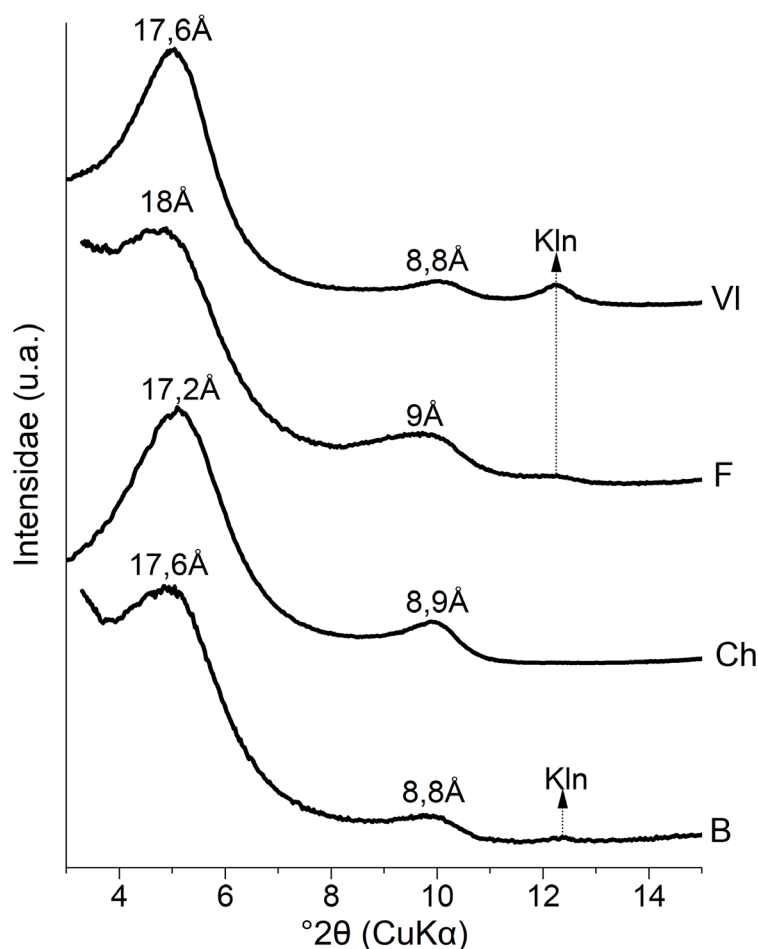


Figura 35- Difractogramas de raios X das subfrações <0,1 μm após o tratamento de H-K e solvatação com EG. As reflexões em ~ 17 Å e ~ 9 Å correspondem as esmectitas. Kln: caulinita.

Os parâmetros estruturais ótimos utilizados estão listados na Tabela 16. Todas as amostras foram modeladas satisfatoriamente da mesma forma utilizando duas contribuições: 1) uma fase de esmectita com intercamadas 2EG; e 2) uma estrutura interestratificada aleatoriamente composta por intercamadas 2EG-1EG-0EG (Figura 36). Essas contribuições revelaram camadas com ligeiras variações em sua distribuição de carga.

Tabela 16- Proporção geral de camadas utilizada para o ajuste do perfil de DRX das amostras tratadas com H-K após solvatação com EG.

Amostra	N (número médio de camadas no domínio de espalhamento coerente)	% 2 EG	% 1 EG	% 0 EG
Bofe	2,7	70	15	15
Chocolate	3,0	73	18	9
Formosa	2,5	80	7,5	12,5
Verde Lodo	3,2	84	10,5	5, 5

N: mean number of layers in the coherent scattering domain.

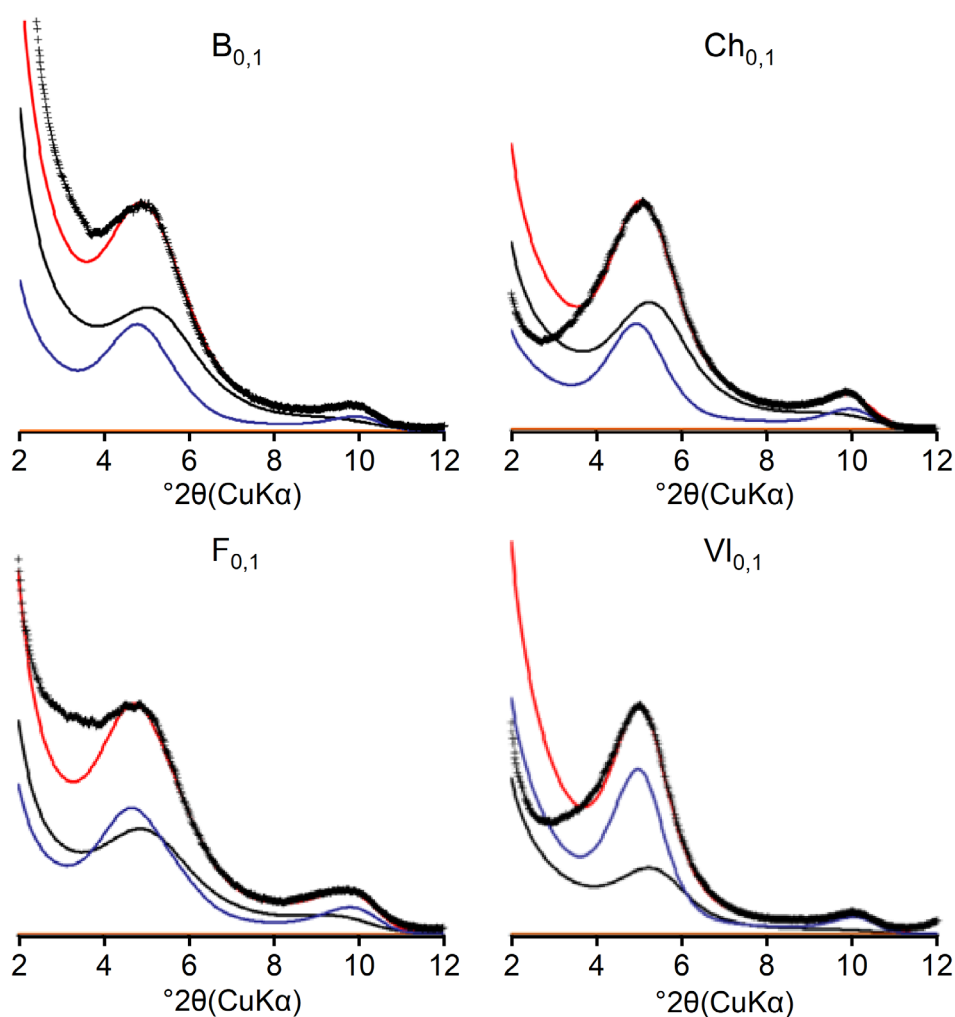


Figura 36- Modelagem DRX do comportamento de inchamento das subfrações $<0,1 \mu\text{m}$ após o tratamento de Hofmann-Klemen (H-K) e solvatação com EG. Linhas azuis: modelo de uma fase pura de esmectita com camadas 2EG; linhas pretas: modelo de uma estrutura interestratificada com camadas 2EG-1EG-0EG; linhas vermelhas: modelo ajustado.

Em todas as amostras, entre 70 e 84% das camadas após o tratamento H-K são do tipo 2EG, e a maioria das camadas (85 a 95%) retiveram uma carga tetraédrica suficientemente elevada para induzir o inchamento (ou seja, 2EG + 1EG; Tabela 16). Apenas uma fração menor das camadas (de 5% em Verde Lodo a 15% em Bofe) apresentou uma carga residual muito baixa para permitir o inchamento (ou seja, as camadas 0EG).

Em Chocolate e Bofe, a carga tetraédrica mínima necessária para induzir esse inchamento foi estimada em $\sim 0,15$ por meia unidade de fórmula (u.f.), determinada a partir da razão entre a proporção de camadas inchadas (2EG + 1EG) (Tabela 16) e a carga tetraédrica média calculada a partir da fórmula estrutural geral (Tabela 18) – ajustada segundo os

resultados da redução de carga obtidos por FTIR (C.R na Figura 34) – (equação 9), assumindo-se que toda a carga remanescente após o tratamento H-K é tetraédrica.

Em Verde Lodo e Formosa, a presença significativa de caulinita impediu a estimação precisa dessa carga, mas pôde-se assumir razoavelmente que a carga tetraédrica dessas esmectitas está na mesma faixa.

$$\text{Carga necessária para induzir inchamento} = \text{Carga tetraédrica (u.f.)} / \text{camadas 2EG+1EG} \quad (9)$$

Notavelmente, o valor de $\sim 0,15$ u.f. é consideravelmente inferior quando comparado com a carga mínima de $\sim 0,24$ u.f. geralmente relatada na literatura como necessária para induzir o inchamento das camadas nas esmectitas (Malla & Douglas 1987). No entanto, resultados obtidos em esmectitas sintéticas de Zn (stevensitas) mostraram que amostras com cargas ainda menores ($\sim 0,1$ u.f.) podem apresentar inchamento completo quando solvatadas com etilenoglicol. Esses resultados sugerem que a carga mínima necessária para que uma esmectita permaneça inchável é provavelmente menor do que é geralmente aceito (Petit *et al.* 2008). Adicionalmente, os domínios coerentes pequenos induzem o alargamento das reflexões basais (Köster *et al.* 1999), o que sugere que o tamanho das partículas também pode influenciar o comportamento de inchamento das esmectitas: em partículas menores, a carga mínima necessária para inchar parece ser menor.

Os resultados indicam que a carga tetraédrica está distribuída de forma relativamente homogênea entre todas as partículas de cada amostra. Portanto, a maioria das partículas de cada esmectita estão constituídas por camadas com carga tetraédrica suficiente ($\geq 0,15$ u.f.) para inchar após o tratamento H-K, enquanto algumas contêm camadas cuja carga não atinge o limite necessário para o inchamento. Além disso, a proporção de partículas inchadas correlaciona-se diretamente com a carga tetraédrica média das amostras (Tabela 18). Assim, todas as amostras (tratadas com H-K) são esmectitas de camadas mistas, compostas por camadas incháveis com cargas tetraédricas $\geq 0,15$ u.f. interestratificadas com camadas não incháveis com cargas tetraédricas $\leq 0,15$ u.f.

5.4.5 Caracterização química das esmectitas

A composição química das esmectitas foi determinada em duas escalas: 1) na escala macroscópica, por MEV-EDS no modo de análise de área (seis medidas por amostra); e 2) na

escala de partículas individuais, por MET-EDS. Ambas as análises foram realizadas nas amostras saturadas com Ca^{2+} .

Devido à presença de impurezas, os resultados da composição química macroscópica foram corrigidos segundo os resultados quantitativos de Rietveld (Tabela 15), baseando-se na composição ideal da caulinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, – a principal impureza na maioria das amostras – e SiO_2 para a cristobalita em Bofe. A composição química macroscópica média é mostrada na Tabela 17 e apresentada no diagrama ternário da Figura 38. Dentre os óxidos reportados antes da correção, somente o TiO_2 não esteve presente na estrutura da esmectita, sendo atribuído ao anatásio e/ou Ti amorfo, conforme as observações MET (Figura 32, seção 5.4.3.2).

Tabela 17- Composição química macroscópica média (% óxidos) das subfrações $<0,1 \mu\text{m}$ medida por MEV-EDS.

Amostra	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	CaO	TiO_2
B	64,98	23,13	6,29	2,15	0,09	2,75	0,53
B*	65,16	23,16	6,48	2,22	0,09	2,83	
Ch	63,27	22,38	7,00	3,30	0,20	3,19	0,56
F	62,07	24,22	6,29	3,82	0,59	2,65	0,25
F*	62,55	23,56	6,53	3,97	0,62	2,75	
VI	59,60	25,70	9,65	1,85	0,31	2,43	0,39
VI*	60,48	23,57	10,76	2,06	0,34	2,71	

* composição química das esmectitas após a correção das impurezas. Em Chocolate (Ch) não foi feita a correção dos dados devido à ausência de impurezas.

Já na análise pontual por MET-EDS, foram realizadas de 7 a 30 medidas nas amostras, principalmente sobre as esmectitas, mas também sobre as impurezas minerais, avaliando a heterogeneidade química em nível de partícula, e diferenciando a esmectita da caulinita pela morfologia tactóide típica da primeira (seção 5.4.3).

Segundo o diagrama ternário $\text{M}^+-4\text{Si}-\text{R}^{2+}$ de Meunier & Velde (1989) (Figura 37), observa-se que a maioria das partículas nas quatro amostras corresponde a montmorillonitas com baixa carga de camada. Em Chocolate, observam-se ligeiras variações entre as partículas, principalmente no componente M^+ ($\text{M}^+=\text{K}+2\text{Ca}$), possivelmente derivadas da perda de elementos leves da intercamada durante a medição, embora estas tenham sido realizadas com um tempo de contagem curto (p. ex., Ma *et al.* 1998, Nieto *et al.* 1996).

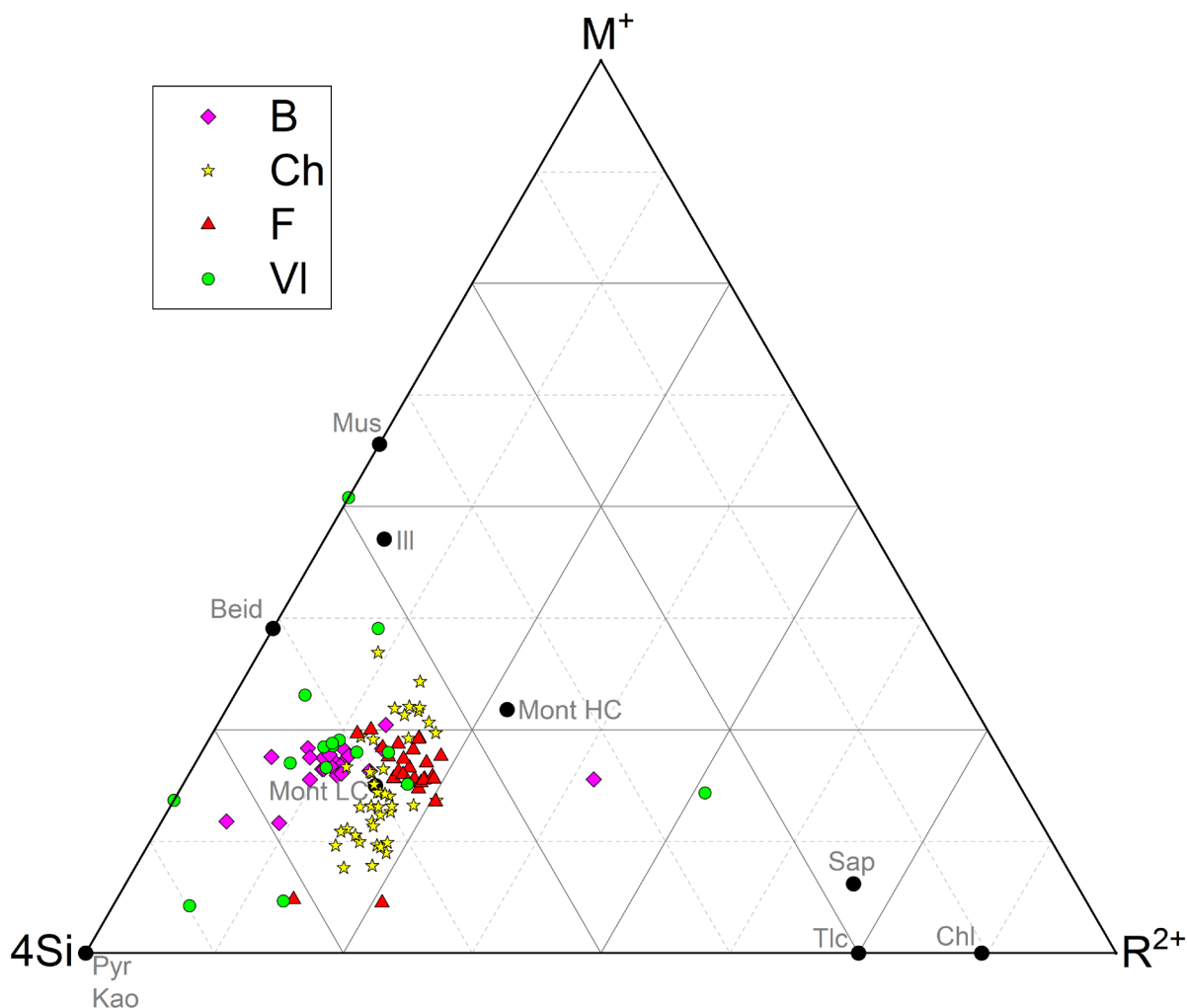


Figura 37- Projeção no diagrama M^{+} - $4Si$ - R^{2+} (Meunier & Velde, 1989) das análises pontuais MET-EDS) nas subfrações $<0,1 \mu m$ saturadas com Ca^{2+} . $M^{+}=K+2Ca$, $R^{2+}=Mg$, $4Si= Si/4$.

A composição química exclusiva das partículas de esmectitas medidas por MET-EDS plotadas nos diagramas ternários, revelou pequenas variações nas razões dos principais cátions $SiO_2/Fe_2O_3/Al_2O_3$ dentro das partículas de cada amostra (Figura 38a). O diagrama ternário $MgO/Fe_2O_3/Al_2O_3$ (Figura 38b) mostrou um teor de Mg relativamente consistente em todas as partículas de cada esmectita. Em contraste, os teores de Fe e Al apresentaram notável variabilidade, o que pode estar relacionado às observações de agregados de esmectita+óxidos de Fe amorfos (Figura 32, seção 5.4.3.2).

Os resultados pontuais foram consistentes com os resultados macroscópicos, refletindo a relativa homogeneidade química da esmectita.

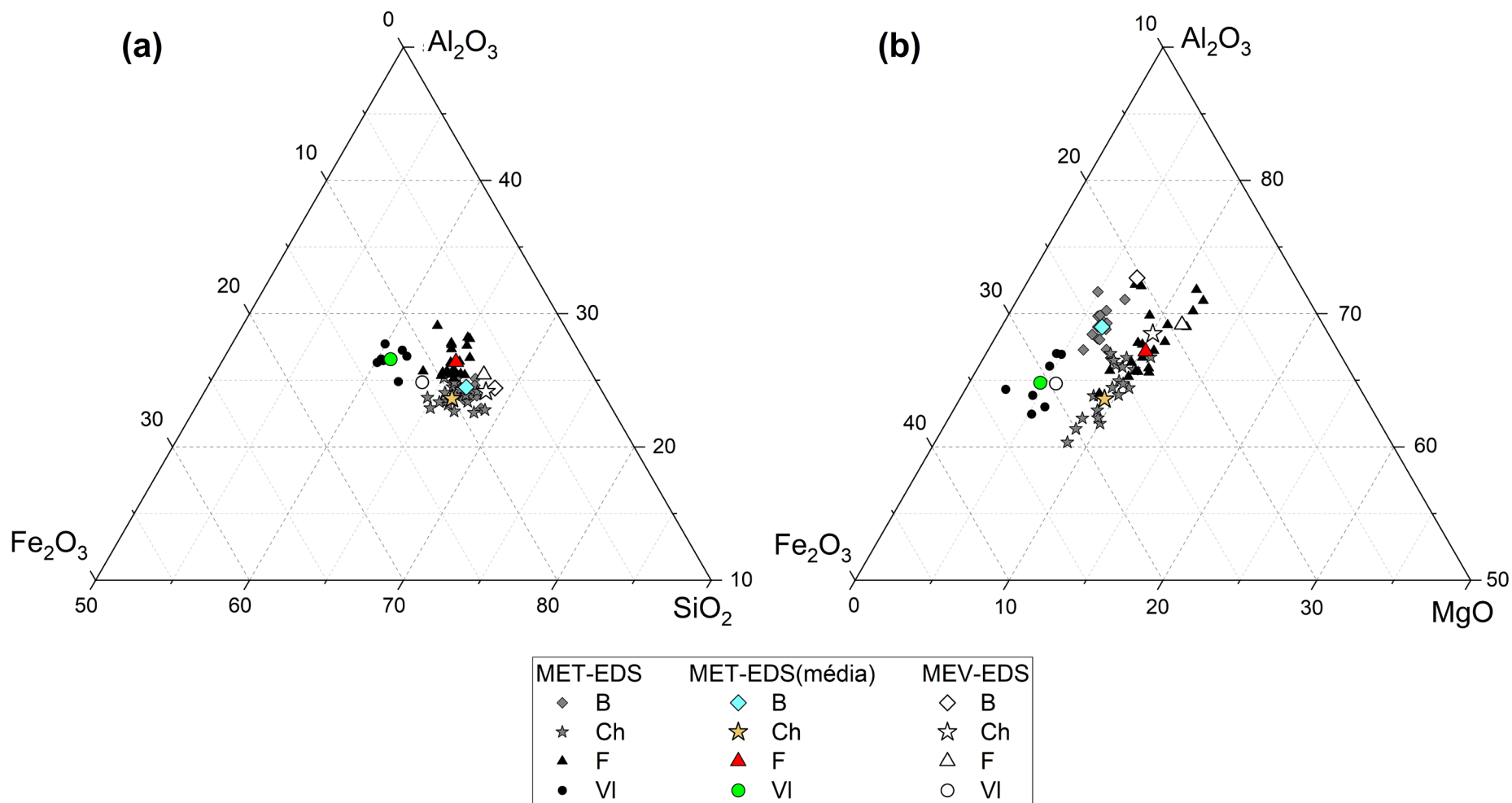


Figura 38- Composição química das esmectitas saturadas com Ca^{2+} por MET-EDS (análise pontual) e MEV-EDS (análise macroscópica) nas subfrações $<0,1 \mu\text{m}$ (% de óxidos).

5.4.5.1 Determinação da fórmula estrutural

As fórmulas estruturais representativas das esmectitas foram calculadas considerando 22 cargas negativas. O Fe foi assumido como Fe^{3+} de acordo com os resultados de FTIR e Mössbauer, e o Mg^{2+} medido por MET-EDS foi inteiramente atribuído à folha octaédrica, assumindo a remoção completa do Mg^{2+} intercarnada durante o processo de homoionização com Ca^{2+} . O teor de Al^{3+} tetraédrico foi estimado a partir da distribuição da carga de camada usando os dados de FTIR (seção 5.4.4.1, Figura 34). A ocupação octaédrica foi estrangida para 2,0 u.f., uma vez que não foi possível observar nenhum domínio trioctaédrico local por FTIR. O Al^{3+} e o Fe^{3+} octaédricos foram ajustados para atender aos estrangimentos, respeitando as respectivas intensidades relativas das bandas de flexão OH nas amostras (Tabela 18).

Tabela 18- Fórmulas estruturais gerais das esmectitas calculadas a partir de FTIR e MET-EDS (por meia unidade de fórmula, u.f.).

Amostra	IVSi^{4+}	IVAl^{3+}	VIAl^{3+}	VIFe^{3+}	VIMg^{2+}	Carga de camada	Carga octaédrica	Ocupação octaédrica
Bofe	3,88	0,12	1,46	0,32	0,22	0,34	0,22	2,00
Chocolate	3,85	0,15	1,37	0,32	0,31	0,46	0,31	2,00
Formosa	3,91	0,09	1,42	0,25	0,34	0,43	0,34	2,00
Verde Lodo	3,86	0,14	1,38	0,44	0,18	0,32	0,18	2,00

As fórmulas estruturais das quatro esmectitas são relativamente semelhantes. Todas as esmectitas exibiram Al^{3+} tetraédrico ($\sim 0,1$ u.f.) e uma carga octaédrica dominante, derivada exclusivamente das substituições de Mg^{2+} . A carga de camada é baixa, variando de 0,32 u.f. (Verde Lodo) a 0,46 u.f. (Chocolate). O Al^{3+} é o cátion octaédrico dominante, com substituições menores de Fe^{3+} e Mg^{2+} .

A esmectita Formosa apresenta a maior carga octaédrica, devido ao maior teor de Mg^{2+} , mas a menor carga tetraédrica, resultando em uma carga de camada na mesma faixa que as outras amostras. Essas fórmulas concordam com os espectros de FTIR (Figura 28), pois as substituições de Fe^{3+} foram geralmente maiores do que as de Mg^{2+} , exceto em Formosa, onde a substituição de Mg^{2+} é maior, consistente com o aumento da intensidade da banda $\sim 836 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 28b). Em Verde Lodo, o teor de Mg^{2+} é provavelmente superestimado devido à banda FTIR $\sim 836 \text{ cm}^{-1}$ mais fraca, enquanto seu maior Fe^{3+} octaédrico se alinha com o aumento da banda 873 cm^{-1} .

As fórmulas estruturais de cada uma das partículas foram calculadas exclusivamente a partir dos dados MET-EDS, considerando como única restrição a ocupação octaédrica de 2,0 u.f. (Tabela 19). Um exemplo do procedimento do cálculo das fórmulas é apresentado na Tabela 20.

Tabela 19- Fórmulas estruturais das partículas individuais de esmectita calculadas a partir da análise MET-EDS (por meia unidade de fórmula, u.f.).

(continua)								
Amostra	Análise	Si	Al(IV)	Al(VI)	Fe ³⁺	Mg	Carga de camada	Carga octaédrica
Bofe	1	3,75	0,25	1,41	0,33	0,26	0,52	0,26
	2	3,85	0,15	1,48	0,34	0,18	0,33	0,18
	3	3,81	0,19	1,50	0,30	0,21	0,40	0,21
	4	3,84	0,16	1,44	0,36	0,20	0,36	0,20
	5	3,79	0,21	1,44	0,35	0,21	0,42	0,21
	6	3,73	0,27	1,46	0,34	0,20	0,47	0,20
	7	3,73	0,27	1,46	0,33	0,21	0,48	0,21
	8	3,87	0,13	1,48	0,35	0,17	0,30	0,17
	9	3,85	0,15	1,46	0,36	0,19	0,34	0,19
	10	3,75	0,25	1,45	0,34	0,21	0,46	0,21
	11	3,78	0,22	1,45	0,36	0,19	0,42	0,19
	12	3,84	0,16	1,47	0,35	0,18	0,34	0,18
	13	3,84	0,16	1,50	0,35	0,14	0,30	0,14
	14	3,84	0,16	1,42	0,39	0,18	0,35	0,18
	15	3,89	0,11	1,42	0,35	0,22	0,33	0,22
Média		3,81	0,19	1,46	0,34	0,22	0,39	0,22
SD		0,05	0,05	0,03	0,02	0,03	0,07	0,03
Chocolate	1	3,77	0,23	1,36	0,31	0,33	0,55	0,33
	2	3,66	0,34	1,32	0,33	0,35	0,69	0,35
	3	3,70	0,30	1,32	0,38	0,30	0,61	0,30
	4	3,74	0,26	1,20	0,48	0,32	0,58	0,32
	5	3,74	0,26	1,41	0,29	0,30	0,55	0,30
	6	3,75	0,25	1,29	0,43	0,28	0,53	0,28
	7	3,71	0,29	1,32	0,40	0,29	0,57	0,29
	8	3,75	0,25	1,33	0,39	0,28	0,52	0,28
	9	3,67	0,23	1,22	0,46	0,32	0,65	0,32
	10	3,87	0,13	1,38	0,32	0,30	0,42	0,30
	11	3,83	0,17	1,33	0,39	0,28	0,44	0,28
	12	3,78	0,22	1,36	0,35	0,30	0,52	0,30
	13	3,80	0,20	1,44	0,27	0,29	0,49	0,29
	14	3,83	0,17	1,39	0,30	0,31	0,48	0,31
	15	3,79	0,21	1,37	0,36	0,27	0,48	0,27
	16	3,81	0,19	1,33	0,35	0,31	0,50	0,31

								(conclusão)
Amostra	Análise	Si	Al(IV)	Al(VI)	Fe ³⁺	Mg	Carga de camada	Carga octaédrica
Chocolate	17	3,78	0,22	1,33	0,36	0,31	0,53	0,31
	18	3,80	0,20	1,40	0,33	0,27	0,47	0,27
	19	3,75	0,25	1,37	0,34	0,29	0,54	0,29
	20	3,81	0,19	1,45	0,30	0,25	0,44	0,25
	21	3,78	0,22	1,41	0,33	0,26	0,49	0,26
	22	3,79	0,21	1,39	0,28	0,32	0,53	0,32
Média		3,78	0,22	1,37	0,34	0,31	0,52	0,31
SD		0,05	0,05	0,04	0,04	0,02	0,06	0,02
Formosa	1	3,68	0,32	1,39	0,25	0,36	0,68	0,36
	2	3,64	0,36	1,50	0,27	0,23	0,59	0,23
	3	3,72	0,28	1,41	0,29	0,30	0,58	0,30
	4	3,65	0,35	1,47	0,23	0,30	0,66	0,30
	5	3,64	0,36	1,49	0,14	0,37	0,72	0,37
	6	3,61	0,39	1,44	0,20	0,36	0,75	0,36
	7	3,69	0,31	1,39	0,28	0,33	0,64	0,33
	8	3,65	0,35	1,35	0,31	0,33	0,68	0,33
	9	3,67	0,33	1,38	0,27	0,35	0,68	0,35
	10	3,71	0,29	1,38	0,29	0,33	0,63	0,33
	11	3,69	0,31	1,39	0,30	0,32	0,62	0,32
	12	3,67	0,33	1,42	0,21	0,36	0,69	0,36
	13	3,68	0,32	1,43	0,18	0,39	0,71	0,39
	14	3,68	0,32	1,38	0,25	0,37	0,69	0,37
	15	3,64	0,36	1,46	0,15	0,39	0,74	0,39
	16	3,68	0,32	1,38	0,33	0,28	0,60	0,28
	17	3,63	0,37	1,48	0,11	0,40	0,77	0,40
	18	3,67	0,33	1,42	0,26	0,32	0,66	0,32
	19	3,73	0,27	1,41	0,25	0,34	0,62	0,34
Média		3,67	0,33	1,42	0,25	0,34	0,66	0,34
SD		0,03	0,03	0,04	0,06	0,04	0,06	0,04
Verde Lodo	1	3,54	0,46	1,36	0,55	0,09	0,56	0,09
	2	3,50	0,50	1,41	0,42	0,17	0,67	0,17
	3	3,59	0,41	1,43	0,41	0,16	0,57	0,16
	4	3,62	0,38	1,33	0,49	0,18	0,56	0,18
	5	3,53	0,47	1,36	0,47	0,17	0,64	0,17
	6	3,57	0,43	1,43	0,39	0,17	0,61	0,17
	7	3,52	0,48	1,34	0,45	0,21	0,69	0,21
Média		3,55	0,45	1,38	0,44	0,18	0,62	0,18
SD		0,04	0,04	0,04	0,05	0,04	0,06	0,04

Tabela 20- Exemplo do procedimento de cálculo das fórmulas estruturais baseado em 22 cargas negativas a partir da análise MET-EDS. Amostra Bofe análise 15.

Óxidos	O (%)	M (g/mol)	C	D= C · #ox.	E= (O·D)/M	E''= (22/ΣE)·E	P= F/C (u.f.)	Cátion
SiO ₂	65,18	60,08	4,00	4,00	4,34	15,57	3,89	^{IV} Si ⁴⁺
Al ₂ O ₃	21,76	101,96	3,00	6,00	1,28	4,6	0,11	^{IV} Al ³⁺
							-0,11	C.Tet. (u.f.)
							33	C.Tet. (%)
							1,42	^{VI} Al ³⁺
Fe ₂ O ₃	8,09	159,69	3,00	6,00	0,30	1,09	0,35	^{VI} Fe ³⁺
MgO	2,48	40,30	2,00	2,00	0,12	0,44	0,22	^{IV} Mg ²⁺
							-0,22	C.Oct. (u.f.)
							67	C.Oct. (%)
							2,00	ΣIV
K ₂ O	0,36	94,20	1,00	2,00	0,01	0,03	0,03	Inter. K ⁺
CaO	2,13	56,08	2,00	2,00	0,08	0,27	0,14	Inter. Ca ²⁺
Total	100	512,31				Σ 6,13	0,30	

O: Teor do óxido medido; M: massa molar; C: carga do cátion; #ox.: número de cátions por molécula de óxido; E: equivalente; E'': equivalente ajustado; P: proporção atômica do cátion; C.Tet: carga tetraédrica; C.Oct: carga octaédrica; u.f.: meia unidade de fórmula.

5.5 COMPORTAMENTO TÉRMICO E SIMETRIA OCTAÉDRICA DAS ESMECTITAS

Estudos anteriores reportaram temperaturas de desidroxilação $<500\text{ }^{\circ}\text{C}$ para as quatro amostras, tanto nas amostras brutas quanto nas frações $<2\text{ }\mu\text{m}$, (p. ex., Amorim *et al.* 2004, 2006, Aranha *et al.* 2007, Paz *et al.* 2012), comportamento típico das esmectitas férricas (nontronitas) ou beidellitas (Drits *et al.* 1995, 1998). Esse comportamento tem sido atribuído exclusivamente ao teor de ferro total das amostras, tanto na estrutura octaédrica da esmectita quanto em minerais acessórios ricos em ferro.

Entretanto, essas temperaturas observadas levantam questionamentos sobre a configuração de folha octaédrica, pois a temperatura de desidroxilação das esmectitas é controlada principalmente por fatores estruturais dessa folha, tais como substituições isomórficas e simetria (*cis* vacante ou *trans* vacante), e não apenas pelo teor de ferro.

Para elucidar os fatores estruturais que governam o comportamento térmico das amostras, nesta seção apresenta-se a caracterização estrutural da folha octaédrica com base em dados de análise térmica. Esta técnica é considerada a ferramenta mais prática e amplamente aceita na literatura para estudar a estrutura octaédrica das esmectitas, uma vez que, devido à sua desordem turbostrática, técnicas como a DRX não são eficazes.

5.5.1 Comportamento térmico das amostras: desidratação e desidroxilação

A análise TG/DTG das frações $<0,1\text{ }\mu\text{m}$ e $<2\text{ }\mu\text{m}$ revelou dois eventos térmicos principais característicos de esmectitas: (1) desidratação entre $72\text{-}100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (2) desidroxilação entre $463\text{-}472\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 39 e Apêndice D).

Nas subfrações $<0,1\text{ }\mu\text{m}$, o pico de desidratação foi acompanhado por um ombro em temperaturas mais elevadas, característica típica das esmectitas saturadas com Ca, devido à alta entalpia de hidratação do cátion Ca (Figura 39). A $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura na qual a desidratação estava praticamente completa em todas as amostras, a perda de massa foi significativamente maior nas subfrações $<0,1\text{ }\mu\text{m}$ (9-11%) do que nas frações $<2\text{ }\mu\text{m}$ (6-8%), observando-se uma correlação direta com o teor de esmectita: quanto maior o teor de esmectita, maior a perda de massa (Figura 40).

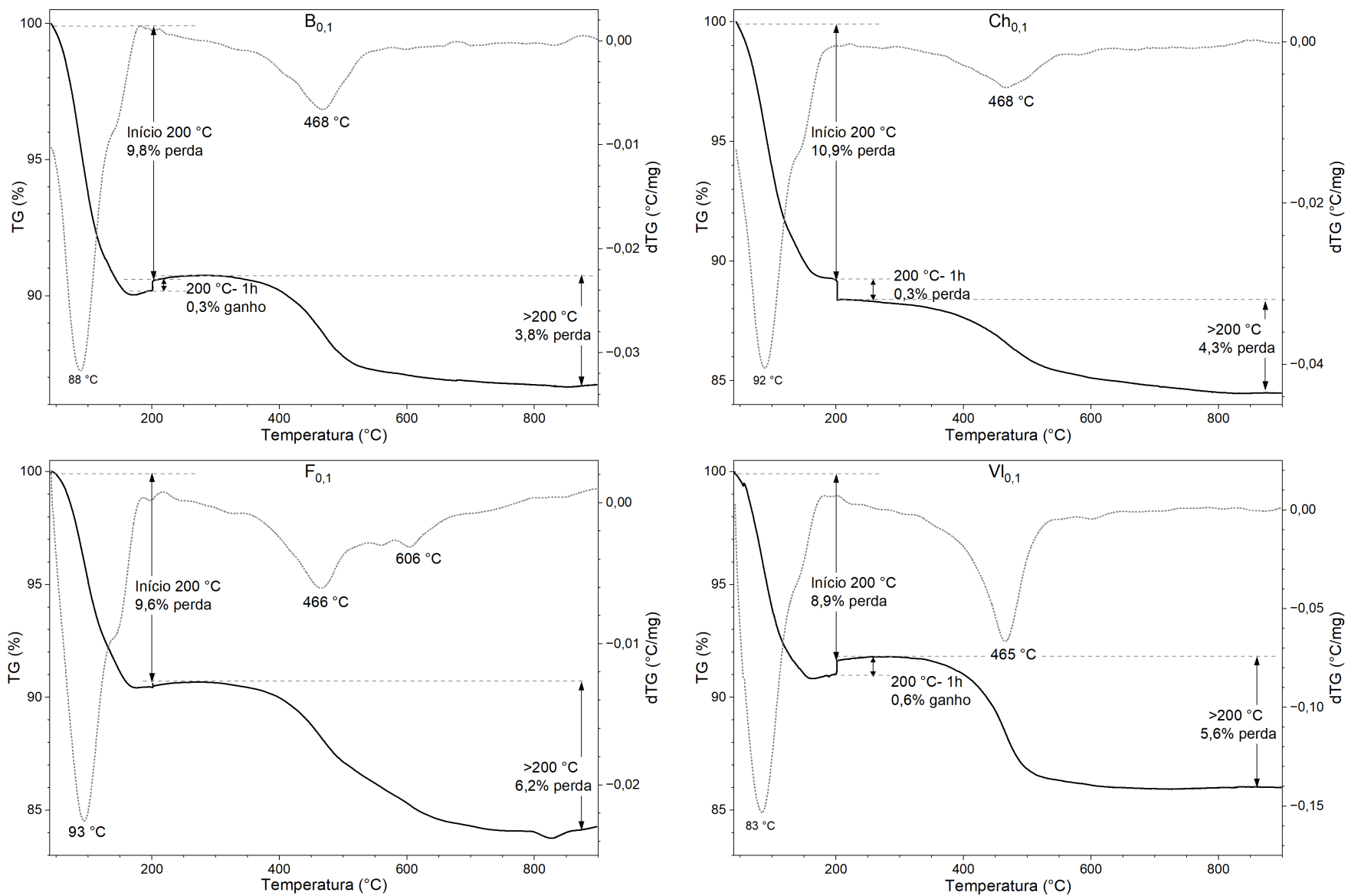


Figura 39- Análise térmica das subfrações <0,1 μ m das quatro amostras. Linha preta: curva TG, linha cinza: curvas DTG.

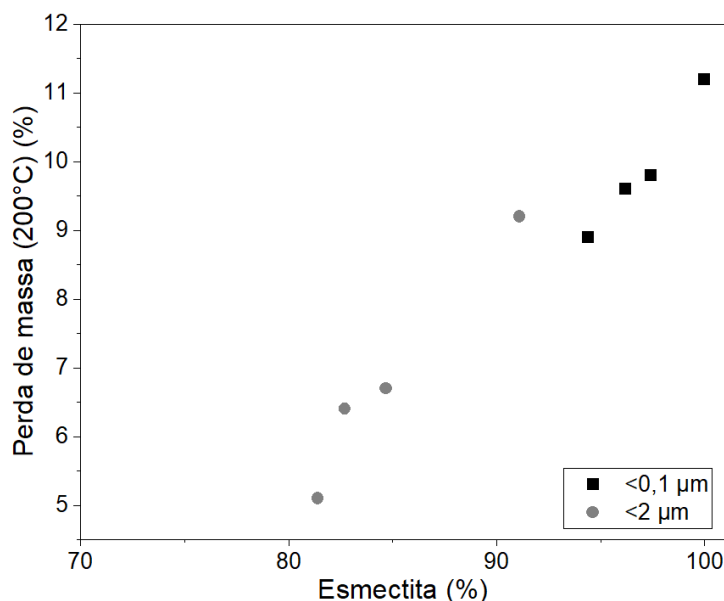


Figura 40- Teor de esmectita estimado pelo refinamento Rietveld (%) vs Perda de massa em 200 °C estimada por TG (%).

No entanto, essa correlação é válida apenas para comparações relativas entre amostras, e não para avaliações semiquantitativas, uma vez que a retenção de água intercamada também depende da entalpia de hidratação do cátion intercamada e das condições de pré-equilíbrio de umidade relativa (Derkowski & Kuligiewicz 2022, Kuligiewicz & Derkowski 2017, Środoń *et al.* 2009, Środoń & McCarty 2008). O pequeno ganho de massa registrado após a etapa isotérmica a 200 °C, é atribuído à absorção de moléculas de água do ambiente.

Em concordância com os trabalhos prévios, as temperaturas de desidroxilação nas subfrações <0,1 μm de todas as amostras (463-472 °C) foram inusualmente baixas para Al-esmectitas com carga octaédrica dominante. A perda de massa nesta etapa variou significativamente entre as amostras: Verde Lodo (5,6%) e Formosa (6,2%) apresentaram os maiores valores, atribuídos principalmente ao seu elevado teor de caulinita, a qual contém três vezes mais grupos OH por unidade fórmula disponíveis para formar H₂O do que a esmectita (Derkowski & Kuligiewicz 2022).

Bofe teve a menor perda (3,8%), possivelmente influenciada pela presença de cristobalita (ou material amorfo), apesar de seu baixo conteúdo, conforme estimado pelo refinamento Rietveld (seção 5.3.3). Chocolate, a amostra mais pura, apresentou uma perda de massa (4,3%) ligeiramente inferior aos valores teóricos para esmectitas saturadas em Ca e pobres em Fe (4,7-4,9%) (Derkowski & Kuligiewicz 2022). A ausência de reações entre 700-

900 °C em todas as amostras confirma a inexistência de domínios trioctaédricos, consistente com as análises DRX e FTIR (seções 5.4.1 e 5.4.2).

5.5.2 Caracterização da configuração octaédrica das esmectitas

Para entender o comportamento de desidroxilação observado, a simetria da folha octaédrica das esmectitas (configurações *cv* ou *tv*) foi analisada nas subfrações <0,1 µm com base na área relativa dos picos de desidroxilação abaixo e acima de 600 °C, segundo o método adaptado por Wang *et al.* (2020) e proposto por Drits *et al.* (1998) e Wolters & Emmerich (2007) (Tabela 7). Devido à alta pureza das amostras, principalmente à ausência de fases de óxidos/hidróxidos de ferro, e ao seu estado homoiônico, esse critério é considerado confiável, embora não se possa descartar completamente a influência do ferro amorfo (observado por MET, Figura 32, seção 5.4.3.2) e da caulinita.

Os resultados mostraram que as amostras de Boa Vista (Bofe, Chocolate e Verde Lodo) são puramente *tv*, apresentando uma única reação de desidroxilação bem definida abaixo de 600 °C. Já a amostra Formosa apresentou dois picos de desidroxilação, a 450 °C e 610 °C, atribuídos aos domínios *tv* e *cv*, respectivamente, com predominância da configuração *tv* (~80%) (Figura 41). A configuração *cv* minoritária é atribuída ao maior teor de Mg octaédrico, que tende a aumentar a estabilidade térmica segundo a sequência OH < Al-OH < Mg-OH (Wolters & Emmerich 2007).

Tipicamente, as montmorillonitas (carga octaédrica dominante) apresentam uma estrutura octaédrica *cv* com temperatura de desidroxilação >600 °C, enquanto as beidellitas e nontronitas apresentam uma configuração *tv* com temperaturas de desidroxilação <600 °C. Adicionalmente, cálculos teóricos sugerem que esmectitas puramente *tv* devem conter >1 mol/u.f. de ferro octaédrico, ou seja, serem esmectitas férricas (Wolters & Emmerich, 2007). Contudo, as amostras aqui estudadas, particularmente as de Boa Vista, divergem desse padrão, exibindo uma configuração *tv*, apesar de conterem <0,45 mol/u.f. de Fe e carga octaédrica dominante. Embora incomuns, casos semelhantes já foram documentados na literatura, como as montmorillonitas russas Gumbrin e Sarygiukh, que são puramente *tv*, mesmo contendo apenas 0,26 mol/u.f. de Fe octaédrico (Drits *et al.* 2004, Tsipursky & Drits 1984). Esses resultados sugerem que o teor de Fe necessário para induzir uma configuração exclusivamente *tv* é significativamente inferior a 1 mol/u.f. e confirmam a influência dos fatores estruturais na estabilidade térmica das amostras.

Uma possível explicação desse comportamento é que as significativas substituições tetraédricas de Al por Si podem provocar variações no ambiente local octaédrico (Zviagina *et al.* 2004). Tais substituições aumentam a carga negativa nos oxigênios apicais, potencialmente alterando as vibrações OH e, indiretamente, contribuindo para a estabilização da configuração octaédrica *tv*.

Desta forma, os resultados sugerem que o efeito combinado da carga tetraédrica e do teor de Fe octaédrico explica a configuração *tv* octaédrica observada: o Fe octaédrico promove a incorporação de Al na folha tetraédrica, aumentando assim a carga tetraédrica que é suficiente (>20%) para estabilizar a configuração *tv*, apesar da predominância da carga octaédrica. Essa relação já foi demonstrada anteriormente por Kaufhold *et al.* (2017) e Wang *et al.* (2020). Tal efeito combinado também pode explicar as baixas temperaturas de desidroxilação, anteriormente atribuídas apenas ao teor de Fe.

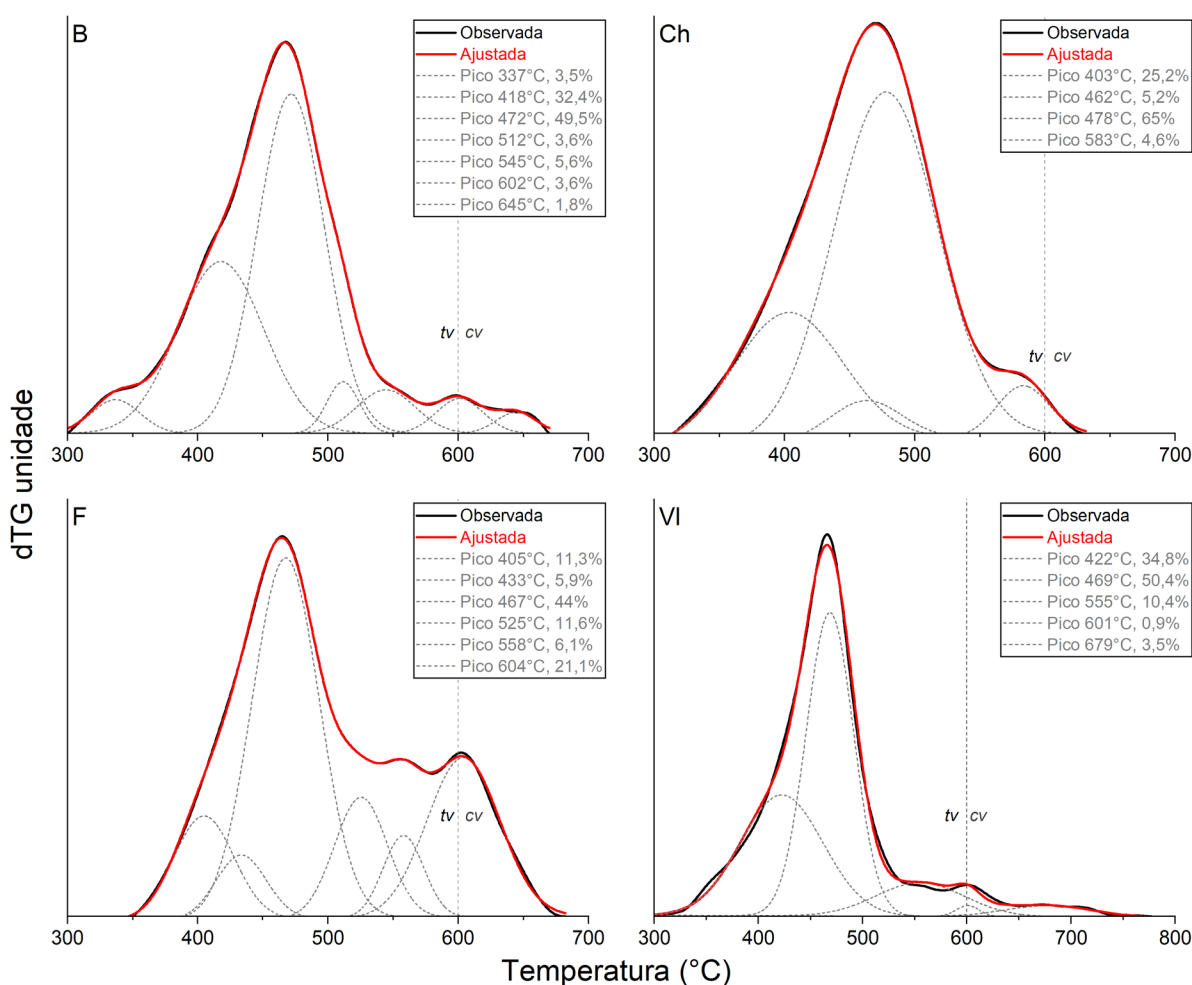


Figura 41- Decomposição das curvas DTG das subfrações <0,1 μm saturadas com Ca²⁺.

Fatores estruturais e ambientais adicionais também podem desempenhar um papel preponderante. Diversos estudos apontaram a influência da natureza dos cátions octaédricos vizinhos (Cashion *et al.* 2008) e das condições físico-químicas durante a formação mineral (p. ex., pH e temperatura) na configuração octaédrica e na estabilidade térmica de esmectitas dioctaédricas (Drits *et al.* 2004). Nesse contexto, o comportamento das amostras aqui estudadas pode refletir o resultado da interação entre fatores composicionais, estruturais e ambientais, sendo necessários estudos adicionais para explorar esses aspectos.

6 CONCLUSÕES

Nesta tese foi apresentada a caracterização cristaloquímica detalhada das esmectitas de quatro bentonitas brasileiras: uma ocorrência relativamente nova e ainda pouco explorada, proveniente do município de Formosa da Serra Negra (Maranhão), e três bentonitas comerciais do município de Boa Vista (Paraíba): Bofe, Chocolate e Verde Lodo.

Em todos os aspectos analisados neste estudo, as amostras foram similares entre si, apesar do diferente local de origem da Formosa.

A caracterização química, física e mineralógica das frações $<2\ \mu\text{m}$ revelou uma composição similar entre as amostras, com a caulinita como a principal impureza em todas elas, e ausência de Fe^{2+} . Adicionalmente, a capacidade de troca catiônica (CTC) foi comparável entre as quatro amostras.

Apesar do exaustivo fracionamento granulométrico, não foi possível isolar uma fração pura de esmectita, mesmo na subfração argila fina $<0,1\ \mu\text{m}$. Ainda assim, a interferência das fases acessórias foi superada com sucesso, permitindo uma caracterização confiável da cristaloquímica das esmectitas.

A quantificação mineralógica das frações $<2\ \mu\text{m}$ e $<0,1\ \mu\text{m}$ pelo método de Rietveld confirmou a predominância de esmectita e a eficiência do fracionamento para sua concentração. Nas frações $<2\ \mu\text{m}$ – de interesse comercial –, o teor de esmectita de Formosa é semelhante ao das amostras de Boa Vista, o que é de interesse do ponto de vista comercial.

A subfração de argila fina $<0,1\ \mu\text{m}$ das quatro bentonitas foi utilizada para determinar a cristaloquímica de suas esmectitas constitutivas. As quatro esmectitas são dioctaédricas ricas em Al, de baixa carga de camada e com carga tetraédrica e octaédrica, sendo esta última predominante.

A relação entre a distribuição da carga de camada, o comportamento de inchamento e a composição química das quatro esmectitas revelou que notavelmente, uma carga tetraédrica de $\sim 0,15$ por meia unidade de fórmula (u.f.) foi suficiente para induzir a expansão da maioria das camadas de esmectita após o tratamento Hofmann-Klemen, valor significativamente inferior ao limite de 0,24 u.f. geralmente aceito na literatura.

Os padrões DRX após o tratamento Hofmann-Klemen são típicos de esmectitas de camadas mistas (expandidas e colapsadas). Isso mostra que a distinção clássica entre montmorillonitas e beidellitas baseada exclusivamente na expansão após o tratamento deve ser interpretada com cautela.

A simetria da folha octaédrica, determinada pela análise térmica, mostrou uma configuração totalmente *trans-vacante* (*tv*) nas amostras de Boa Vista, e predominantemente *tv* na amostra Formosa. Esse comportamento é incomum em esmectitas com carga octaédrica dominante, e reflete o papel estabilizador da carga tetraédrica junto com o teor de Fe na configuração *tv*.

Por fim, do ponto de vista cristalquímico e do teor de esmectita, a similaridade entre a amostra Formosa e as demais – particularmente com Bofe e Verde Lodo –, sugere que o depósito Formosa representa uma alternativa potencial às bentonitas de Boa Vista.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS E LIMITAÇÕES

A caracterização cristaloquímica das esmectitas nas bentonitas é essencial para a compreensão das propriedades desses valiosos insumos minerais. No entanto, essa caracterização é desafiadora, e requer a aplicação de múltiplos tratamentos e técnicas analíticas avançadas devido à complexidade inerente das esmectitas.

Como ponto de partida, para atingir uma caracterização detalhada, é fundamental separar uma fração pura ou quase pura de material. Tradicionalmente, assume-se que na fração $<2\ \mu\text{m}$ é atingida uma concentração significativa de argilominerais. Entretanto, nessa fração, é comum a presença de impurezas como óxidos de ferro, carbonatos, quartzo, anatásio, feldspatos e outros minerais acessórios, o que compromete a precisão da caracterização cristaloquímica. Essa dificuldade se agrava quando há presença de outros argilominerais (caulinita, mica, illita, entre outros), o que é mais a regra do que a exceção em bentonitas. Os tratamentos químicos utilizados para eliminar algumas dessas impurezas – como a remoção de carbonatos, ferro ou matéria orgânica – devem ser aplicados com cautela, pois podem alterar a estrutura da esmectita se não forem devidamente controlados.

Nesse contexto, a separação de frações mais finas, como a $<0,1\ \mu\text{m}$, é necessária para concentrar majoritariamente esmectita e evitar a interferência dessas fases indesejáveis. No entanto, mesmo nessa fração, são detectadas impurezas, principalmente outros argilominerais. Como consequência, técnicas espectroscópicas avançadas, como a análise pontual por MET-EDS tornam-se imprescindíveis para elucidar esses problemas. Outras técnicas, como a espectroscopia FTIR, considerada uma das ferramentas mais poderosas para a caracterização cristaloquímica de argilas, enfrenta limitações importantes tais com sobreposição de bandas ou diferenças nos coeficientes de absorção entre os minerais, como foi claramente evidenciado neste estudo.

Particularmente, na aplicação do método FTIR-NH₄⁺ para determinar a localização predominante da carga, a presença de caulinita interferiu nos espectros, resultando na superestimação da carga octaédrica nas amostras Formosa e Verde Lodo. Da mesma forma, nas análises pontuais por MET-EDS, a presença de óxidos de ferro dificultou a obtenção precisa das fórmulas estruturais. Consequentemente, as fórmulas aqui apresentadas devem ser consideradas representativas, e não absolutas.

Além disso, mesmo após um processo experimental rigoroso, persistem outros desafios decorrentes da própria natureza das esmectitas tais como a distribuição heterogênea da carga e a variabilidade composicional. Todos enfrentados nesta tese. Essas dificuldades são evidentes não apenas nas técnicas mais acessíveis, como a DRX, mas também em ferramentas avançadas como o MET.

Tal vez por esses motivos, e apesar da vasta literatura disponível sobre as bentonitas de Boa Vista e de alguns estudos sobre Formosa, até o conhecimento do autor e dos colaboradores deste estudo, a presente tese é um dos poucos trabalhos que apresentam e discutem detalhadamente a cristaloquímica de frações quase puras dessas esmectitas.

8 PUBLICAÇÕES

Durante o doutorado, foram produzidos ou estão em preparação artigos para publicação em periódicos científicos e resumos para congressos:

[1] **Porras, D.E.V.**, Gregoire, B., Petit, S., Ferrage, E., Grauby, O., Paz, S.P.A. 2025. Characterization and crystal chemistry of four Brazilian dioctahedral smectites. *Submetido previamente à revista Clays and Clay Minerals, com convite para nova submissão após revisão. Atualmente em revisão para resubmissão.*

[2] **Porras, D.E.V.**, Angélica, R.S., Paz, S.P.A. Structural Characterization of Commercial Smectites and a Potentially Commercial Smectite from Northeastern Brazil: Insights into Octahedral Configuration. *Artigo redigido e em fase final de preparação para submissão ao Brazilian Journal of Geology.*

[3] **Porras, D.E.V.**, Angélica, R.S., Paz, S.P.A. Synthesis and characterization of malladrite from zeolitized Brazilian bentonite. *Submetido ao Journal of Crystal Growth e em fase de primeira revisão (1st revision under review)*. DOI: 10.2139/ssrn.5204651. (Apêndice F)

[4] **Porras, D.E.V.**, Gregoire, B., Petit, S., Paz, S.P.A. 2023. Mineralogical characterization of some Brazilian smectites: an investigation supported by combined analytical data. *Resumo apresentado no Groupe Français des Argiles, E-conference 5 décembre.* (Apêndice E)

REFERÊNCIAS

- Agência Nacional de Mineração (ANM). 2018. *Anuário Mineral Brasileiro, Bentonita*.
- Amorim L.V., Gomes C.M., Lira H.L., França K.B., Ferreira H.C. 2004. Bentonites from Boa Vista, Brazil: physical, mineralogical and rheological properties. *Materials Research*, **7**(4): 583–593. <https://doi.org/10.1590/s1516-14392004000400012>
- Amorim L.V., Viana J.D., Farias K.V., Barbosa M.I.R., Ferreira H.C. 2006. Estudo comparativo entre variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista, Paraíba. *Matéria (Rio de Janeiro)*, **11**(1): 30–40. <https://doi.org/10.1590/s1517-70762006000100006>
- Andrieux P. & Petit S. 2010. Hydrothermal synthesis of dioctahedral smectites: The Al-Fe³⁺ chemical series. Part I: Influence of experimental conditions. *Applied Clay Science*, **48**(1–2): 5–17. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.019>
- Aranha Isabele Bulhões. *Preparação, caracterização e propriedades de argilas organofílicas*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007, 156p.
- Aranha I.B., Oliveira C.H., Neumann R., Neto A.A., Munayco P., Scorzelli R.B., San Gil R.A.S. 2007. Caracterização mineralógica de uma bentonita da mina Bravo, Boa Vista, Paraíba. *Arquivos do Museu Nacional, Rio de Janeiro*, **65**(2): 225–234.
- Araújo, A.P.R., Almeida, M.M., Souza Santos, P. 1981. Estudos de propriedades de argilas de Campina Grande, Paraíba, II. O ensaio de Greene-Kelly em esmectitas de diversas cores das localidades de Bravo, Lages e Juá. *Cerâmica*, **27**(137): 197–204.
- Associação Brasileira de Fundição (ABIFA). 2015. *Bentonita para fundição - Especificação CEMP E-04*.
- Bailey S.W., Brindley G.W., Johns W.D., Martin R.T., Ross M. 1971. Summary of national and international recommendations on clay mineral nomenclature. *Clays and Clay Minerals*, **19**(2): 129–132. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1971.0190210>
- Bain D.C. 1976. A titanium-rich soil clay. *Journal of Soil Science*, **27**(1): 68–70. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1976.tb01976.x>
- Balan E., Saitta A.M., Mauri F., Calas G. 2001. First-principles modeling of the infrared spectrum of kaolinite. *American Mineralogist*, **86**: 1321–1330. <https://doi.org/10.2138/am-2001-11-1201>
- Bergmann J., Friedel P., Kleeberg R. 1998. BGMN-a new fundamental parameters based Rietveld program for laboratory X-ray sources, it's use in quantitative analysis and structure investigations. *Union of crystallography CPD Newsletter*, **20**: 5–8.
- Bertolino L.C., Luz A.B., Timóteo, D.M.O., Tonnesen D.A., Peçanha E.R. 2010. Caracterização mineralógica e estudos de beneficiamento da bentonita Pedra Lavrada-PB, II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste.

- Besson G., Bookin A.S., Dainyak L.G., Rautureau M., Tsipursky S.I., Tchoubar C., Drits V.A. 1983. Use of diffraction and Mössbauer methods for the structural and crystallochemical characterization of nontronites. *Journal of Applied Crystallography*, **16**: 374–383. <https://doi.org/https://doi.org/10.1107/S0021889883010651>
- Bicker A.R.J. 1970. *Economic Minerals of Mississippi*.
- Biscoe J. & Warren B.E. 1942. An X-ray study of carbon black contributed original research. *Journal of Applied Physics*, **13**: 364–371. <https://doi.org/10.1063/1.1714879>
- Bish D.L. & Reynolds R.C. 1989. 4. Sample preparation for X-ray diffraction. Em: Bish D.L. & Post J.E. (ed.). *Modern Powder Diffraction*. De Gruyter, p. 73–100. <https://doi.org/10.1515/9781501509018-007>
- Bishop J., Madejová J., Komadel P., Fröschl H. 2002. The influence of structural Fe, Al and Mg on the infrared OH bands in spectra of dioctahedral smectites. *Clay Minerals*, **37**(4): 607–616. <https://doi.org/10.1180/0009855023740063>
- Brigatti M.F. 1983. Relationships between composition and structure in Fe-rich smectites. *Clay Minerals*, **18**(2): 177–186. <https://doi.org/10.1180/claymin.1983.018.2.06>
- Brigatti M.F., Galan E., Theng B.K.G. 2006. Structures and mineralogy of clay minerals. Em: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (ed.). *Developments in Clay Science*. Elsevier Ltd, p. 19–86. (Vol. 1) [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01002-0](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01002-0)
- Calvet R. & Prost R. 1971. Cation migration into empty octahedral sites and surface properties of clays. *Clays and Clay Minerals*, **19**(3): 175–186. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1971.0190306>
- Campos L.M.V., Souza-Santos P. 1977. A troca por diferentes sais de sódio de uma montmorillonita de Boa Vista, Campina Grande-Paraíba, com diferentes compostos de sódio. *Cerâmica*, **23**(96): 249–260.
- Cardile C.M. 1987. Structural studies of Montmorillonites by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy. *Clay Minerals*, **22**(4): 387–394. <https://doi.org/10.1180/claymin.1987.022.4.02>
- Cardile C.M. & Johnston J.H. 1986. ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy of montmorillonites: a new interpretation. *Clays and Clay Minerals*, **34**(3): 307–313. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1986.0340311>
- Carmo A.L.V., Angélica R.S., Paz S.P.A. 2021. Ageing characteristics related to cation exchange and interlayer spacing of some Brazilian bentonites. *Heliyon*, **7**(2): 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06192>
- Carrado K.A., Decarreau A., Petit S., Bergaya F., Lagaly G. 2006. Chapter 4 Synthetic Clay Minerals and Purification of Natural Clays. *Developments in Clay Science*, **1**(C): 115–139. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01004-4](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01004-4)
- Cashion J.D., Gates W.P., Thomson A. 2008. Mössbauer and IR analysis of iron sites in four ferruginous smectites. *Clay Minerals*, **43**(1): 83–93. <https://doi.org/10.1180/claymin.2008.043.1.06>
- Cavalcante M.S., Paz S.P.A., Angélica R.S., Ito E.N., Neves R.F. 2016. Organophilization of a Brazilian Mg-montmorillonite without prior sodium activation. *Clay Minerals*, **51**(1): 39–54. <https://doi.org/10.1180/claymin.2016.051.1.04>

Chipera S.J. & Bish D.L. 2001. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Powder X-ray diffraction analyses. *Clays and Clay Minerals*, **49**(5): 398–409. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2001.0490507>

Chipera S.J., Guthrie G.D.J., Bish D.L. 1993. Preparation and purification of mineral dusts. Em Guthrie, G.D. & Mossman, B.T. (ed.). *Health Effects of Mineral Dusts*. Mineralogical Society of America, p. 235–249.

Christidis G.E. 2006. Layer charge of smectites: linking crystal structure with physical properties. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, **62**(a1): s63–s63. <https://doi.org/10.1107/s0108767306098734>

Christidis G.E. 2008. Validity of the structural formula method for layer charge determination of smectites: A re-evaluation of published data. *Applied Clay Science*, **42**(1–2): 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.02.002>

Christidis G.E., Chryssikos G.D., Derkowski A., Dohrmann R., Eberl D.D., Joussein E., Kaufhold S. 2023. Methods for determination of the layer charge of smectites: a critical assessment of existing approaches. *Clays and Clay Minerals*, **71**(1): 25–53. <https://doi.org/10.1007/s42860-023-00234-8>

Christidis G.E. & Eberl D.D. 2003. Determination of layer-charge characteristics of smectites. *Clays and Clay Minerals*, **51**(6): 644–655. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2003.0510607>

Christidis G.E. & Huff W.D. 2009. Geological aspects and genesis of bentonites. *Elements*, **5**(2): 93–98. <https://doi.org/10.2113/gselements.5.2.93>

Cliff G. & Lorimer G.W. 1975. The quantitative analysis of thin specimens. *Journal of Microscopy*, **103**(2): 203–207. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.1975.tb03895.x>

Coey J.M.D. 1980. Clay minerals and their transformations studied with nuclear techniques: the contribution of Mössbauer spectroscopy. *Atomic Energy Review*, **18**(1): 73–124.

Dainyak L.G. & Drits V.A. 1987. Interpretation of Mössbauer spectra of nontronite, celadonite, and glauconite. *Clays & Clay Minerals*, **35**(5): 363–372. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1987.0350506>

Dainyak L.G., Drits V.A., Heifits L.M. 1992. Computer simulation of cation distribution in dioctahedral 2:1 layer silicates using IR-data: application to Mössbauer spectroscopy of a glauconite sample. *Clays and Clay Minerals*, **40**(4): 470–479. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1992.0400412>

Decarreau A. & Petit S. 2014. Fe³⁺/Al³⁺ partitioning between tetrahedral and octahedral sites in dioctahedral smectites. *Clay Minerals*, **49**(5): 657–665. <https://doi.org/10.1180/claymin.2014.049.5.03>

Derkowski A. & Kuligiewicz A. 2022. Thermal analysis and thermal reactions of smectites: a review of methodology, mechanisms, and kinetics. *Clays and Clay Minerals*, **70**(6): 946–972. <https://doi.org/10.1007/s42860-023-00222-y>

Döbelin N. & Kleeberg R. 2015. Profex: A graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. *Journal of Applied Crystallography*, **48**: 1573–1580. <https://doi.org/10.1107/S1600576715014685>

- Drits V.A. 2003. Structural and chemical heterogeneity of layer silicates and clay minerals. *Clay Minerals*, **38**(4): 403–432. <https://doi.org/10.1180/0009855033840106>
- Drits V.A., Besson G., Muller F. 1995. An improved model for structural transformations of heat-treated aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates. *Clay and Clay Minerals*, **43**(6): 718–731. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1995.0430608>
- Drits V.A., Lindgreen H., Sakharov B.A., Jakobsen H.J., Zviagina B.B. 2004. The detailed structure and origin of clay minerals at the Cretaceous/Tertiary boundary, Stevns Klint (Denmark). *Clay Minerals*, **39**(4): 367–390. <https://doi.org/10.1180/0009855043940141>
- Drits V.A., Lindgreen H., Salyn A.L., Ylagan R., McCarty D.K. 1998. Semiquantitative determination of trans-vacant and cis-vacant 2:1 layers in illites and illite-smectites by thermal analysis and X-ray diffraction. *American Mineralogist*, **83**(11-12): 1188–1198. <https://doi.org/10.2138/am-1998-11-1207>
- Drits V.A., McCarty D.K., Zviagina B.B. 2006. Crystal-chemical factors responsible for the distribution of octahedral cations over trans- and cis-sites in dioctahedral 2:1 layer silicates. *Clays and Clay Minerals*, **54**(2): 131–152. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2006.0540201>
- Drits V.A. & Sakharov B.A. 1976. *X-ray structure analysis of mixed-layer minerals*.
- Drits V.A., Srodon J., Eberl D.D. 1997. XRD measurement of mean crystallite thickness of illite and illite/smectite: reappraisal of the Kubler index and the Scherrer equation. *Clays and Clay Minerals*, **45**(3): 461–475. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1997.0450315>
- Drits V.A. & Tchoubar D. 1990. *X-Ray Diffraction by Disordered Lamellar Structures*. Springer Verlag, 384 p.
- Dyar M.D. & Schaefer M.W. 2008. Discriminating among layer silicates using remote Mössbauer spectroscopy. *Martian Phyllosilicates: Recorders of Aqueous Processes*, 31–32.
- Dyar M.D., Schaefer M.W., Sklute E.C., Bishop J.L. 2008. Mössbauer spectroscopy of phyllosilicates: effects of fitting models on recoil-free fractions and redox ratios. *Clay Minerals*, **43**(1): 3–33. <https://doi.org/10.1180/claymin.2008.043.1.02>
- Eisenhour D.D. & Brown R.K. 2009. Bentonite and its impact on modern life. *Elements*, **5**(2): 83–88. <https://doi.org/10.2113/gselements.5.2.83>
- Eisenhour D.D. & Reisch F.J. 2006. Bentonite. Em: Kogel, J.E., Trivedi, N.C., Barker, J.M., Krukowski, S. (ed). *Industrial Minerals & Rocks 7^o ed.* Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc, p. 357–368.
- Emmerich K., Wolters F., Kahr G., Lagaly G. 2009. Clay profiling: The classification of montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, **57**(1): 104–114. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2009.0570110>
- Farmer V.C. 1974. The Layer Silicates. Em: Farmer V.C. (ed.). *Infrared Spectra of Minerals*. Mineralogical Society, p. 331–363.
- Ferrage E., Lanson B., Sakharov B.A., Drits V.A. 2005. Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I: montmorillonite hydration properties. *American Mineralogist*, **90**(8–9): 1358–1374. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1776>

- Ferrage E., Lanson B., Sakharov B.A., Geoffroy N., Jacquot E., Drits V.A. 2007. Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles: influence of layer charge and charge location. *American Mineralogist*, **92**(10): 1731–1743. <https://doi.org/10.2138/am.2007.2273>
- Garcia-Romero E., Lorenzo A., Garcia-Vicente A., Morales J., Garcia-Rivas J., Suarez M. 2021. On the structural formula of smectites: A review and new data on the influence of exchangeable cations. *Journal of Applied Crystallography*, **54**: 251–262. <https://doi.org/10.1107/S1600576720016040>
- Gates W.P., Anderson J.S., Raven M.D., Churchman G.J. 2002. Mineralogy of a bentonite from Miles, Queensland, Australia and characterisation of its acid activation products. *Applied Clay Science*, **20**(4–5): 189–197. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00072-2](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00072-2)
- Gaudin A., Grauby O., Noack Y., Decarreau A., Petit S. 2004. Accurate crystal chemistry of ferric smectites from the lateritic nickel ore of Murrin Murrin (Western Australia). I. XRD and multi-scale chemical approaches. *Clay Minerals*, **39**(3): 301–315. <https://doi.org/10.1180/0009855043930136>
- Gaudin A., Petit S., Rose J., Martin F., Decarreau A., Noack Y., Borschneck D. 2004. The accurate crystal chemistry of ferric smectites from the lateritic nickel ore of Murrin Murrin (Western Australia). II. Spectroscopic (IR and EXAFS) approaches. *Clay Minerals*, **39**(4): 453–467. <https://doi.org/10.1180/0009855043940147>
- Glaeser R. & Fripiat J.J. 1976. Hydratation des smectites et demixtion des cations Li, Na en fonction de la localisation des substitutions isomorphiques. *Clay Minerals*, **11**(2): 93–97. <https://doi.org/10.1180/claymin.1976.011.2.01>
- Goodman B.A. 1978. An investigation by Mössbauer and EPR Spectroscopy of the possible presence of Iron-rich impurity phases in some Montmorillonites. *Clay Minerals*, **13**(3): 351–356. <https://doi.org/10.1180/claymin.1978.013.3.09>
- Gopinath T.R., Schuster H.D., Schuckmann W.K. 1981. Modelo de ocorrência e gênese da argila bentonítica de Boa Vista, Campina Grande, Paraíba. *Revista Brasileira de Geociências*, **11**(3): 185–192. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.1981185192>
- Gournis D., Lappas A., Karakassides M.A., Többsens D., Moukarika A. 2008. A neutron diffraction study of alkali cation migration in montmorillonites. *Physics and Chemistry of Minerals*, **35**(1): 49–58. <https://doi.org/10.1007/s00269-007-0197-z>
- Gražulis S., Chateigner D., Downs R.T., Yokochi A.F.T., Quirós M., Lutterotti L., Manakova E., Butkus J., Moeck P., Le Bail A. 2009. Crystallography Open Database - An open-access collection of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, **42**(4): 726–729. <https://doi.org/10.1107/S0021889809016690>
- Greene-Kelly R. 1953. The identification of montmorillonoids in clays. *Journal of Soil Science*, **4**(2): 233–237. <https://doi.org/10.1111/J.1365-2389.1953.TB00657.X>
- Grim R.E. 1972. Technical properties and applications of clays and clay minerals. *Proceedings of the International Clay Conference*, 719–721.
- Gruner J.W. 1935. Structural relationships of nontronites and montmorillonites. *American Mineralogist*, **20**: 475–483.

- Guggenheim S., Adams J.M., Bain D.C., Bergaya F., Brigatti M.F., Drits V.A., Formoso M.L.L., Galán E., Kogure T., Stanjek H. 2006. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006. *Clay Minerals*, **41**(4): 863–877. <https://doi.org/10.1180/0009855064140225>
- Güven N. 2009. Bentonites - Clays for molecular engineering. *Elements*, **5**(2): 89–92. <https://doi.org/10.2113/gselements.5.2.89>
- Heller-Kallai L. & Rozenson I. 1981. The use of Mössbauer spectroscopy of iron in clay mineralogy. *Physics and Chemistry of Minerals*, **7**(5): 223–238. <https://doi.org/10.1007/BF00311893>
- Helsen J.A. & Goodman B.A. 1983. Characterization of iron(II)-and iron(III)- exchanged montmorillonite and hectorite using the Mössbauer effect. *Clay Minerals*, **18**(2): 117–125. <https://doi.org/10.1180/claymin.1983.018.2.01>
- Hofmann U., Endell K., Wilm D. 1933. Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonite. *Zeitschrift für Kristallographie*, **86**: 340–349.
- Hofmann U. & Klemen R. 1950. Verlust der Austauschfähigkeit von Lithiumionen an Bentonit durch Erhitzung. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, **262**(1–5): 95–99. <https://doi.org/10.1002/zaac.19502620114>
- Janot C., Gibert H., Tobias C. 1973. Caractérisation de kaolinites ferrifères par spectrométrie Mössbauer. *Bulletin de la Société française de Minéralogie et Cristallographie*, **96**: 281–291.
- Johnston J.H. & Cardile C.M. 1985. Iron sites in nontronite and the effect of interlayer cations from Mössbauer spectra. *Clays and Clay Minerals*, **33**(1): 21–30. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1985.0330103>
- Johnston J.H. & Cardile C.M. 1987. Iron substitution in montmorillonite, illite, and glauconite by ⁵⁷Fe Mossbauer spectroscopy. *Clays & Clay Minerals*, **35**(3): 170–176. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1987.0350302>
- Karnland O., Olsson S., Nilsson U. 2006. Mineralogy and sealing properties of various bentonites and smectite-rich clay materials. *SKB Technical Report TR-06-30*, 1–112.
- Kaufhold S., Chryssikos G.D., Kacandes G., Gionis V., Ufer K., Dohrmann R. 2019. Geochemical and mineralogical characterization of smectites from the Ventzia basin, western Macedonia, Greece. *Clay Minerals*, **54**(1): 95–107. <https://doi.org/10.1180/clm.2019.8>
- Kaufhold S., Dohrmann R., Ufer K., Kleeberg R., Stanjek H. 2011. Termination of swelling capacity of smectites by Cu trien exchange. *Clay Minerals*, **46**(3): 411–420. <https://doi.org/10.1180/claymin.2011.046.3.411>
- Kaufhold S., Kremleva A., Krüger S., Rösch N., Emmerich K., Dohrmann R. 2017. Crystal-chemical composition of dioctahedral smectites: an energy-based assessment of empirical relations. *ACS Earth and Space Chemistry*, **1**(10): 629–636. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.7b00082>

- Kaufhold S., Stucki J.W., Finck N., Steininger R., Zimina A., Dohrmann R., Ufer K., Pentrák M., Pentráková L. 2017. Tetrahedral charge and Fe content in dioctahedral smectites. *Clay Minerals*, **52**(1): 51–65. <https://doi.org/10.1180/claymin.2017.052.1.03>
- Klug, H.P. & Alexander, L.E. 1974. *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials* (2nd ed), Wiley-VCH.
- Köster H.M., Ehrlicher U., Gilg H.M., Jordan R., Murad E. 1999. Mineralogical and chemical characteristics of five nontronites and Fe-rich smectites. *Clay Minerals*, **34**(4): 579–599. <https://doi.org/doi:10.1180/000985599546460>
- Kuligiewicz A. & Derkowski A. 2017. Tightly bound water in smectites. *American Mineralogist*, **102**(5): 1073–1090. <https://doi.org/10.2138/am-2017-5918>
- Kuligiewicz A., Derkowski A., Emmerich K., Christidis G.E., Tsiantos C., Gionis V., Chryssikos G.D. 2015. Measuring the layer charge of dioctahedral smectite by O-D vibrational spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, **63**(6): 443–456. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2015.0630603>
- Lagaly G. 1994. Layer Charge Determination by Alkylammonium Ion. Em: Mermut A.R. (ed). *Layer Charge Characteristics of 2:1 Silicate Clay Minerals*. The Clay Minerals Society, p. 1–46. (CMS Workshop Lecture, Vol. 6).
- Lagaly G. & Weiss A. 1969. Determination of the layer charge in mica-type layer silicates. *Proceedings of the International Clay Conference*, 61–80.
- Laird D.A., Scott A.D., Fenton T.E. 1989. Evaluation of the alkylammonium method of determining layer charge. *Clays & Clay Minerals*, **37**(1): 41–46. <https://doi.org/10.1346/ccmn.1989.0370105>
- Leal Igo Teixeira. *Separação e avaliação textural do anatásio residual em caulim coating*. Orientador: Simone Patrícia Aranha da Paz. Trabalho de Conclusão de Curso. Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Ananindeua, 2018, 41p. Disponível em: <http://bdm.ufpa.br/jspui/handle/prefix/949>. Acesso em: 10 de jan. de 2022.
- Lévy L., Fridriksson T., Findling N., Lanson B., Fraisse B., Marino N., Gibert B. 2020. Smectite quantification in hydrothermally altered volcanic rocks. *Geothermics*, **85**. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2019.101748>
- Lima E.A.M. & Leite J.F. 1978. *Projeto Estudo Global dos Recursos Minerais da Bacia do Parnaíba. Relatório Final da Etapa III*.
- Ma C., Fitz Gerald J.D., Eggleton R.A., Llewellyn D.J. 1998. Analytical electron microscopy in clays and other phyllosilicates: loss of elements from a 90-nm stationary beam of 300-keV Electrons. *Clays and Clay Minerals*, **46**(3): 301–316. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1998.0460309>
- Maddock A.G. 1985. Mössbauer Spectroscopy in Mineral Chemistry. Em: Berry F.J. & Vaughan D.J. (ed.). *Chemical Bonding and Spectroscopy in Mineral Chemistry* (p. 141–208). Springer.

- Madejová J., Balan E., Petit S. 2011. Application of vibrational spectroscopy to the characterization of phyllosilicates and other industrial minerals. Em: Christidis G.E. (ed.). *Advances in the characterization of industrial minerals*. Middlesex: European Mineralogical Union/Mineralogical Society of Great Britain and Ireland (EMU Notes in Mineralogy), p. 171–226. (Vol. 9)
- Madejová J., Bujdák J., Gates W.P., Komadel P. 1996. Preparation and infrared spectroscopic characterization of reduced-charge montmorillonite with various Li contents. *Clay Minerals*, **31**(2): 233–241. <https://doi.org/10.1180/claymin.1996.031.2.09>
- Madejová J., Bujdák J., Petit S., Komadel P. 2000. Effects of chemical composition and temperature of heating on the infrared spectra of Li-saturated dioctahedral smectites. (I) Mid-infrared region. *Clay Minerals*, **35**(5): 739–751. <https://doi.org/10.1180/000985500547160>
- Madejová J., Gates W.P., Petit S. 2017. IR Spectra of Clay Minerals. Em: Gates W.P., Klopogge J.T., Madejová J., Bergaya F. (ed.). *Developments in Clay Science*. Elsevier, p. 107–149. (Vol. 8) <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100355-8.00005-9>
- Madsen I.C., Scarlett N.V.Y., Cranswick L.M.D., Lwin T. 2001. Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Round Robin on Quantitative Phase Analysis: samples 1 a to 1 h. *Journal of Applied Crystallography*, **34**(4): 409–426. <https://doi.org/10.1107/S0021889801007476>
- Malla P.B. & Douglas L.A. 1987. Identification of expanding layer silicates: layer charge vs. expansion properties. Em: Schultz L.G., Van Olphen H., Mumpton F.A. (ed.), *Proceedings International Clay Conference Denver, 1985*, Clay Mineral Society, p. 227–293.
- Manaka M. 2006. Amount of amorphous materials in relationship to arsenic, antimony, and bismuth concentrations in a brown forest soil. *Geoderma*, **136**(1–2): 75–86. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2006.02.002>
- Manceau A., Lanson B., Drits V.A., Chateigner D., Gates W.P., Wu J., Huo D., Stucki J.W. 2000. Oxidation-reduction mechanism of iron in dioctahedral smectites: I. Crystal chemistry of oxidized reference nontronites. *American Mineralogist*, **85**(1): 133–152. <https://doi.org/10.2138/am-2000-0114>
- Martín-Cortés G.R., Cutrim A.A., Tomi G., Valenzuela Diaz R.F. 2013. Propriedades e usos das bentonitas da Paraíba. *57º Congresso Brasileiro de Cerâmica*.
- Mehra O.P. & Jackson M.L. 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clay and Clay minerals*, **7**: 317–327. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-009235-5.50026-7>
- Menezes R.R., Souto P.M., Santana L.N.L., Neves G.A., Kiminami R.H.G.A., Ferreira H.C. 2009. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica. *Cerâmica*, **55**: 163–169.
- Méring J. & Oberlin A. 1971. The smectites. Em: Gard J.A. (ed.). *The Electron Optical Investigation of Clays*. Mineralogical Society, p. 193–229. (Vol. 3).
- Mermut A.R. & Lagaly G. 2001. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Layer-charge determination and characteristics of those minerals containing 2:1 layers. *Clays and Clay Minerals*, **49**(5): 393–397. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2001.0490506>

Meunier A. 2005. *Clays*. Springer.

Meunier A., Lanson B., Velde B. 2004. Composition variation of illite-vermiculite-smectite mixed-layer minerals in a bentonite bed from Charente (France). *Clay Minerals*, **39**(3): 317–332. <https://doi.org/10.1180/0009855043930137>

Meunier A. & Velde B. 1989. Solid solutions in I/S mixed-layer minerals and illite. *American Mineralogist*, **74**(9–10): 1106–1112.

Moore D.M. & Reynolds R.C. 1997. *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals* (2^o ed). Oxford University Press.

Murad E. 2008. Fe Mössbauer spectroscopy: A tool for the remote characterization of phyllosilicates? *Martian Phyllosilicates: Records of Aqueous Processes*, 56–57.

Murad E. 2010. Mössbauer spectroscopy of clays, soils and their mineral constituents. *Clay Minerals*, **45**(4): 413–430. <https://doi.org/10.1180/claymin.2010.045.4.413>

Murad E. 2013. Mössbauer Spectroscopy. *Developments in Clay Science*, **5**(C): 11–24. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098259-5.00003-2>

Murad E. & Wagner U. 1998. Clays and clay minerals: The firing process. *Hyperfine Interactions*, **117**: 337–356. <https://doi.org/10.1023/A:1012683008035>

Neaman A., Pelletier M., Villieras F. 2003. The effects of exchanged cation, compression, heating and hydration on textural properties of bulk bentonite and its corresponding purified montmorillonite. *Applied Clay Science*, **22**(4): 153–168. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(02\)00146-1](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(02)00146-1)

Nieto F., Ortega-Huertas M., Peacor D.R., Arostegui J. 1996. Evolution of Illite/Smectite from Early Diagenesis Through Incipient Metamorphism in Sediments of the Basque-Cantabrian Basin. *Clays and Clay Minerals*, **44**(3): 304–323. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1996.0440302>

Paz Simone Patrícia Aranaha. *Caracterização química mineralógica e aplicações potenciais da bentonita associada a basaltos intemperizados da Formação Mosquito, bacia do Parnaíba, sul do Maranhão*. Orientador: Rômulo Simões Angélica. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2010, 105p.

Paz S.P.A., Angélica R.S., Freitas Neves R. 2012. Mg-bentonite in the Parnaíba paleozoic Basin, northern Brazil. *Clays and Clay Minerals*, **60**(3): 265–277. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2012.0600304>

Paz S.P.A., Angélica R.S., Kahn H. 2017. Optimization of the reactive silica quantification method applied to Paragominas-type gibbsitic bauxites. *International Journal of Mineral Processing*, **162**: 48–57. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.03.003>

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**(344): 444–452. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132011000400012>

- Petit S., Caillaud J., Righi D., Madejová J., Elsass F., Köster H.M. 2002. Characterization and crystal chemistry of an Fe-rich montmorillonite from Ölberg, Germany. *Clay Minerals*, **37**(2): 283–297. <https://doi.org/10.1180/0009855023720034>
- Petit S., Decarreau A., Gates W., Andrieux P., Grauby O. 2015. Hydrothermal synthesis of dioctahedral smectites: The Al-Fe³⁺ chemical series. Part II: Crystal-chemistry. *Applied Clay Science*, **104**: 96–105. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.11.014>
- Petit S., Decarreau A., Grégoire B., Ferrage E. 2023. Generalized relationships between the ionic radii of octahedral cations and the b crystallographic parameter of clays and related minerals. *Clay Minerals*, **58**(2): 143–194. <https://doi.org/10.1180/clm.2023.20>
- Petit S., Prot T., Decarreau A., Mosser C., Toledo-Groke M.C. 1992. Crystallochemical study of a population of particles in smectites from a lateritic weathering profile. *Clay and Clay Minerals*, **40**(4): 436–445. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1992.0400408>
- Petit S., Righi D., Decarreau A. 2008. Transformation of synthetic Zn-stevensite to Zn-talc induced by the Hofmann-Klemen effect. *Clays and Clay Minerals*, **56**(6): 645–654. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2008.0560605>
- Petit S., Righi D., Madejová J. 2006. Infrared spectroscopy of NH₄⁺-bearing and saturated clay minerals: A review of the study of layer charge. *Applied Clay Science*, **34**(1–4): 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.02.007>
- Petit S., Righi D., Madejová J., Decarreau A. 1998. Layer charge estimation of smectites using infrared spectroscopy. *Clay Minerals*, **33**(4): 579–591. <https://doi.org/10.1180/000985598545903>
- Petit S., Righi D., Madejová J., Decarreau A. 1999. Interpretation of the infrared NH₄⁺ spectrum of the NH₄⁺-clays: application to the evaluation of the layer charge. *Clay Minerals*, **34**(4): 543–549. <https://doi.org/10.1180/000985599546433>
- Porras D.E.V., Angélica R.S., Paz S.P.A. 2021. Practical mineralogical quantification of bentonites supported for a PXRD calibrated hkl model. *Brazilian Journal of Geology*, **51**(1). <https://doi.org/10.1590/2317-4889202120200088>
- Raven M.D. & Self P.G. 2017. Outcomes of 12 years of the Reynolds cup quantitative mineral analysis round robin. *Clays and Clay Minerals*, **65**(2): 122–134. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2017.064054>
- Rezende N.G.A.M. 1997. *Argilas Nobres e Zeólitas na Bacia do Parnaíba*.
- Rietveld H.M. 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, **2**(2): 65–71. <https://doi.org/10.1107/s0021889869006558>
- Righi D., Petit S., Bouchet A. 1993. Characterization of hydroxy-interlayered vermiculite and illite/smectite interstratified minerals from the weathering of chlorite in a cryorthod. *Clays and Clay Minerals*, **41**(4): 484–495. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1993.0410409>
- Righi D., Terribile F., Petit S. 1998. Pedogenic formation of high-charge beidellite in a Vertisol of Sardinia (Italy). *Clays and Clay Minerals*, **46**(2): 167–177. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1998.0460207>

- Robertson R.H.S. 1986. *Fuller's Earth - A History of Calcium Montmorillonite*. Volturna Press.
- Rodrigues A.O., Angélica R.S., Paz S.P.A. 2021. Diferenciação catiônica de bentonitas por infravermelho: um estudo dos efeitos da hidratação dos cátions trocáveis. *Química Nova*, **XY**(00): 1–6. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170705>
- Ross C.S. & Hendricks S.B. 1945. Minerals of the montmorillonite group, their origin and relation to soils and clays. *Professional Paper*. <https://doi.org/10.3133/pp205B>
- Ross C.S. & Shannon, E.V. 1926. The minerals of bentonite and related clays and their physical properties. *Journal of the American Ceramic Society*, **9**(2): 77–96. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1926.tb18305.x>
- Rozalén Astudillo Marisa. *Mecanismo y velocidad de disolución de montmorillonita en soluciones de electrolitos inertes. Influencia del pH y la temperatura*. Orientadores: José Linares Gonzales e Javier Huertas Puerta. Tese de Doutorado, Departamento de Ciencias de la Tierra y Química ambiental, Universidad de Granada, Granada, 2004. 205p.
- Rozenson I. & Heller-Kallai L. 1977. Mössbauer spectra of dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals*, **25**(2): 94–101. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1977.0250204>
- Russell J.D. & Fraser A.R. 1994. Infrared methods. Em: Wilson M.J. (ed.). *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*. Chapman & Hall, p. 11–67.
- Sakharov B.A. & Drits V.A. 1973. Mixed-layer kaolinite-montmorillonite: a comparison of observed and calculated diffraction patterns. *Clays and Clay Minerals*, **21**(1): 15–17. <https://doi.org/10.1346/ccmn.1973.0210104>
- Sakharov B.A., Lindgreen H., Salyn A., Drits V.A. 1999. Determination of illite-smectite structures using multispecimen X-Ray diffraction profile fitting. *Clays and Clay Minerals*, **47**(5): 555–566. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1999.0470502>
- Sato T., Murakami T., Watanabe A.T. 1996. Change in layer charge of smectites and smectite layers in illite/smectite during diagenetic alteration. *Clays and Clay Minerals*, **44**(4): 460–469. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1996.0440403>
- Sato T., Watanabe T., Otsuka R. 1992. Effects of layer charge, charge location, and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals*, **40**(1): 103–113. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1992.0400111>
- Scarlett N.V.Y. & Madsen I.C. 2006. Quantification of phases with partial or no known crystal structures. *Powder Diffraction*, **21**(4) : 278–284. <https://doi.org/10.1154/1.2362855>
- Schollenberger C.J. & Simon R.H. 1945. Determination of exchange capacity and exchangeable bases in soil-Ammonium acetate method. *Soil Science*, **59**: 13–24.
- Souza Z.S., Nascimento M.A.L., Barbosa R.V.N., Dias L.G.S. 2005. Geology and tectonics of the Boa Vista Basin (Paraíba, northeastern Brazil) and geochemistry of associated Cenozoic tholeiitic magmatism. *Journal of South American Earth Sciences*, **18**: 391–405. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2004.11.007>

- Silva A.A. 2011. *Contribuição ao estudo das bentonitas do município de Boa Vista, estado da Paraíba*. Orientador: Francisco Rolando Valenzuela-Díaz. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 282p.
- Souza-Santos P. 1968. *Estudo tecnológico de argilas montmoriloníticas do distrito de Boa Vista, município de Campina Grande, Paraíba*. Tese para concurso à cátedra N°28 “Química industrial”. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 53p.
- Souza-Santos P. 1989. *Ciência e Tecnologia de Argilas* (2º ed). São Paulo: Edgar Blücher.
- Środoń J. & McCarty D.K. 2008. Surface area and layer charge of smectite from CEC and EGME/H₂O-retention measurements. *Clays and Clay Minerals*, **56**(2): 155–174. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2008.0560203>
- Środoń J., Zeelmaekers E., Derkowski A. 2009. The charge of component layers of illite-smectite in bentonites and the nature of end-member illite. *Clays and Clay Minerals*, **57**(5): 649–671. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2009.0570511>
- Stul M.S. & Van Leemput L. 1982. Particle-size distribution, cation exchange capacity and charge density of deferrated montmorillonites. *Clay Minerals*, **17**(2): 209–216. <https://doi.org/10.1180/claymin.1982.017.2.06>
- Suquet H., Malard C., Copin E., Pezerat H. 1981. Variation du parametre b et de la distance basale dool dans une serie de saponites a charge croissante: I. etats hydrates. *Clay Minerals*, **16**: 53–67. <https://doi.org/10.1180/claymin.1981.016.1.04>
- Taylor J.C. & Matulis C.E. 1994. A new method for Rietveld clay analysis. Part I. Use of a universal measured standard profile for Rietveld quantification of montmorillonites. *Powder Diffraction*, **9**(2): 119–123. <https://doi.org/10.1017/S0885715600014093>
- Toby B.H. 2006. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffraction*, **21**(1): 67–70. <https://doi.org/10.1154/1.2179804>
- Tonnesen D.A., Bertolino L.C., Luz A.B., Silva F.T., Timóteo D.M.O. 2012. Caracterização mineralógica e beneficiamento das bentonitas da região de Cubati e Pedra Lavrada-PB. *Holos*, **29**(1).
- Tributh H. & Lagaly G. 1986a. Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen. I. Aufbereitung der Proben um Labor. *GIT-Fachzeitschrift für das Laboratorium* **30**: 524–529.
- Tributh H. & Lagaly G. 1986b. Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen. II. Korngrößenanalyse und Gewinnung von Tonsubfraktionen. *GIT-Fachzeitschrift für das Laboratorium* **30**: 771–776.
- Tsipursky S.I. & Drits V.A. 1984. The distribution of octahedral cations in the 2:1 layers of dioctahedral smectites studied by oblique-texture electron diffraction. *Clay Minerals*, **19**: 177–193. <https://doi.org/10.1180/claymin.1984.019.2.05>
- Ufer K. & Kleeberg R. 2015. Parametric Rietveld refinement of coexisting disordered clay minerals. *Clay Minerals*, **50**(3): 287–296. <https://doi.org/10.1180/claymin.2015.050.3.03>

- Ufer K., Kleeberg R., Bergmann J., Dohrmann R. 2012. Rietveld refinement of disordered illite-smectite mixed-layer structures by a recursive algorithm. I: One-dimensional patterns. *Clays and Clay Minerals*, **60**(5): 507–534. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2012.0600507>
- Ufer K. & Raven M.D. 2017. Application of the Rietveld method in the Reynolds cup contest. *Clays and Clay Minerals*, **65**(4): 286–297. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2017.064063>
- Ufer K., Roth G., Kleeberg 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 für Kristallographie*, **219**(9): 519–527. <https://doi.org/10.1524/zkri.219.9.519.44039>
- Ufer K., Stanjek H., Roth G., Dohrmann R., Kleeberg R., Kaufhold S. 2008. Quantitative phase analysis of bentonites by the Rietveld method. *Clays and Clay Minerals*, **56**(2): 272–282. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2008.0560210>
- United States Geological Survey (USGS). 2025. *Mineral Commodity Summaries 2025*. <https://doi.org/10.3133/mcs2025>
- Valenzuela-Díaz Francisco Rolando. *Preparacao a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas*. Orientador: Pérsio de Souza Santos. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994, 256p.
- Vedder W. 1965. Ammonium in muscovite. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, **29**: 221–228. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(65\)90019-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(65)90019-0)
- Viani A., Gualtieri A.F., Artioli G. 2002. The nature of disorder in montmorillonite by simulation of X-ray powder patterns. *American Mineralogist*, **87**: 966–975. <https://doi.org/10.2138/am-2002-0720>
- Vogel A.I. & Svehla G. 1979. *Vogel's textbook of macro and semimicro qualitative inorganic analysis* (5^o ed). Longman.
- Wang X., Li Y., Wang H. 2020. Structural characterization of octahedral sheet in dioctahedral smectites by thermal analysis. *Minerals*, **10**(4): 1–13. <https://doi.org/10.3390/min10040347>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.07.011>
- Wang X. & Wang H. 2021. Structural analysis of interstratified illite-smectite by the Rietveld method. *Crystals*, **11**(3): 1–15. <https://doi.org/10.3390/cryst11030244>
- Warr L.N. 2020. Recommended abbreviations for the names of clay minerals and associated phases. *Clay Minerals*, **55**(3): 261–264. <https://doi.org/10.1180/clm.2020.30>
- Warr L.N., Thombare B.R., Sudheer Kumar R., Peltz M., Podlech C., Grathoff G. H. 2024. Determining the stoichiometric composition of Wyoming montmorillonite using improved transmission electron microscopy-energy dispersive X-ray (TEM-EDX) techniques. *Clays and Clay Minerals*, **72**(e25): 1–20. <https://doi.org/10.1017/cmn.2024.20>

Will G. 2006. *Powder diffraction: The Rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data* (1^o ed). Springer. <https://doi.org/10.1007/3-540-27986-5>

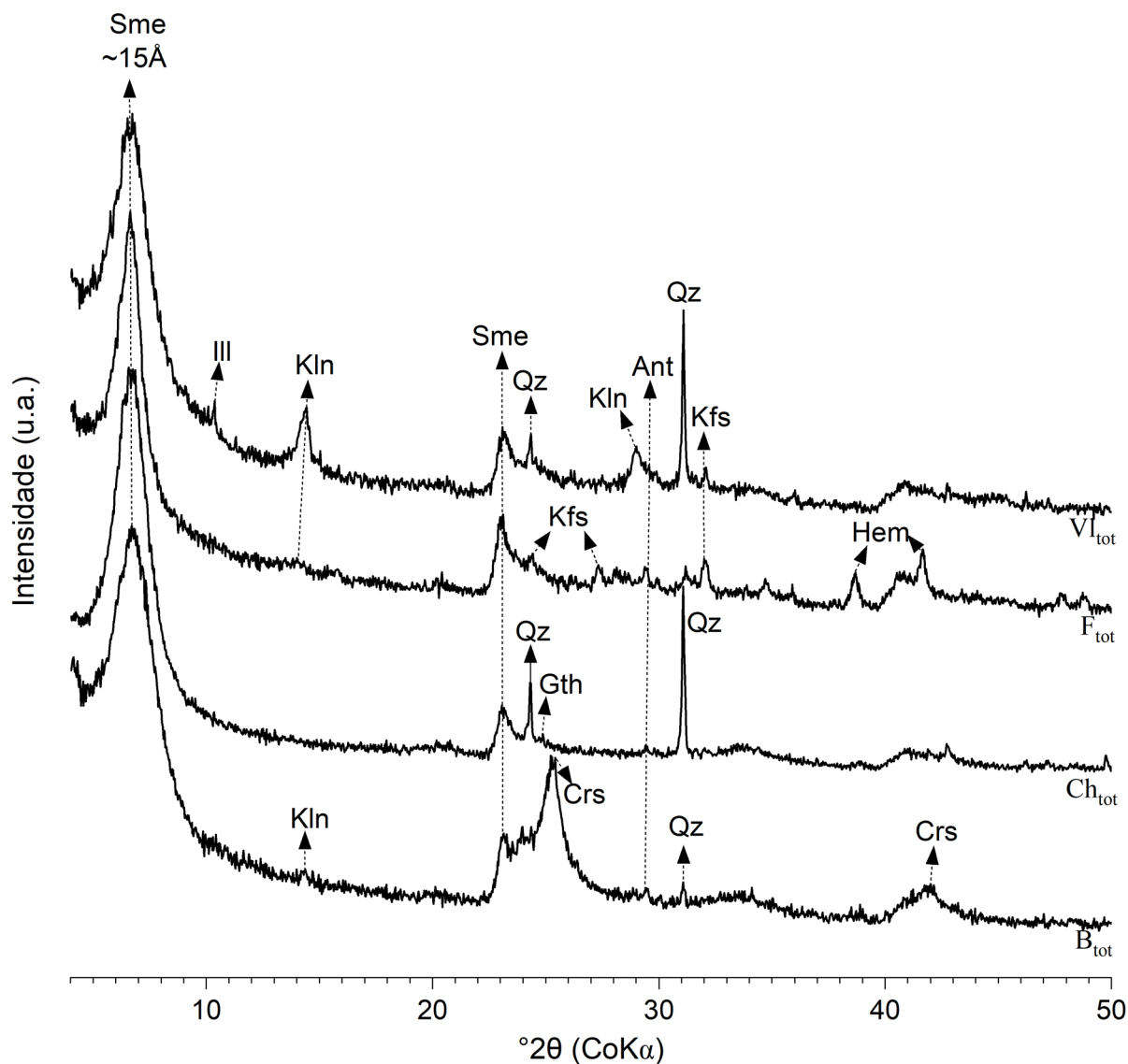
Wolters Felicitas. *Classification of montmorillonites*. Orientador: R. Nüesch. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Civil, Geociências e Ciências ambientais. Universität Karlsruhe, Karlsruhe, 2005. 98p

Wolters F. & Emmerich K. 2007. Thermal reactions of smectites-Relation of dehydroxylation temperature to octahedral structure. *Thermochimica Acta*, **462**(1–2): 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.06.002>

Wolters F., Lagaly G., Kahr G., Nueesch R., Emmerich K. 2009. A comprehensive characterization of dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals*, **57**(1): 115–133. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2009.0570111>

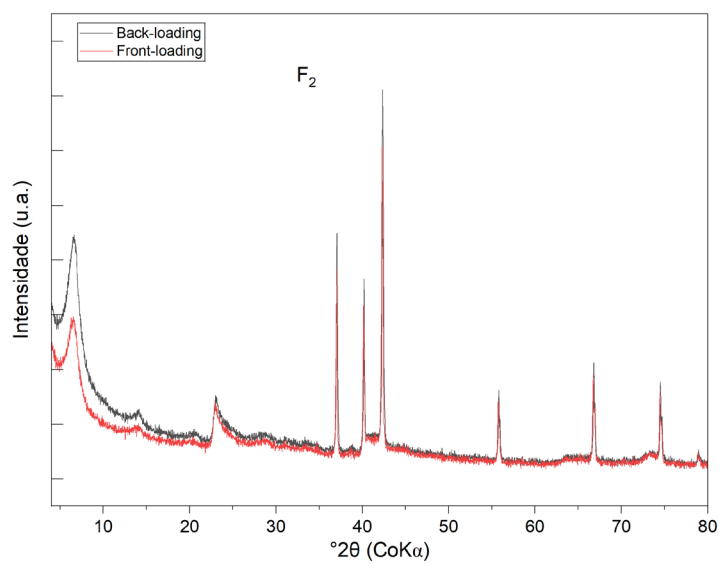
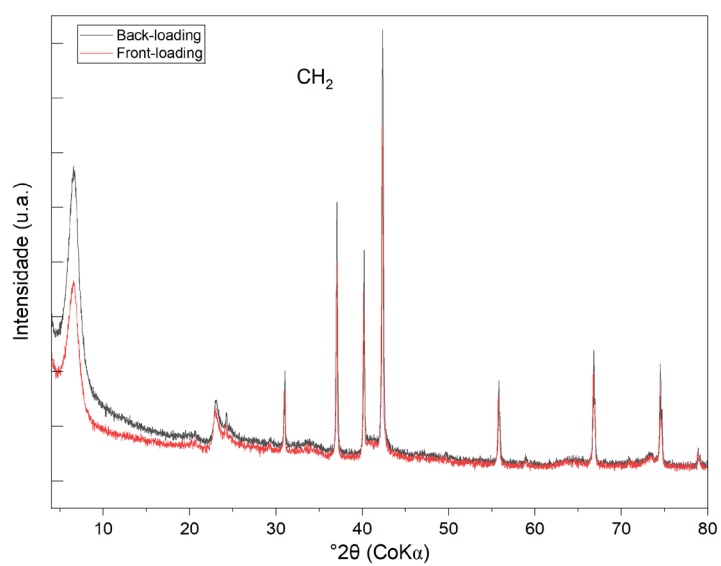
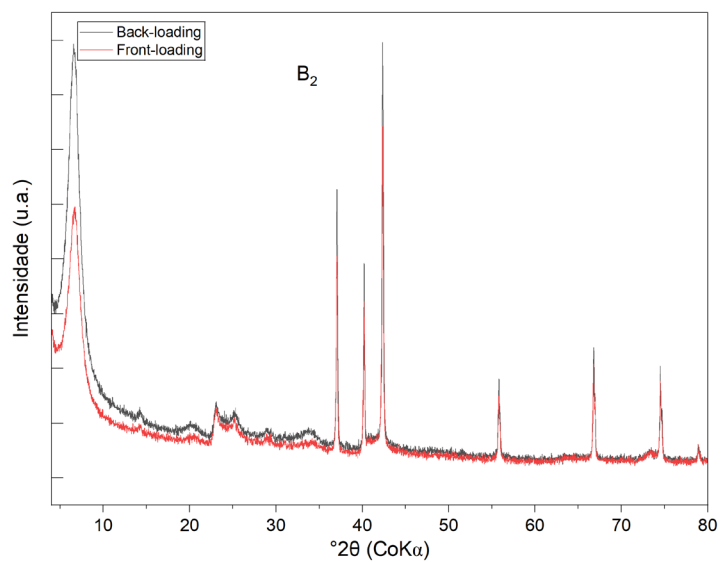
Zviagina B.B., McCarty D.K., Środoń J., Drits V.A. 2004. Interpretation of infrared spectra of dioctahedral smectites in the region of OH-stretching vibrations. *Clays and Clay Minerals*, **52**(4): 399–410. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2004.0520401>

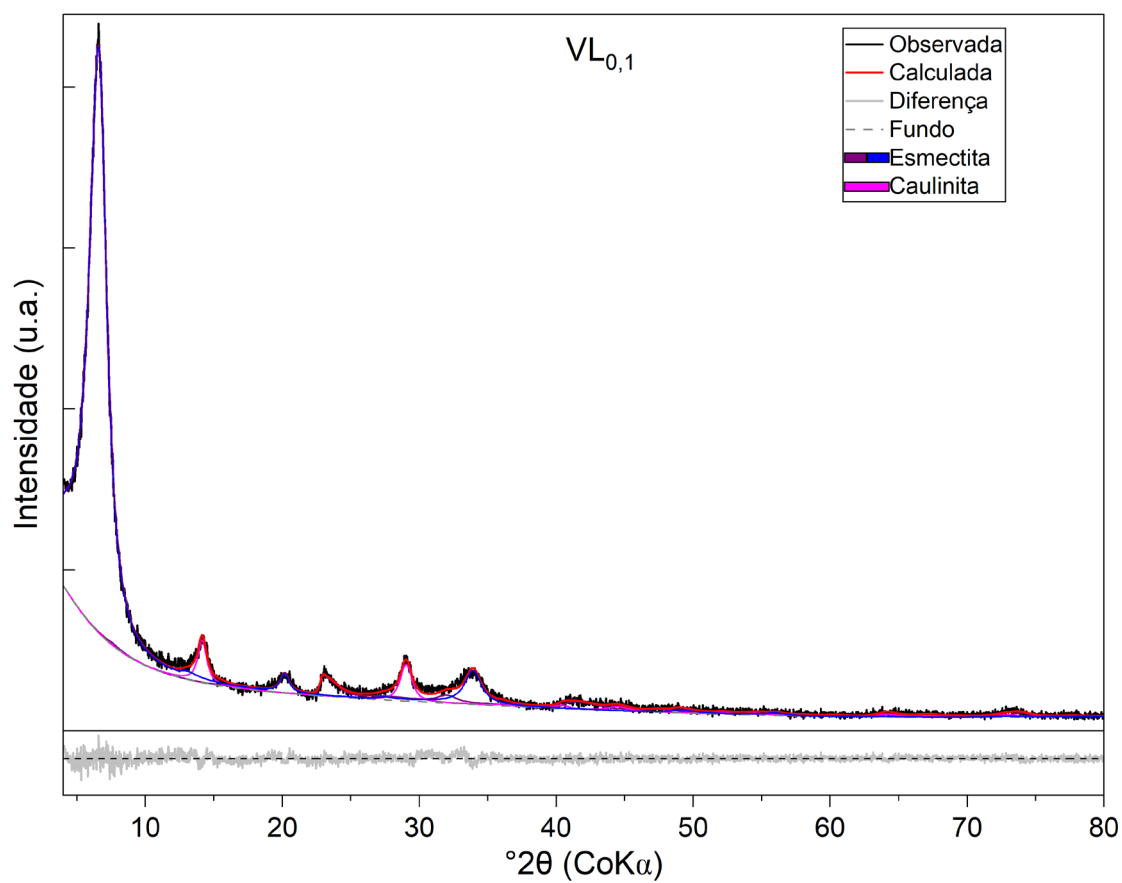
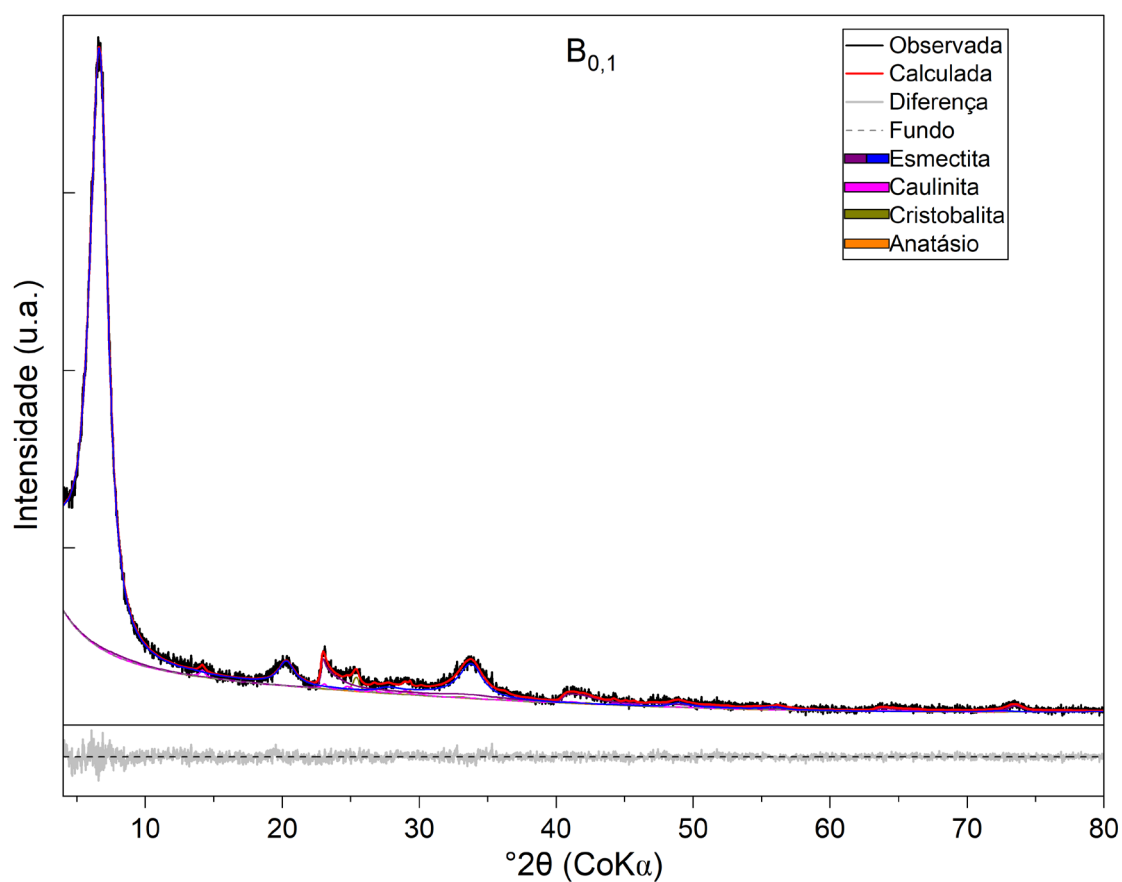
**APÊNDICE A – IDENTIFICAÇÃO MINERALÓGICA POR DIFRATOMETRIA DE
RAIOS X (DRX) EM PÓ DESORIENTADO DAS AMOSTRAS BRUTAS**

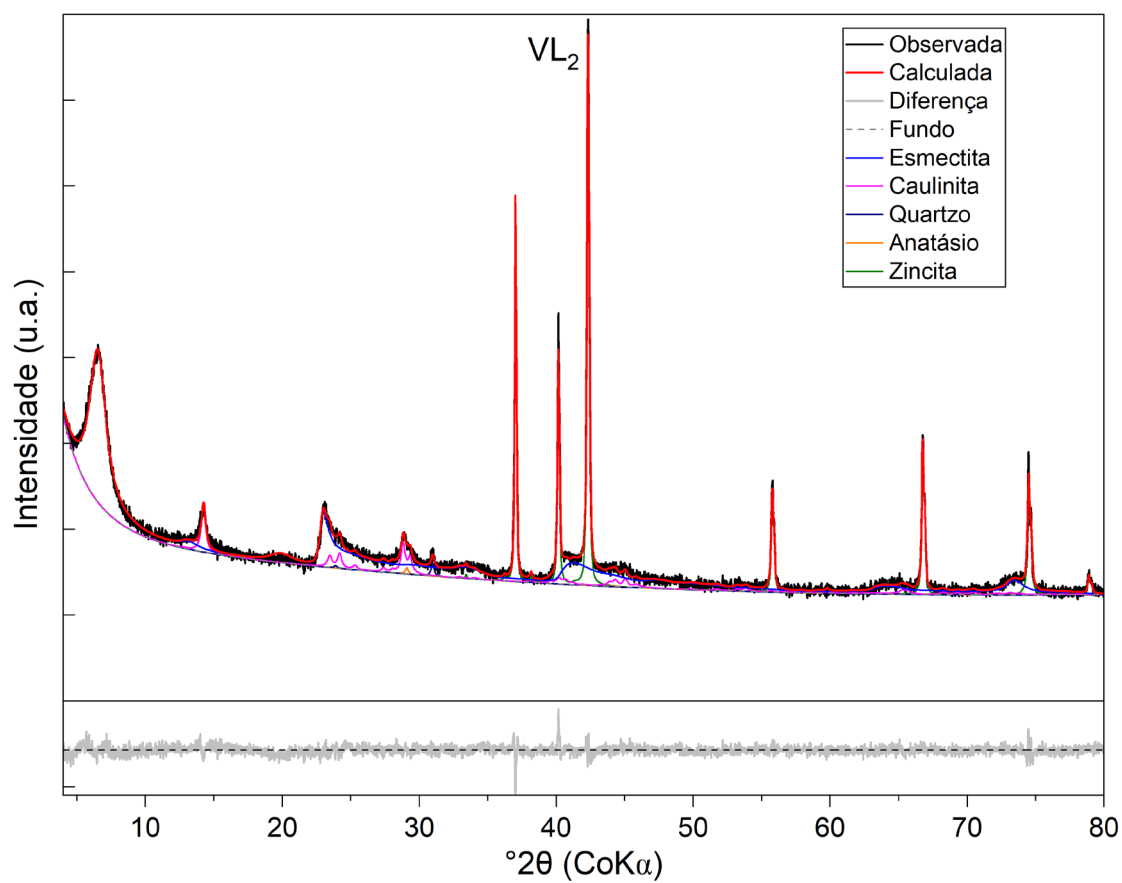
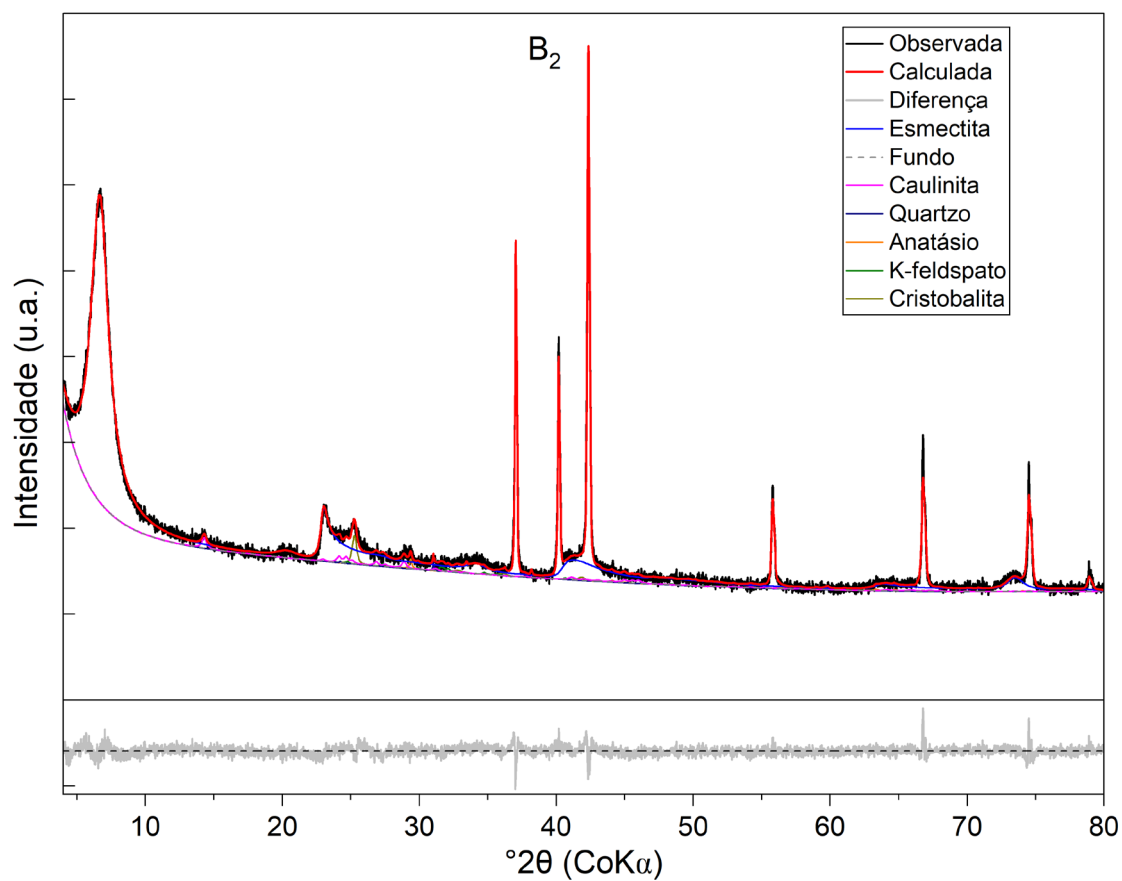


Sme: esmectita, Kln: caulinita, Ant: anatásio, Qz: quartzo, Goet: goethita, Hem: hematita, Cri: cristobalita, Ill: illita, Kfs: feldspato potássico.

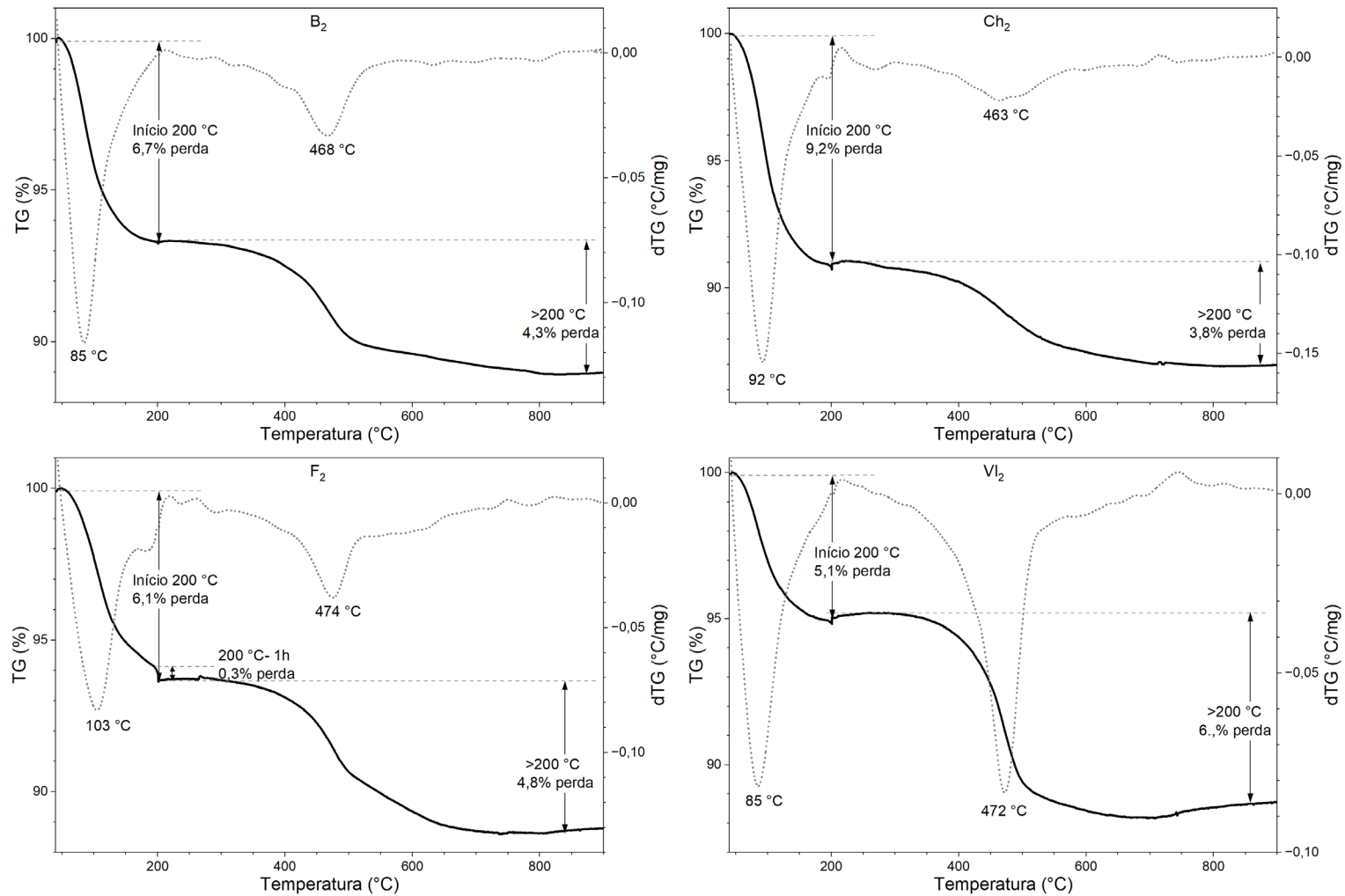
**APÊNDICE B – COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE MONTAGEM PARA A
ANÁLISE DRX EM PÓ DESORIENTADO DAS FRAÇÕES <2 μm**



APÊNDICE C – REFINAMENTOS RIETVELD DAS FRAÇÕES <0,1 µm E <2 µm



APÊNDICE D – ANÁLISE TÉRMICA DAS FRAÇÕES <2 µm SATURADAS COM Ca²⁺



Linhas pretas: curva TG, linhas cinza: curvas DTG.

APÊNDICE E – PARTICIPAÇÃO NA JORNADA E-CONFERENCE DO GROUPE FRANÇAIS DES ARGILES



E-conference

Groupe Français des Argiles
- 5 décembre 2023 -

Mineralogical characterization of some Brazilian smectites: an investigation supported by combined analytical data

Porras David,^{1,2*} Gregoire Brian,¹ Petit Sabine¹, Paz Simone²

¹Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), CNRS, Université de Poitiers, F-86073 Poitiers, France

²Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Belém, Pa, 66075-110, Brazil

*david.porras@univ-poitiers.fr

Several studies about the compositional and structural heterogeneity of the Brazilian dioctahedral smectites from the Boa Vista and Formosa da Serra Negra Regions were conducted in the past. The chemical results of these works showed a behavior typical of a beidellite. However, the smectites showed a typical montmorillonite behavior after the Hoffman-Klemen (H-K) treatment (Hoffman & Klemen, 1950). The H-K treatment consisted in the heating at 300°C of Li⁺ saturated smectites, causing an irreversible collapse of the montmorillonite to ~9.5Å. The presence of amorphous material together with accessory minerals probably caused this lack of agreement between the above-mentioned analysis. As an attempt to explain this behavior, three Brazilian smectitic samples were characterized in detail by means of X-ray diffraction (XRD, Rietveld-internal standard refinement method), X-ray fluorescence (XRF), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and cation exchange capacity by atomic absorption spectrometry (CEC-AAS). The location of the smectite layer charges was analyzed through the H-K effect. The octahedral cations (Al, Mg, and Fe) and interlayer cation content obtained by XRF and CEC analysis of the Ca-homoionized 0.1µm fractions, were fixed in the single layer structural smectite model for the Rietveld refinement (Ufer et al., 2004).

According to the XRF results, all the samples exhibit significant octahedral substitutions of Fe³⁺ and Mg²⁺ for Al³⁺ which accounts for 32-39% of the octahedral sheet. The Rietveld refinement of the 2µm fraction showed a content of 60-87wt% smectite, 10-13wt% amorphous (including accessory minerals), 7-18wt% kaolinite and minor amounts of illite, K-feldspar and quartz (<7wt%). The d₀₀₁ reflection (9.99-10.1Å) after the H-K treatment corresponds to a typical montmorillonite behavior (Fig. 1). The XRF of the 0.1µm fractions reported an excess of SiO₂ (~10%) attributed exclusively to the amorphous material, corresponding to the undetectable quantity of other siliceous-rich phases by XRD in this fraction. However, this excess is slightly discrepant with the quantitative estimation of the amorphous from the 2µm fraction. This discrepancy can be explained due to the higher concentration of the amorphous material in the 0.1µm fraction, which is underestimated in the quantitative analysis of the 2µm fraction. On the other hand, the CEC values derived from the 0.1µm chemical analysis were not consistent with the measured data by CEC-AAS (>120 vs ~54-71meq/100g, respectively), thus, is recommended using the measured CEC-AAS value for the structural formula calculation. The FT-IR-NH₄⁺ method indicates that the samples have a low charge density, showing a typical NH₄⁺ bands at 1400, 2840, 3020, and 3150 cm⁻¹ (Petit et al., 1998) in the 0.1µm fraction. Additionally, a discrete phase of kaolinite was only detected by FT-IR by the bands at 3700 and 3620 cm⁻¹. Its presence contributes to the decrease of the CEC. Thus, the CEC is higher when the smectite content increases (Fig. 2). The combined set of data shows that the three samples are classified according to Emmerich et al., (2009) as low charge montmorillonites. The correct identification of the smectite species is only possible through the combination of many analytical techniques.

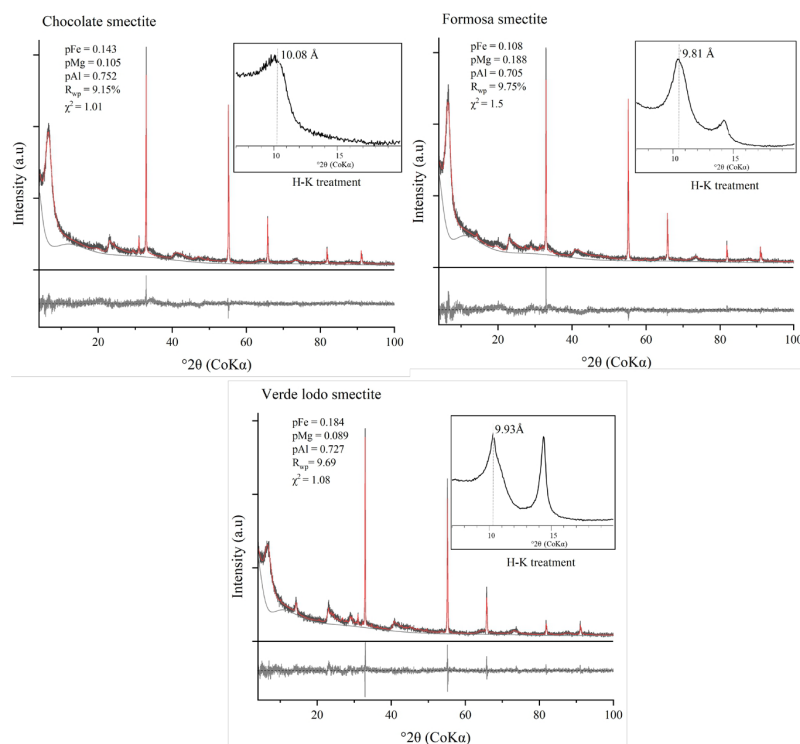


Figure 1. Rietveld-internal standard refinements of the <2 μm fractions: Mixtures 80:20 (smectite: fluorite). Black line: observed data. Red line: calculated data. Light-grey line: background. Grey line: difference curve. In detail H-K treatment.

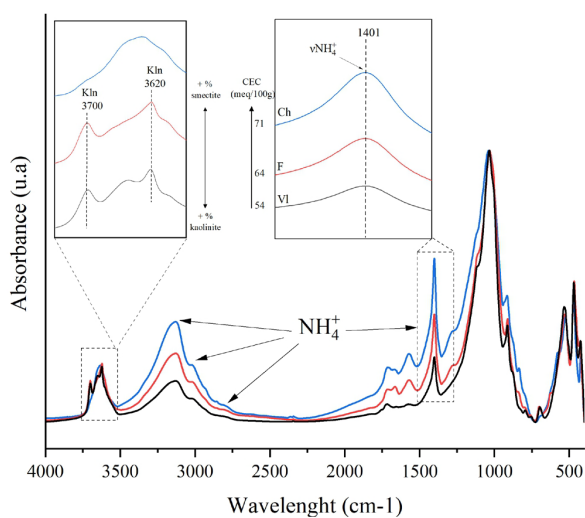


Figure 2. IR spectrum of NH_4^+ -saturated 0.1 μm fractions (dried overnight pellets). Zoom of the $\nu_4 \text{NH}_4^+$ region.

References

- Emmerich K., Wolters F., Kahr G., Lagaly G. (2009), *Clays Clay Min.*, 57, 104-114.
 Hofmann U., Klemen R. (1950), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 262, 95-99.
 Petit, S., Righi, D., Madejová, J., Decarreau, A. (1998), *Clay Miner.*, 33, 579-591.
 Ufer K., Roth G., Kleeberg R., Stanjek H., Dohrmann R., Bergmann J. (2004), *Z. Kristallogr.*, 219, 519-527.

APÊNDICE F – DESCOBERTA SERENDIPÍTICA

Este capítulo nasceu a partir das análises de caracterização das frações $<2\ \mu\text{m}$ – primeira etapa desta tese – como resultado da busca de eliminar as interferências de fases acessórias para caracterizar corretamente a cristalquímica das esmectitas. Uma questão levantada durante o processo foi: o titânio reportado na análise química é exclusivamente proveniente de fases acessórias e/ou amorfas, ou é possível que esteja presente na estrutura das esmectitas?

O estudo do titânio em argilominerais é particularmente complexo. Isto deve-se principalmente ao pequeno tamanho de partícula ($<1\ \mu\text{m}$) das fases ricas nele – como anatásio, rutilo ou ilmenita –, o que dificulta sua identificação por DRX. Na literatura, geralmente o titânio reportado nas análises químicas dos argilominerais é atribuído a essas fases acessórias e/ou amorfas (Bain, 1976). Assim, quando há ausência de evidência direta de dessas fases específicas, geralmente o titânio (quando presente em $<2\%$ reportado como TiO_2) é simplesmente desconsiderado.

No entanto, em alguns trabalhos foi atribuído à folha octaédrica da esmectita. Essa atribuição pode interferir significativamente no cálculo da fórmula estrutural, uma vez que, dependendo da quantidade de titânio presente, a distribuição da carga entre as folhas tetraédricas e octaédricas pode variar. Karnland *et al.* (2006) reportaram para a bentonita Rokle (República Tcheca), com um teor de TiO_2 de 6,4%, uma variação da carga tetraédrica de 85% para 32% com a inclusão do titânio na estrutura da esmectita, embora o efeito na carga total tenha sido moderado.

Nesse contexto, com o objetivo de elucidar a possível presença de titânio na estrutura das esmectitas, foi adaptado o método proposto por Leal (2018) para a avaliação textural do anatásio no caulim *coating* da região de Capim (Ipixuna, Pará). O método baseia-se na transformação da esmectita em zeólita(s), por meio de um processo hidrotermal alcalino com NaOH (180 °C, 4 h), seguido de uma solubilização ácida da fase zeolítica com HCl (Figura A1). A transformação alcalina da esmectita deve-se ao fato de que os argilominerais não são solúveis em solução ácida fraca ou moderada de HCl, enquanto as zeólitas são rapidamente atacadas pelo ácido (Paz *et al.* 2017). Ao final do processo, esperava-se obter um resíduo sólido, concentrado em óxidos de titânio e outros minerais acessórios não solúveis, para posterior quantificação pelo método de Rietveld e caracterização morfológica por MEV,

estimando assim a fração de titânio atribuível às fases acessórias e diferenciando-o daquele possivelmente incorporado na estrutura da esmectita.

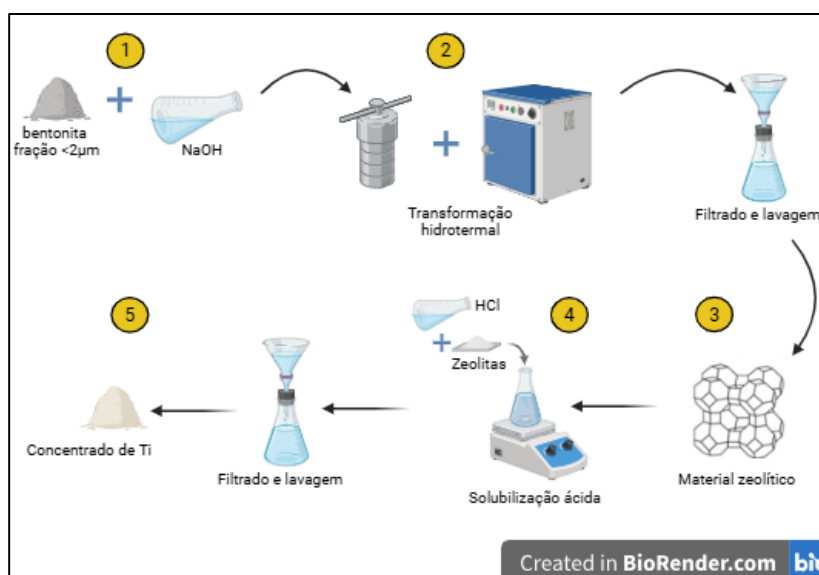


Figura A1 Método proposto para a obtenção de um material concentrado em Ti. Desenhado em <https://BioRender.com/17464j1>

No entanto, enfrentou-se uma dificuldade relacionada à formação de uma fase amorfa, evidenciada na análise de DRX por uma “barriga” na região entre 20-30° 2θ, que mascarou parcialmente a principal reflexão do anatásio em 3,5 Å (~29,5° 2θ) (Figura A2), a única fase de titânio identificada após o procedimento.

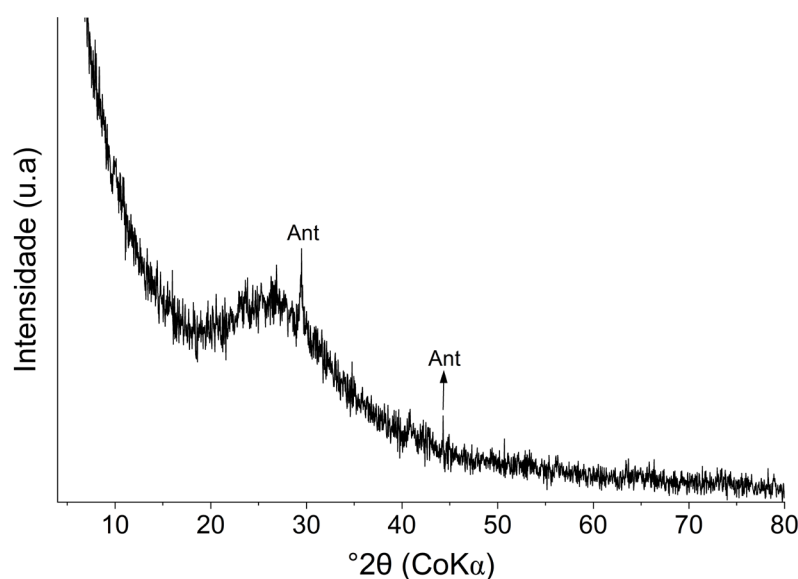


Figura A2 Material obtido após o procedimento. Ant: anatásio.

Para superar essa limitação, os experimentos foram repetidos utilizando uma solução mais agressiva de HCl:HF (10:5), com o objetivo de eliminar o material amorfo. Contudo, em

vez de obter um concentrado rico em óxidos de Ti, foi obtido um material composto predominantemente por malladrita (Na_2SiF_6). Este material tem despertado um crescente interesse científico nas últimas três décadas, devido às suas diversas aplicações tecnológicas em áreas como a microeletrônica, óptica e catálise.

Diante desse resultado inesperado, vale destacar o valor da serendipidade científica, pois “fracassos metodológicos” podem abrir novas pesquisas. Assim o material obtido foi detalhadamente caracterizado, resultando na seguinte publicação científica:

Journal of Crystal Growth
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MALLADRITE FROM ZEOLITIZED
BRAZILIAN BENTONITE
 --Manuscript Draft--

Manuscript Number:	CRYS-D-25-00218R1
Article Type:	Research Paper
Section/Category:	General contribution
Keywords:	Sodium hexafluorosilicate; Selective dissolution; Zeolitization; XRD-Rietveld refinement
Corresponding Author:	David Enrique Vega Porras, MSc Universidade Federal do Pará Belém, PA BRAZIL
First Author:	David Enrique Vega Porras, MSc
Order of Authors:	David Enrique Vega Porras, MSc R.S. ANGÉLICA, PhD S.P.A. PAZ, PhD
Abstract:	Malladrite (Na_2SiF_6) was synthesized from a commercial Brazilian bentonite (Verde Lodo) via a novel two-step route. The process involved zeolitization of the clay, followed by selective dissolution in a fluoride-rich solution at room temperature. The resulting material was characterized by X-ray diffraction–Rietveld refinement (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry/thermogravimetric analysis (DSC/TG), and scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS). The process achieved 88% purity and 50% yield. The synthesized malladrite exhibited structural and chemical features comparable to those obtained through conventional methods using pure chemical reagents. This approach introduces an alternative synthesis pathway and demonstrates the feasibility of using natural clays as accessible precursors for the synthesis of highly crystalline and pure fluorosilicates.
Opposed Reviewers:	
Response to Reviewers:	Reply to the editor and to the Reviewers Comments We have addressed all specific points made by each reviewer. In this new copy of the manuscript, the changes are marked in blue. We thank you very much for giving your time to correct and improve our work. Editor Comments: The reviewers recommend reconsideration of your manuscript following major revisions. I invite you to resubmit your manuscript after addressing the comments below. Reply 1: We are sincerely grateful for the revision and consideration of our work. The reviewers' comments and suggestions were highly appreciated. Our corresponding replies have been numbered and written in blue. A marked-up version of the manuscript where changes were made is attached. Reviewers' comments:

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MALLADRITE FROM ZEOLITIZED BRAZILIAN BENTONITE

DAVID ENRIQUE VEGA PORRAS^{1,*}, RÔMULO SIMÕES ANGÉLICA¹, SIMONE PATRÍCIA ARANHA DA PAZ¹,

¹Program for Post-graduation in Geology and Geochemistry, Institute of Geosciences, Federal University of Pará – UFPA, Belém-PA, 66075-110, Brazil.

*Corresponding author: david.porras@ig.ufpa.br

ABSTRACT

Malladrite (Na_2SiF_6) was synthesized from a commercial Brazilian bentonite (Verde Lodo) via a novel two-step route. The process involved zeolitization of the clay, followed by selective dissolution in a fluoride-rich solution at room temperature. The resulting material was characterized by X-ray diffraction–Rietveld refinement (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry/thermogravimetric analysis (DSC/TG), and scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM–EDS). The process achieved 88% purity and 50% yield. The synthesized malladrite exhibited structural and chemical features comparable to those obtained through conventional methods using pure chemical reagents. This approach introduces an alternative synthesis pathway and demonstrates the feasibility of using natural clays as accessible precursors for the synthesis of highly crystalline and pure fluorosilicates.

Keywords: Sodium hexafluorosilicate. Selective dissolution. Zeolitization. XRD-Rietveld refinement.

Introduction

Sodium hexafluorosilicate (Na_2SiF_6), known as malladrite in natural occurrence, is a versatile fluorosilicate with broad industrial applications, including ceramics, glass manufacturing, water fluorination, and metallurgy [1–4]. Since the early 2000s, its use has expanded into advanced technological applications such as microelectronics, catalysis, and semiconductors, driven by its nonlinear optical properties. Moreover, Na_2SiF_6 crystals are

considered ice-analogous material due to their similar refractive index in the visible light range, making them valuable for studying ice light-scattering properties [2,3].

Numerous synthetic routes for Na_2SiF_6 crystals have been reported, including wet chemistry [3], hydrothermal transformations [2,5] and controlled evaporation of sodium fluorosilicate solutions [6–9]. Other approaches involve precipitation using Na_2CO_3 in H_2SiF_6 solutions containing triethanolamine [7,10] or microwave irradiation of Na_2CO_3 , SiO_2 , and HF [11]. While effective, these methods typically rely on high-purity chemical reagents, such as synthetic silica sources, which can limit the accessibility of the process.

In this context, natural materials such as clays offer an abundant and accessible silicon source. However, their direct use in fluorosilicate synthesis has been unusual due to structural complexity and the presence of impurities. Zeolitization of bentonite emerges as a strategic modification step, enhancing reactivity and selectivity by converting smectite into a crystalline aluminosilicate framework rich in exchangeable Na^+ and reactive Si sites.

This study presents a novel two-step route for synthesizing malladrite (Na_2SiF_6) using a commercial Brazilian bentonite (Verde Lodo) as a natural precursor. The procedure involves clay zeolitization followed by selective acid-fluoride dissolution at room temperature to promote malladrite (Na_2SiF_6) crystallization. The synthesized malladrite was comprehensively characterized using a combination of analytical techniques, including X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry/thermogravimetric analysis (DSC/TG), scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). This approach expands the current landscape of fluorosilicate synthesis by demonstrating the feasibility of using clay-derived materials as effective precursors for alternative malladrite crystallization pathways.

Materials and Methods

2.1 Raw materials

The Brazilian bentonite Verde Lodo was used as a silicon source for the synthesis of malladrite (Na_2SiF_6). This commercial bentonite, rich in dioctahedral smectite, was obtained from the Bravo mine, located in the Boa Vista region, Paraíba state, which accounts for over 77% of Brazil's bentonite production [12].

To concentrate the smectite-rich clay fraction ($<2\ \mu\text{m}$), the bentonite was dispersed in distilled water using a low-energy ultrasound bath, followed by wet sieving through a 230-ASTM sieve. The $<2\ \mu\text{m}$ fraction was subsequently separated by centrifugation at $400 \times g$ for 5 minutes using a Sigma 6-15 centrifuge.

As sources of sodium and fluorine, a 2.5 M NaOH solution and concentrated HF were employed, respectively. Additionally, concentrated HCl was used for acid dissolution. All reagents were obtained from Êxodo Científica®.

2.2 Synthesis of malladrite

Malladrite was synthesized following a two-step procedure. First, the smectite-rich clay fraction ($<2\ \mu\text{m}$) was converted into a zeolitic material via a classic alkaline hydrothermal process [13–17]. A mixture of 2 g of the smectite-rich clay fraction and 25 mL of a 2.5 M NaOH solution was placed in a Teflon-lined stainless-steel reactor (50 mL capacity) and heated at $180\ ^\circ\text{C}$ for 7 hours under autogenous pressure. The resulting product was filtered, washed with distilled water until $\text{pH} \sim 7$, dried at $105\ ^\circ\text{C}$, and manually ground in an agate mortar.

In the second step, 15 mL of an HCl:HF (10:5) solution was added to the entire amount of synthesized zeolitic material and diluted with distilled water to a final volume of 100 mL. The suspension was stirred magnetically for 1 hour at room temperature, then filtered through Whatman® 50 filter paper. The solid was thoroughly washed with distilled water, dried at $105\ ^\circ\text{C}$, and manually ground.

2.3 Characterization

X-ray powder diffraction (XRD) was performed on a PANalytical Empyrean diffractometer equipped with a Co-sealed X-ray tube ($K\alpha_1=1.78901\ \text{\AA}$), Fe $k\beta$ filter, and a PIXcel3D-Medpix 3x1 area detector in a linear scanning mode, operating at 40 kV and 35 mA. The analytical conditions were: scanning range $4\text{--}80^\circ\ 2\theta$, step size $0.026^\circ\ 2\theta$, time per step 28 s, divergence slit $\frac{1}{4}^\circ$, anti-scatter slit $\frac{1}{2}^\circ$, 10 mm mask and 2 rps spinning. Samples were prepared by the back-loading method. Data acquisition was performed using PANalytical X'Pert Data Collector v5.1a software.

Rietveld refinement [18] was conducted with the BGMN program [19] and the user-interface PROFEX v. 5.0.2 [20]. Rietveld quantification of both crystalline and amorphous

phases was performed by the addition of Zincite (Sigma-Aldrich, ReagentPlus®, purity of 99.9% and particle size of $<5\mu\text{m}$) as an internal standard.

Binary mixtures (0.5 ± 0.05 g) were prepared in a 75:25 ratio (sample: internal standard) and manually homogenized in an agate mortar. The structural model for malladrite was obtained from Zalkin et al. [21] (COD ID 9011058) [22]. Models for zincite (04-003-2106) and anatase (04-007-0701) were taken from the BGMN database [19]. Refinement quality was evaluated visually and through the χ^2 index ($(R_{\text{wp}}/R_{\text{exp}})^2$) [23].

Morphological analyses and chemical composition were determined by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). SEM observations were performed at CINAM (Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille, France) using a JEOL JSM-7900F microscope equipped with a secondary electrons LED detector and a Bruker XFlash 6-60 EDS detector, operating at 5 kV acceleration voltage and 11 mm working distance. Powdered sample was mounted directly onto stub using double-sided carbon tape, without conductive coating. Data acquisition was performed with Bruker ESPRIT 2.1 software.

EDS mapping was carried out at the Mineral Analysis Laboratory of the Geological Survey of Brazil, Belém Branch (LAMIN-BE), using a Zeiss EVO LS15 microscope equipped with an Oxford X-Max EDS detector. The system operated at an accelerating voltage of 20 kV and a working distance of 8.5 mm. Sample was prepared by dispersing the powder over sample stub using double-sided carbon tape, followed by gold coating. Data were acquired using Oxford Aztec software.

Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) was conducted in transmission mode using a Thermo Scientific Nicolet Is50 FTIR spectrometer in the $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ spectral range (MIR region), with 4 cm^{-1} resolution and 100 scans. Sample was prepared as pressed KBr pellet (2 cm diameter) by mixing 1 mg of sample with 150 mg of KBr.

Thermogravimetric (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) analyses were performed on a Netzsch STA 449 F3 Jupiter thermal analyzer equipped with a platinum vertical cylindrical furnace, an S sensor (Pt with 10% Rh), and an E sensor (Chromel-constantan). The experimental conditions were: ~ 20 mg of a sample in a platinum crucible, temperature range from $29\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, and a heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ under a 50 mL/min N_2 flow. Data acquisition was conducted using NETZSCH Proteus software.

3. Results and discussion

3.1 Characterization of the raw material: smectite-rich clay fraction (<2 μm)

The XRD pattern of the <2 μm fraction of the Verde Lodo bentonite is shown in Fig. 1. The main mineral phases identified are smectite (15.4, and 4.47 Å), kaolinite (7.2 Å), quartz (4.2 and 3.3 Å), and anatase (3.5 Å), and traces of illite (10 Å) and K-feldspar (4.23 Å). Chemical analysis and mineralogical quantification of this fraction, reported by Porras (in preparation) (Table 1), indicate that SiO₂ is the main component, accounting ~50 wt%. This primarily corresponds to smectite and kaolinite, which are the dominant phases accounting for ~90 wt%, while the remaining ~10 wt% includes other phases and amorphous material. These results support the suitability of bentonite as a good SiO₂ source for malladrite synthesis.

Table 1. Chemical and mineralogical (Wt%) composition of the <2 μm fraction of the Verde Lodo bentonite.*

Component (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	LOI
Mean(SD)	48.5(0.1)	22.9(0.2)	9.05(0.01)	2.4(0.04)	1(0.03)	1.3(0.03)	0.5(0.02)	0.5(0.06)	0.1(0.01)	13.6(0.7)
Mineralogical composition (wt%)								Error index (%)		
Phase	Smectite	Kaolinite	Quartz	Anatase	Amorphous					
Mean(SD)	76.1(1.3)	15.8(0.5)	1.1(0.1)	0.5(0.1)	6.5(1.3)					
								R _{wp}	R _{exp}	χ ²
								2.7	2.5	1.2

*from Porras (in preparation)

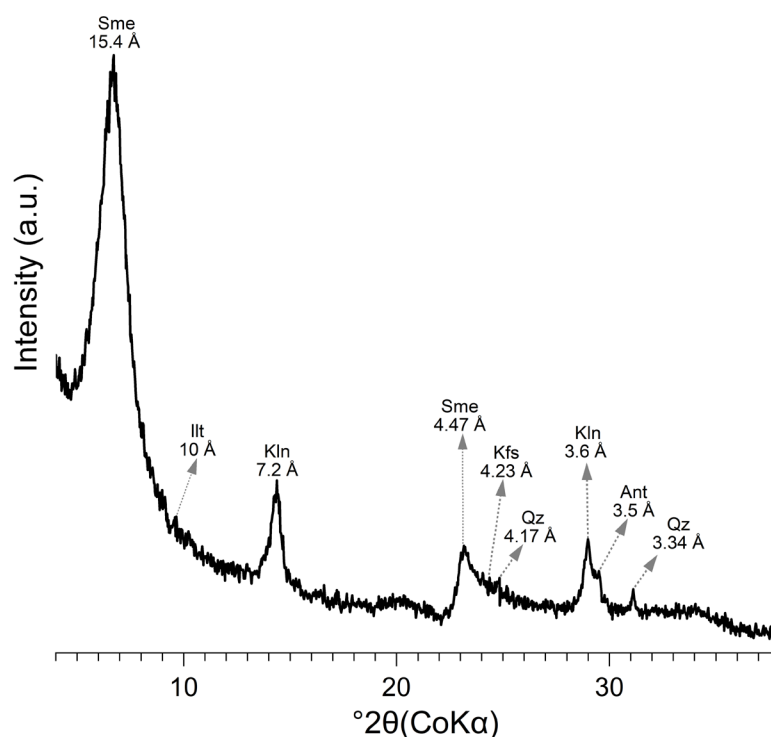


Fig. 1. Powder X-ray diffraction pattern of the <2 μm fraction of the Verde Lodo bentonite. Sme: smectite, Ill: illite, Kln: kaolinite, Kfs: K-feldspar, Qz: quartz, Ant: anatase.

3.2 Synthesis strategy

3.2.1 first stage: transformation into zeolitic material

The X-ray diffraction pattern (Fig. 2) revealed the successful conversion of the smectite-rich clay fraction into zeolitic material. The predominant phases were sodalite (6.38 and 3.68 Å) and cancrinite (11 and 4.74 Å), the latter being a feldspathoid with a stoichiometry virtually identical to sodalite. Minor quantities of faujasite (secondary reflections at 7.47 and 3.27 Å), analcime (5.61 and 3.44 Å), EMT-type zeolite (5.17 Å), LTA (12.28 Å), and chabazite (9.38 Å) were also identified.

A broad hump in the low-angle region (6–8° 2θ), consistent with overlapping reflections of EMT (15.05, 14.2, and 13.4 Å) and the main reflection of faujasite (14.3 Å), suggests low crystallinity of these phases, possibly enhanced by LTA contributions.

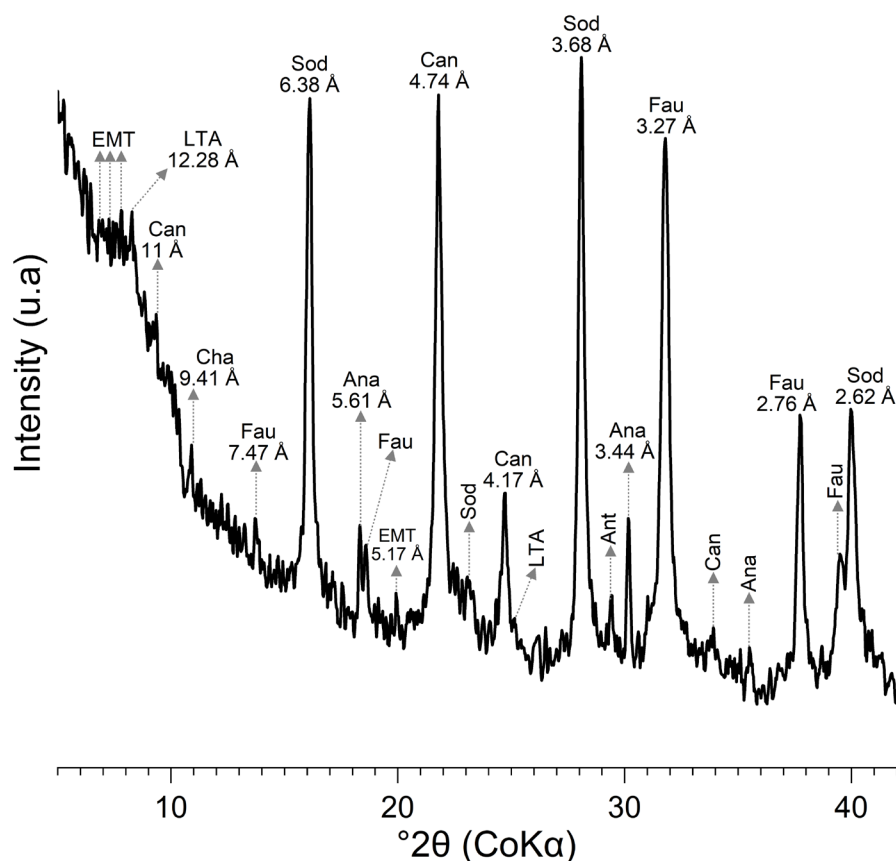


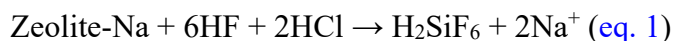
Fig. 2. Powder X-ray diffraction pattern of the synthesized zeolitic-rich material. EMT: EMT zeolite, LTA: LTA zeolite, Can: cancrinite, Cha: Chabazite, Fau: faujasite, Sod: sodalite, Ana: analcime, Ant: anatase.

3.2.2 Second stage: zeolite dissolution and malladrite synthesis

In the second stage, the zeolitic material was treated with an HCl:HF acidic solution to release Si and Na for subsequent malladrite synthesis. HCl partially decomposed the aluminosilicate framework of the phases, promoting the non-stoichiometric dissolution of Al, along with Ca and K. These cations remained in solution, while the less soluble siliceous residue precipitated as an amorphous silica phase [24–26].

This dissolution behavior is consistent with structural models for low-silica zeolites - such as sodalite and cancrinite (ideal Si/Al $\approx$ 1)- in which preferential disruption of Al-O bonds results in framework destabilization and selective aluminum extraction. Zeolites with higher Si/Al ratios, such as faujasite and analcime (Si/Al $\approx$ 1–2), likely exhibited partial resistance under the same conditions.

Subsequently, HF molecules adsorbed onto the surface of the amorphous silica, where fluoride ions acted as nucleophiles in a hydrolysis-like mechanism and cleaved Si–O bonds [27]. This process facilitated the formation of a stable H_2SiF_6 complex in aqueous solution (eq. 1). The low pH maintained by HCl prevented the premature precipitation of dissolved cations [28] and catalyzed silicate protonation.



The rapid release of Na^+ into the medium saturated the solution, limiting its solubility in the acidic environment. Na^+ reacted immediately with H_2SiF_6 , initiating the nucleation and growth of malladrite (Na_2SiF_6) crystals (eq. 2) once the solubility threshold was exceeded [29].



This two-step synthesis approach achieved a 49.6 wt.% yield relative to the starting mass of the $<2\mu\text{m}$ bentonite fraction, with nearly exclusive malladrite precipitation, characterized in detail in the following section.

3.3 Crystallochemical characterization

The XRD pattern (Fig. 3a) shows that the synthesis was accomplished, with malladrite as the predominant phase, with characteristic peaks at 4.43 Å (d_{2-10}), 4.21 Å (d_{1-1-1}), 3.33 Å (d_{2-1-1}), 2.28 Å (d_{3-3-1}), and 1.79 Å (d_{3-3-2}). The slight hump in the region of 22 to 30° 2 θ is

attributed to amorphous material, incompletely transformed during the process. Anatase (3.5 Å, d_{011}) was the only identified impurity, persisting due to the inert nature of TiO_2 under acidic conditions [30].

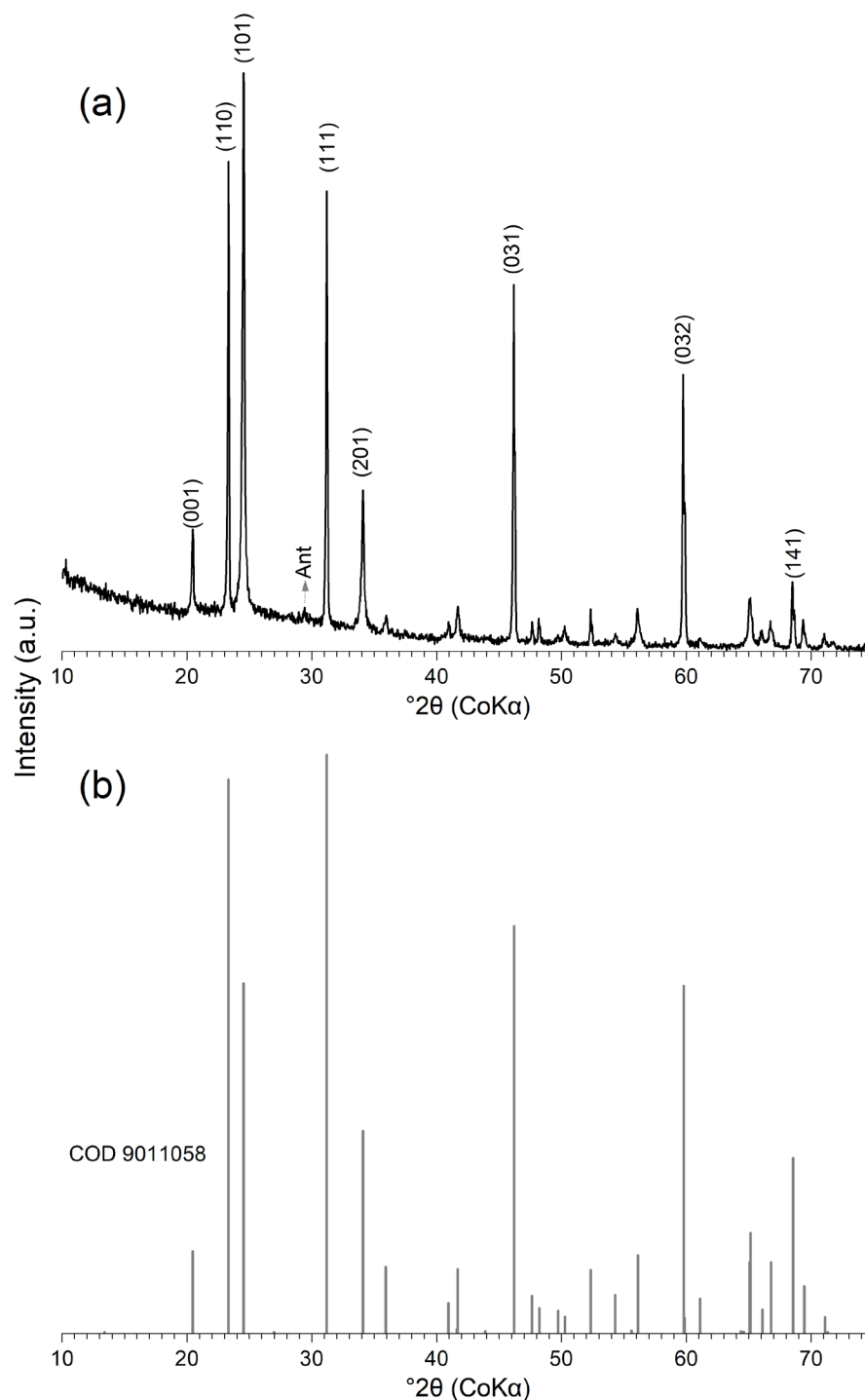


Fig. 3. (a) Powder X-ray diffraction pattern of the synthesized malladrite-rich material, (b) Malladrite reference pattern from COD #9011058.

SEM micrographs reveal individual malladrite crystals (Fig. 4a) and penetration twins (Fig. 4b) exhibiting a dodecagonal plate morphology and pyramidal faces. This morphology is typical of malladrite synthesized under Na-supersaturated conditions [5,7,11].

The average structural formula of malladrite, calculated from EDS point analyses (Table 2) is $\text{Na}_{2.05}\text{Si}_{0.95}\text{F}_{6.0}$, (based on three cations per unit formula), with a fluorine excess (0.92 u.f.) relative to the ideal stoichiometry. This excess is likely attributable to unreacted F- either remaining as adsorbed surface species or as residual fluoride in the synthesis medium, rather than being structurally incorporated into the malladrite crystals. The possible presence of residual HF cannot be ruled out, but it is considered unlikely under the drying and preparation conditions used.

Additionally, an amorphous Si-and F-rich material is observed (Fig. 4b), likely resulting from incomplete transformation of the precursor zeolite into malladrite due to an Si and F excess, consistent with the XRD analysis.

The SEM-EDS elemental mapping (Fig. 5) shows that Na, Si, and F are homogeneously distributed within the crystalline domains, indicating a homogeneous composition of malladrite crystals.

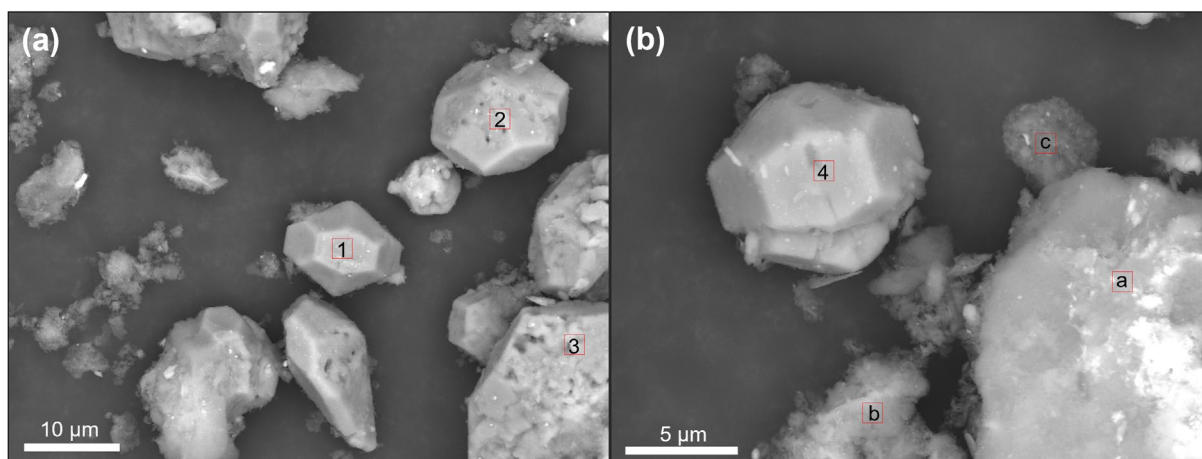


Fig. 4. SEM images of the synthesized malladrite-rich material. (a) individual malladrite crystals. (b) [4] penetration twin crystals of malladrite, [a,b,c] Si-and F-rich amorphous material.

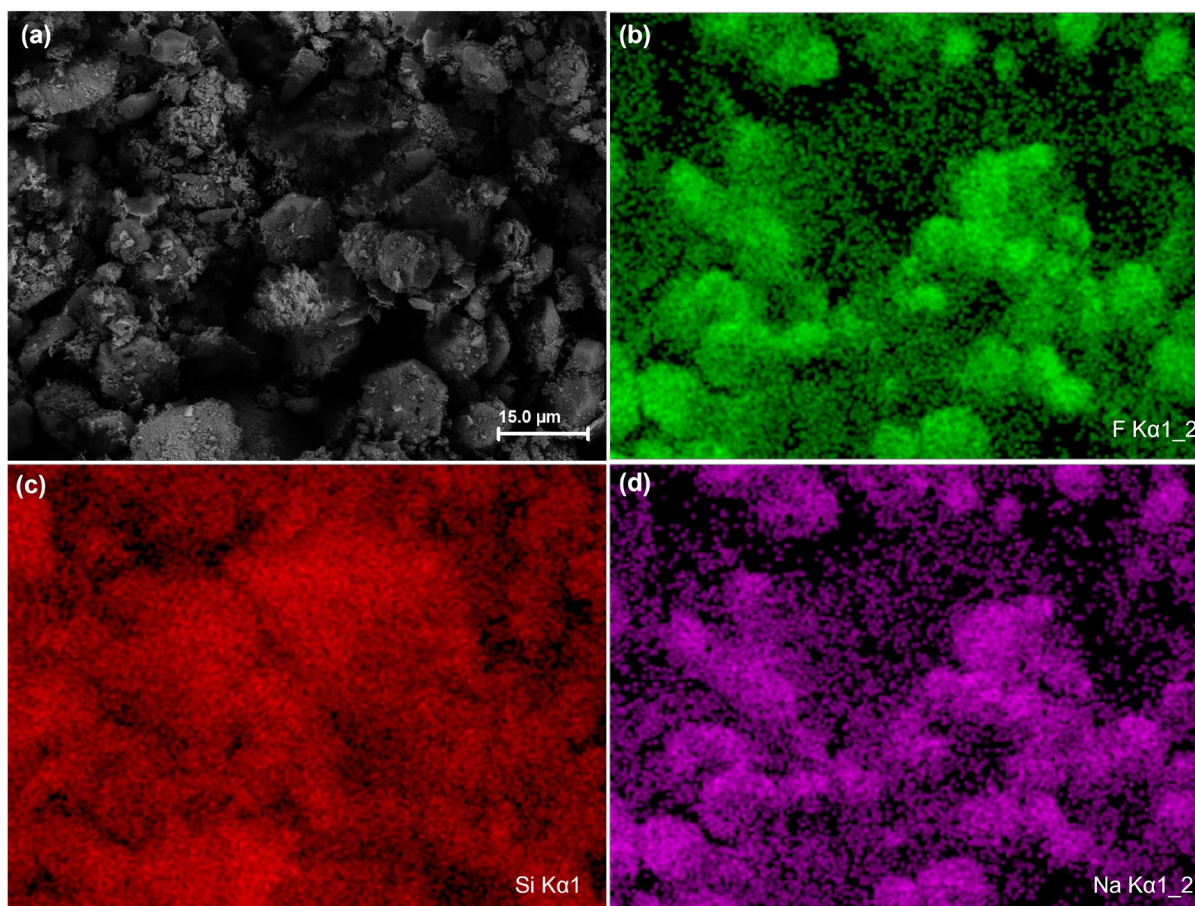


Fig. 5. EDS elemental mapping of a representative area of the synthesized malladrite-rich material. (a), SEM image. (b-d) The corresponding elemental mapping of F, Si and Na, respectively.

Table 2. Elemental composition (%) of the synthesized malladrite-rich material by SEM-EDS analysis.

Element (%)	O	F	Na	Si
Spectrum	Malladrite			
1		63.76	23.18	13.06
2		63.08	23.53	13.39
3		64.52	22.32	13.16
4	6.07	60.83	21.47	11.62
Mean (SD)	---	63.05(1.59)	22.63(0.92)	12.81(0.8)
	Amorphous			
a	61.73	11.49	1.00	25.78
b	57.38	18.57	1.83	22.22
c	53.68	17.89	2.05	26.39
Mean (SD)	57.60(4.03)	15.98(3.91)	1.63(0.55)	24.80(2.25)

The FTIR spectrum (Fig. 6) shows typical absorption bands of Si-F bending vibrations in hexafluorosilicates, widely reported in the literature [2,31–35]. The band at $\sim 730\text{ cm}^{-1}$ is assigned to the ν_3 (F_{1u}) mode, while the shoulder at $\sim 663\text{ cm}^{-1}$ corresponds to the ν_1 mode. Bands at ~ 521 , ~ 495 and the shoulder at $\sim 483\text{ cm}^{-1}$ are attributed to the ν_4 mode. The band at $\sim 475\text{ cm}^{-1}$ corresponds to the ν_2 mode, overlapping with the Si-O bending vibration of amorphous silica. The shoulder at $\sim 1220\text{ cm}^{-1}$ is assigned to the combination of $\nu_2+\nu_3$ modes [31].

The intense band at 1096 cm^{-1} is attributed to Si-O stretching vibrations of amorphous silica [36], further supporting the presence of a Si-rich amorphous phase, consistent with SEM observations.

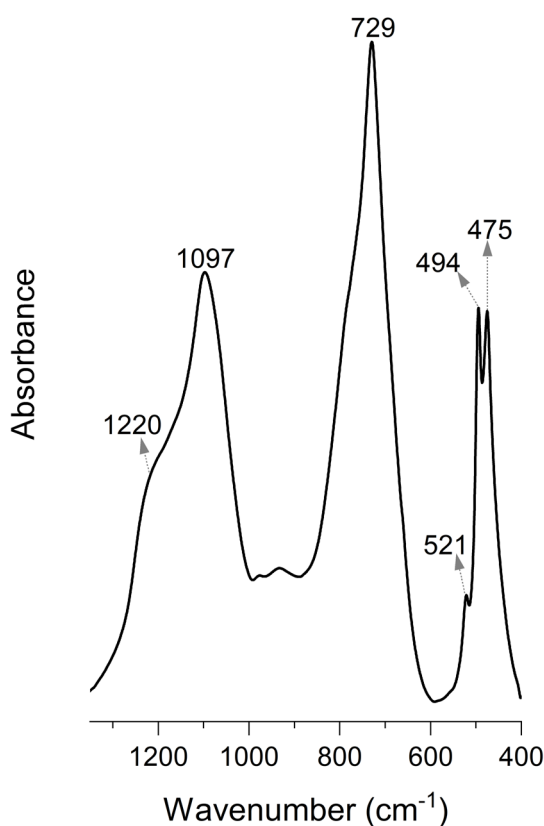
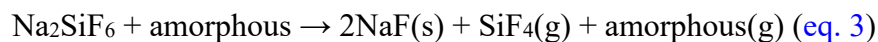


Fig. 6. FTIR-MIR spectra of the synthesized malladrite-rich material.

The DSC/TG curves (Fig. 7) show that the synthesized material is thermally stable up to 430°C , with decomposition occurring between 430 and 600°C . An endothermic peak at 561°C and 41 wt.% mass loss, corresponds to the thermal decomposition of Na_2SiF_6 and the release of SiF_4 in gaseous form. The residual mass consists primarily of NaF , a thermally stable solid product [2,4]. The reaction is represented by the eq. 3.



The observed mass loss (41 wt. %) is lower than the theoretical value of 55.3 wt.% expected for the complete decomposition of pure Na_2SiF_6 . This discrepancy is attributed to the presence of the amorphous phase, which remained undecomposed within the studied temperature range, and accounts for ~14.3 wt.% of the sample based on the difference between the theoretical and observed mass losses. Its negligible contribution to fluorinated gas release is further supported by the low fluorine content detected by EDS.

A minor exothermic peak at 740 °C may be attributed to structural relaxation or incipient ordering within the amorphous phase [37]. As no additional mass loss was detected beyond 600 °C, the residue is considered thermally stable.

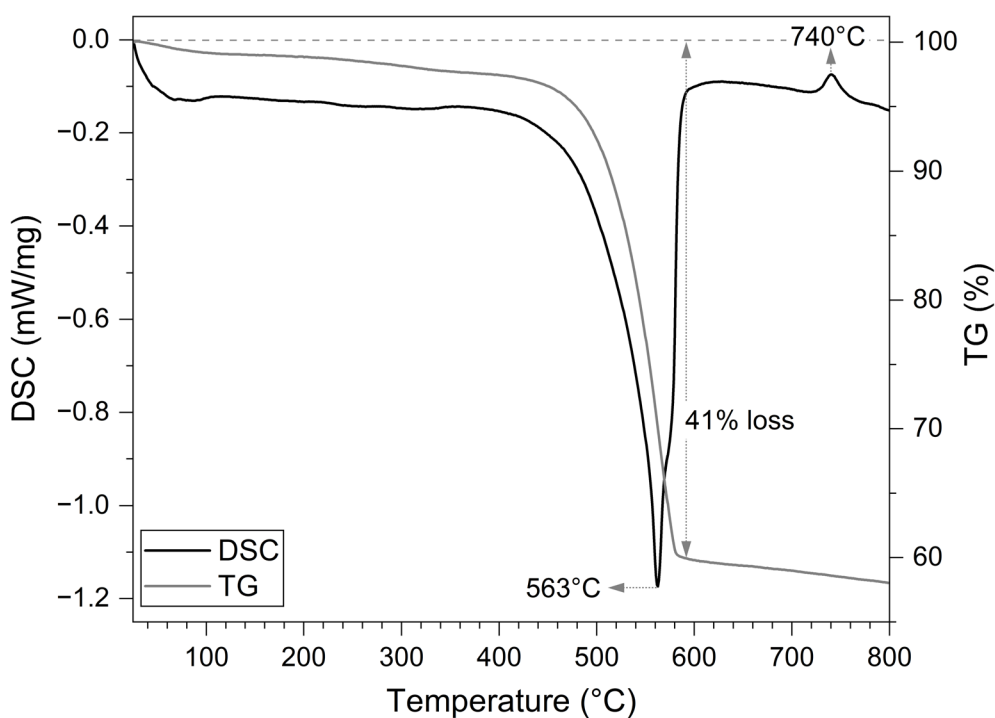


Fig. 7. DSC/TG curve of the synthesized malladrite-rich material.

3.4 Rietveld refinement

Natural malladrite has been reported with trigonal symmetry, belonging to the space groups $P321$ or $P3m1$ [38,39], consistent with its synthetic analogue. For synthetic compounds, XRD structural models in the $P321$ [21] and $P1$ space groups [40] are widely accepted. However, these models were developed from twinned crystals, and the assignment of the space group for synthetic Na_2SiF_6 remains under discussion.

In this study, malladrite was successfully refined using the structural model indexed in space group P321 [21] (Fig.3b). FTIR data provides partial evidence supporting this assignment, as the presence of the ν_1 , ν_2 , ν_3 , and ν_4 vibrational modes —particularly ν_2 (Fig. 6) — suggests the absence of a center of symmetry, which is consistent with both P321 and P1, while excluding P3m1. A detailed vibrational study by Parker et al. [33] on a pure synthetic sample suggested, but did not completely exclude, that P321 provides a more reliable structural model, which led to its selection for refinement in this study.

The refined non-structural parameters included sample displacement, zero shift, and background modeled with a 9th-degree Lagrange polynomial. For malladrite, the scale factor and preferred orientation were refined using a fourth-order spherical harmonics function. Unit cell dimensions (a and b), anisotropic crystallite size, isotropic microstrain and microstrain along the main (d_{110}) and (d_{101}) planes were also refined. The refined atomic positions included F₁, F₂, and F₃ (x,y,z); Na₁ and Na₂ (x); and Si₁ (z). Due to the complexity of adjusting the temperature factor, a global factor was refined for all atoms and scaled by the thermal factor of each atom defined in the Zalkin et al. model [21].

The presence of penetration twins (Fig. 4b) leads to intergrown domains with slight angular deviations. These misorientations can generate localized lattice distortions, which in turn broaden specific reflections and complicate their modeling. Moreover, they may disrupt long-range periodicity, causing redistribution of reflection intensities in the XRD pattern. To account for the anisotropic peak broadening and crystallite size variations, a bimodal crystallite-size distribution function was implemented in the Rietveld refinement.

It is worth noting that Na₂SiF₆ crystals have been previously reported to twin according to the merohedral law, consistent with their trigonal symmetry (space group P321) [5]. Although the present study did not assess twinning laws crystallographically, the observed penetration twins are morphologically compatible with the twinning behavior described in the literature.

For the accessory anatase phase, the refined parameters were unit cell dimensions (a and c) and isotropic crystallite size. For the zincite internal standard, the refined parameters included unit cell (a and c), isotropic microstrain, and isotropic crystallite size. Scale factors for anatase and zincite were refined isotropically to avoid model overparameterization.

The Rietveld refinement quality was satisfactory, with a statistical index of $\chi^2 = 1.55$ and good agreement between the measured and calculated pattern. Quantitative analysis confirms the effectiveness of the proposed synthesis method in producing high-purity malladrite with structural integrity, yielding 87.7% malladrite, 0.5% anatase and 11.8% amorphous, the later consistent with thermal analysis results (Fig. 7). Nevertheless, the presence of an amorphous phase suggests that further optimization of reaction stoichiometry may be required.

Compared to Rietveld refinements of synthetic Na_2SiF_6 , the unit cell parameters obtained in this work are in agreement with those reported by Zalkin et al. [21], Zhang et al. [2] and Dudka et al. [5] (Table 3).

Anisotropic crystallite sizes for malladrite were refined to 458 ± 72 nm along the (100), 114 ± 16 nm along (001), and 166 ± 23 nm along the (111) directions. Microstrain along the (d_{110}) and (d_{101}) planes was refined to 0.000274 ± 0.000065 (dimensionless), indicating a low strain effect likely related to localized disorder or residual stress from synthesis. Thus, the dominant effect of penetration twinning on the XRD pattern is the redistribution of reflection intensities rather than significant peak broadening, in agreement with the study of Zalkin et al. [21] on twinned Na_2SiF_6 synthetic samples. This effect, along with the influence of preferential orientation was observed across all the XRD pattern (Fig. 8).

Table 3. Refined structural parameters of the synthesized malladrite (space group p321).

Reference		This study	Zalkin et al. 1964	Zhang et al. (2017)	Dudka et al. 2024
Lattice parameters (Å)	a	8.8777	8.8590	8.8715	8.85742
	c	5.0528	5.0380	5.0484	5.03877
Atomic positions (this study)					
Atom	Wyckoff	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>TDS (nm²)</i>
Na ₁	e	0.6302	0.0000	0.0000	0.0282
Na ₂	f	0.2931	0.0000	0.5000	0.0252
Si ₁	a	0.0000	0.0000	0.0000	0.0198
Si ₂	d	0.3333	0.6667	0.5075	0.0155
F ₁	g	0.0961	0.9080	0.8100	0.0190
F ₂	g	0.4476	0.6065	0.7016	0.0233
F ₃	g	0.2453	0.7461	0.2891	0.0278

* TDS=Thermal diffuse scattering

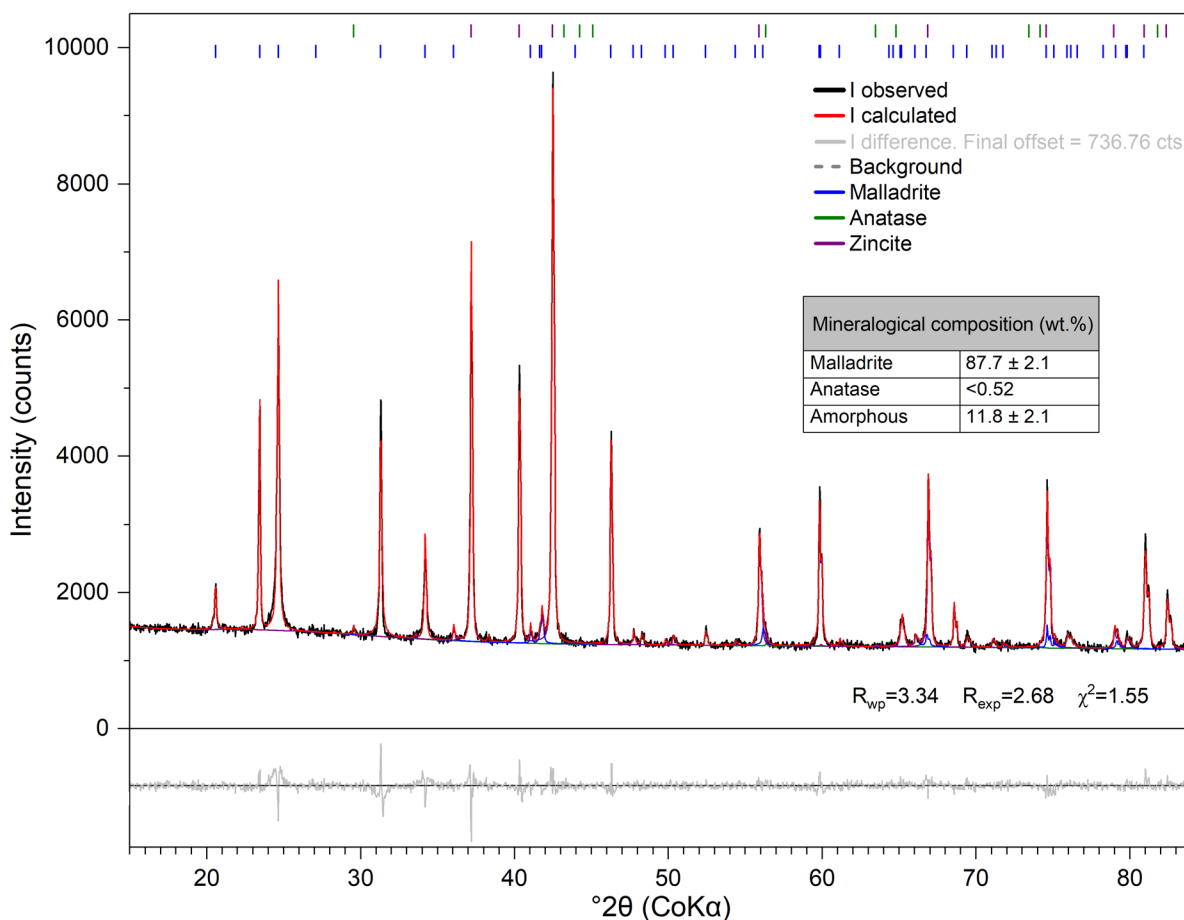


Fig. 8. Rietveld refinement plot of the binary mixture: synthesized malladrite-rich material (75 wt.%) and zincite (25 wt.%, internal standard). The quantitative results and fit quality are shown in the graph.

Conclusions and perspectives

A malladrite-rich material (Na_2SiF_6) was successfully synthesized from a Brazilian bentonite ($<2 \mu\text{m}$), transformed into a zeolitic precursor through Na^+ oversaturation in a fluorinated medium, achieving 88% purity and 50% yield. The synthesized malladrite exhibited structural and chemical similarities to those obtained through synthesis methods using pure chemical reagents. However, a limitation of this study is that large-scale production using this method may be challenging due to the cost of reagents.

Our results demonstrate the feasibility of using zeolitized clays as accessible precursors for obtaining fluorosilicates with high crystallinity and purity. Furthermore, these findings open perspectives for the exploration of analogous zeolites, such as Bayer sodalite (a residual by-product of the Bayer process in bauxite refining), as potential precursors for fluoride-bearing functional materials. Future studies should focus on optimizing reactant concentrations to improve process yield.

Acknowledgements

The authors thank the Brazilian agencies *Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior* (CAPES) and *Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico* (CNPq) (*chamada* CNPq No 26/2021, 201087/2022-7), for providing scholarship support to the first author. The authors are also grateful to the Professor Olivier Grauby from the CINAM (Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille, France) and to Jenny Ortega from the LAMIN-BE (Mineral Analysis Laboratory of the Geological Survey of Brazil) for the SEM measurements.

References

- [1] Xu H, Li G, Cheng J feng, Liu W ping. Recovery of high specific area silica and sodium fluoride from sodium hexafluorosilicate. *J Cent South Univ* 2014;21:4084–90. <https://doi.org/10.1007/s11771-014-2401-x>.
- [2] Zhang W, Jing Q, Fang Y, Chen Z. Synthesis, Structure, and Properties of Nonlinear Optical Crystal Na_2SiF_6 . *Z Anorg Allg Chem* 2017;643:1739–43. <https://doi.org/10.1002/zaac.201700322>.
- [3] Singh VS, Moharil S V. Synthesis and study of luminescence in Na_2SiF_6 . *Mater Today Proc*, vol. 28, Elsevier Ltd; 2020, p. 37–9. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.047>.
- [4] Arianpour F, Arianpour AÇ, Aali B. Characterization and Properties of Sodium Hexa-Fluorosilicate and its Potential Application in the Production of Sodium Fluoride. *Silicon* 2021;13:4381–9. <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00755-0/Published>.
- [5] Dudka AP, Karimov DN, Golovina TG, Konstantinova AF. The Temperature Evolution of the Atomic Structure and the Influence of the Local Environment of Atoms on the Optical Properties of the Na_2SiF_6 Crystal. *Crystallography Reports* 2024;69:692–703. <https://doi.org/10.1134/S1063774524601801>.
- [6] Ulanowski Z, Hesse E, Kaye PH, Baran AJ. Light scattering by complex ice-analogue crystals. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2006;100:382–92. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2005.11.052>.
- [7] Krasinski MJ, Prywer J. Growth morphology of sodium fluorosilicate crystals and its analysis in base of relative growth rates. *J Cryst Growth* 2007;303:105–9. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.10.228>.
- [8] Chandrasekhar R. Influence of magnetic field on sodium hexafluorosilicate synthesis. *J Cryst Growth* 2000;216:407–12.
- [9] Wang Z, Ji H, Zhang Z, Xu J, Chen D. Solution growth of millimeter-scale Na_2SiF_6 single crystals for Mn^{4+} -doping as red phosphor. *Journal of the American Ceramic Society* 2021;104:5077–85. <https://doi.org/10.1111/jace.17739>.
- [10] Ulanowski Z, Hesse E, Kaye PH, Baran AJ, Chandrasekhar R. Scattering of light from atmospheric ice analogues. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2003;79–80:1091–102. [https://doi.org/10.1016/S0022-4073\(02\)00342-4](https://doi.org/10.1016/S0022-4073(02)00342-4).

- [11] Jeong HL, Huh YD. Synthesis of hexagonal prisms and hexagonal plates of Na₂SiF₆ microcrystals. *Mater Lett* 2010;64:1816–8. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.05.023>.
- [12] ANM. Anuario Mineral Brasileiro, Bentonita 2018.
- [13] Moneim MA, Ahmed EA. Synthesis of Faujasite from Egyptian Clays: Characterizations and Removal of Heavy Metals. *Geomaterials* 2015;05:68–76. <https://doi.org/10.4236/gm.2015.52007>.
- [14] Nguyen DK, Dinh VP, Dang NT, Khan DT, Hung NT, Thi Tran NH. Effects of aging and hydrothermal treatment on the crystallization of ZSM-5 zeolite synthesis from bentonite. *RSC Adv* 2023;13:20565–74. <https://doi.org/10.1039/d3ra02552g>.
- [15] Belviso C, Cavalcante F, Niceforo G, Lettino A. Sodalite, faujasite and A-type zeolite from 2:1 dioctahedral and 2:1:1 trioctahedral clay minerals. A singular review of synthesis methods through laboratory trials at a low incubation temperature. *Powder Technol* 2017;320:483–97. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.07.039>.
- [16] Waly NA, Patuwan SZ, Amin Z, Arshad SE. Hydrothermal synthesis of zeolite A utilizing commercial bentonite clay as the Si/Al source. *2023 Transactions on Science and Technology* 2023;10:8–13.
- [17] Ma H, Ya Q, Fu Y, Ma C, Dong X. Synthesis of zeolite of type a from bentonite by alkali fusion activation using Na₂CO₃. *Ind Eng Chem Res* 2010;49:454–8. <https://doi.org/10.1021/ie901205y>.
- [18] Rietveld HM. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J Appl Crystallogr* 1969;2:65–71. <https://doi.org/10.1107/s0021889869006558>.
- [19] Bergmann J, Friedel P, Kleeberg R. BGMN-a new fundamental parameters based Rietveld program for laboratory X-ray sources, it's use in quantitative analysis and structure investigations. *Union of Crystallography CPD Newsletter* 1998;20:5–8.
- [20] Döbelin N, Kleeberg R. Profex: A graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. *J Appl Crystallogr* 2015;48:1573–80. <https://doi.org/10.1107/S1600576715014685>.
- [21] Zalkin A, Forrester JD, Templeton DH. The Crystal Structure of Sodium Fluosilicate*. *Acta Crystallogr* 1964;17:1408–12.
- [22] Gražulis S, Chateigner D, Downs RT, Yokochi AFT, Quirós M, Lutterotti L, et al. Crystallography Open Database - An open-access collection of crystal structures. *J Appl Crystallogr* 2009;42:726–9. <https://doi.org/10.1107/S0021889809016690>.
- [23] Toby BH. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffr* 2006;21:67–70. <https://doi.org/10.1154/1.2179804>.
- [24] Terry B. The acid decomposition of silicate minerals part I. Reactivities and modes of dissolution of silicates. *Hydrometallurgy* 1983;10:135–50.
- [25] Hartman RL, Fogler HS. Understanding the dissolution of zeolites. *Langmuir* 2007;23:5477–84. <https://doi.org/10.1021/la063699g>.
- [26] Hartman RL, Fogler HS. Reaction kinetics and mechanisms of zeolite dissolution in hydrochloric acid. *Ind Eng Chem Res* 2005;44:7738–45. <https://doi.org/10.1021/ie0504349>.
- [27] Kline WE, Fogler HS. Dissolution kinetics: the nature of the particle attack of layered silicates in HF. *Chem Eng Sci* 1981;36:871–84.

- [28] Mitra A, Rimstidt JD. Solubility and dissolution rate of silica in acid fluoride solutions. *Geochim Cosmochim Acta* 2009;73:7045–59. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.08.027>.
- [29] Hekim Y, Fogler HS. Acidization-VI On the equilibrium relationships and stoichiometry of reactions in mud acid. *Chem Eng Sci* 1977;32:1–9.
- [30] Sayin M, Jackson ML. Anatase and rutile determination in kaolinite deposits. *Clays Clay Miner* 1975;23:437–43. <https://doi.org/10.1346/ccmn.1975.0230605>.
- [31] Badachhane RB, Hunter G, Mccory LD, Margrave JL. Infrared absorption spectra of inorganic solids. IV. Hexafluorosilicates. Raman spectra of aqueous SiF₆²⁻. *Inorg Chem* 1966;5:929–31.
- [32] Vålbe R, Mäeorg U, Lõhmus A, Reedo V, Koel M, Krumme A, et al. A novel route of synthesis of sodium hexafluorosilicate two component cluster crystals using BF₄⁻ containing ionic liquids. *J Cryst Growth* 2012;361:51–6. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.08.043>.
- [33] Parker SF, Williams KPJ, Smith T, Ramirez-Cuesta AJ, Daemen LL. Vibrational Spectroscopy of Hexahalo Complexes. *Inorg Chem* 2022;61:5844–54. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00125>.
- [34] Tang C, Jiang X, Wu X, Gong Y, Yang C, Guo R, et al. A deep-ultraviolet nonlinear-optical material with a wide bandgap and large static dielectric polarizability coefficient: Na₆Si₃F₁₈. *Mater Adv* 2024. <https://doi.org/10.1039/d4ma00973h>.
- [35] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. 6th ed. Wiley; 2009.
- [36] Madejová J. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vib Spectrosc* 2003;31:1–10.
- [37] Yazdani A, Höhne GWH, Misture ST, Graeve OA. A method to quantify crystallinity in amorphous metal alloys: A differential scanning calorimetry study. *PLoS One* 2020;15. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0234774>.
- [38] Jambor JL, Pertsev NN, Roberts AC. New mineral names. *American Mineralogist* 1997;82:1038–41.
- [39] Serafimova EK, Semenova TF, Vergasova LP, Filatov SK, Epifanova VB, Anan'yev V V. New data on malladrite Na₂SiF₆, a mineral of volcanic exhalations from the Large Tolbachik Fissure Eruption. *Volcanol Seismol* 1996;1:46–55.
- [40] Schäfer GF. The crystal structures of Na₂TiF₆ and Na₂SiF₆. *Z Kristallogr Cryst Mater* 1986;175:269–76.

ANEXO A – CERTIFICADO ZINCITA (ZnO) UTILIZADA COMO PADRÃO INTERNO NOS REFINAMENTOS RIETVELD

SIGMA-ALDRICH®
sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

 Website: www.sigmaaldrich.com

 Email USA: techserv@sial.com

 Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:

Zinc oxide - ReagentPlus®, powder, <5 µm particle size, 99.9%

Product Number:

205532

CAS Number:

1314-13-2

MDL:

MFCD00011300

Formula:

OZn

Formula Weight:

81.39 g/mol

ZnO

TEST

Specification

Appearance (Color)

White

Appearance (Form)

Powder

X-Ray Diffraction

Conforms to Structure

Compleximetric EDTA

79 - 81 %

% Zinc

Size

≤ 5.00 micron

ICP Major Analysis

Confirmed

Confirms Zinc Component

Purity

Confirmed

99.9% Based On Trace Metals Analysis

Trace Metal Analysis

≤ 1500.0 ppm

Specification: PRD.1.ZQ5.10000007126

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

1 of 1

Fonte: https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/246/027/205532-BULK____SIGALD____.pdf

ANEXO B – MODELO ESTRUCTURAL DE UFER *ET AL.* (2004) PARA A CA-ESMECTITA BIHIDRATADA (2W) TURBOSTRÁTICAMENTE DESORDENADA

```

// turbostratically disordered smectite
// d(001) approx. 15 Å
// structure of TOT layer (cis-vacant):
// Tsipurski et al., Clay Minerals 19(1984), 177-193 (modified)
// model for turbostratic disorder:
// Ufer et al., ZKristallogr. 219(2004), 519-527
//
PHASE=smectitedi2w SpacegroupNo=5 HermannMauguin=C121
PARAM=B=0.898_0.894^0.91 A=B/sqrt(3)-0.0015 PARAM=c0=1.54_1.45^1.6
BETA=100.2
pi==2*acos(0)
RP=4
layer==10 // layer: factor for elongation in c direction
C=c0*layer // C: lattice parameter c for supercell
PARAM=b10=0.002_0^0.015 // isotropic broadening of hkl reflections
PARAM=b1l=0.03_0^0.1 // separate broadening of 00l reflections
B1=ifthenelse(and(eq(h,0),eq(k,0)),b10+b1l,b10)
// K20: strain broadening of hkl lines
PARAM=K20=0.000026_0.00001^0.0001
// K2l: strain broadening of 00l lines
PARAM=K2l=0_0^0.001
breit2=1/sqr(C) // additional l-dependent broadening to avoid "ripples"
PARAM=GEWICHT=0_0 // refining the scale factor
// definition of the helper variable "smectite..." for calculation of phase abundances
GOAL:smectitedi2wfix=GEWICHT*ifthenelse(ifdef(d),exp(my*d*3/4),1)
// squared lorentzian (Gauss-like) broadening
B2=cat(R2==sqr(h/A)+sqr(k/B),Z2==max(sqr(sk)-R2,0),
orientierung2==Z2/sqr(sk),
ifthenelse(and(eq(h,0),eq(k,0)),K2l*sqr(sk),K20*sqr(sk)+breit2*orientierung2))
//
// scaling of classes (00l und hkl) and removal of redundant 00l reflections
GEWICHT[1]=GEWICHT*ifthenelse(and(eq(h,0),eq(k,0)),
ifthenelse(mod(l,layer),0,layer),1)
//
// === occupancies =====
// --- octahedra position -----
pMG=0.1 PARAM=pFE=0.06_0^0.3 pAL=(1-pMG-pFE)
PARAM=pttrans=1.0_0.0^1.0 // mixing parameter for cis- and trans-vacancy; 0 => trans-vacant
//
// --- interlayer -----
PARAM=pCA=0.2_0.1^0.4
pOZ=pCA
//
// === rigid body of the interlayer complex =====
// cation, octahedrally surrounded by 6 oxygen (water)
// definition of the positions in cartesian co-ordinates
//
dCAO=0.241 // distance cation - oxygen
//
set(ECA,0,0,0) // cation in the middle of the interlayer
set(EOZ1,0,0,dCAO) // O above
set(EOZ2,0,0,-dCAO) // O below
set(EOZ3,dCAO,0,0)

```

```

set(E0Z4,-dCAO,0,0)
set(E0Z5,0,dCAO,0)
set(E0Z6,0,-dCAO,0)
// 0.6892: shifting of the interlayer complex in x fixed
// 0.2092: shifting of the interlayer complex in y fixed
// the first two Eulerian angles rotate the interlayer octahedra
// with two planes parallel to the xy plane
// -18.42: the 3th eulerian angle was fixed at this value
// the 3th eulerian angle is a rotation around the cartesian z-axis
// which is perpendicular to the xy-plane
// shifting and rotation of the rigid body
T(0.6892,0.2092,0.5*c0*sin(pi*BETA/180),45,180*acos(1/sqrt(3))/pi,-18.42,
ECA,E0Z1,E0Z2,E0Z3,E0Z4,E0Z5,E0Z6)
//
// --- isotropic temperature factors (nm^2), estimated -----
//
tdsint=0.015
tdsH2O=0.015
tdsoct=0.01
tdstet=0.005
tdso=0.01
//
// --- positions -----
// absolute positions in c-direction [nm]
// to avoid a stretching/shortening of the TOT layer by varying c0
//
zT=0.271350
zO11=0.10955
zO12=0.10553
zO2=0.33668
//
E=(AL+3(ptrans*pAL),MG+2(ptrans*pMG),FE+3(ptrans*pFE)) Wyckoff=a y=0.0 TDS=tdsoct // trans
E=(AL+3((1-ptrans)*pAL),MG+2((1-ptrans)*pMG),FE+3((1-ptrans)*pFE)) Wyckoff=a y=0.6540 TDS=tdsoct // cis
E=(AL+3(pAL),MG+2(pMG),FE+3(pFE)) Wyckoff=a y=0.3210 TDS=tdsoct // cis, always occupied
E=(SI+4(0.9375),AL+3(0.0625)) Wyckoff=c x=0.4320 y=0.3330 z=zT/(layer*c0) TDS=tdstet
E=(SI+4(0.9375),AL+3(0.0625)) Wyckoff=c x=0.4320 y=0.6620 z=zT/(layer*c0) TDS=tdstet
E=O-1 Wyckoff=c x=0.1730 y=0.7250 z=zO2/(layer*c0) TDS=tdso
E=O-1 Wyckoff=c x=0.1700 y=0.2680 z=zO2/(layer*c0) TDS=tdso
E=O-1 Wyckoff=c x=0.4170 y=0.6560 z=zO11/(layer*c0) TDS=tdso
E=O-1 Wyckoff=c x=0.3430 y=0.3470 z=zO11/(layer*c0) TDS=tdso
E=O-1 Wyckoff=c x=0.3340 y=0.9760 z=zO12/(layer*c0) TDS=tdso
E=O-1 Wyckoff=c x=0.4890 y=0.4960 z=zO2/(layer*c0) TDS=tdso
//
// list of interlayer positions
//
E=CA+2(pCA) Wyckoff=c x=X(ECA) y=Y(ECA) z=Z(ECA) TDS=tdsint
E=O-2(pOZ) Wyckoff=c x=X(E0Z1) y=Y(E0Z1) z=Z(E0Z1) TDS=tdsH2O
E=O-2(pOZ) Wyckoff=c x=X(E0Z2) y=Y(E0Z2) z=Z(E0Z2) TDS=tdsH2O
E=O-2(pOZ) Wyckoff=c x=X(E0Z3) y=Y(E0Z3) z=Z(E0Z3) TDS=tdsH2O
E=O-2(pOZ) Wyckoff=c x=X(E0Z4) y=Y(E0Z4) z=Z(E0Z4) TDS=tdsH2O
E=O-2(pOZ) Wyckoff=c x=X(E0Z5) y=Y(E0Z5) z=Z(E0Z5) TDS=tdsH2O
E=O-2(pOZ) Wyckoff=c x=X(E0Z6) y=Y(E0Z6) z=Z(E0Z6) TDS=tdsH2O

```



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

PARECER

Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de DAVID ENRIQUE VEGA PORRAS

A banca examinadora da Tese de Doutorado de **DAVID ENRIQUE VEGA PORRAS** orientando da Profa. Dra. Simone Patrícia Aranha da Paz (UFPA), e composta pelos professores doutores Fabio Ramos Dias de Andrade (Membro-USP), Francisco Rolando Valenzuela Diaz (Membro-USP), Luiz Carlos Bertolino (Membro-CETEM), Alan Rodrigo Leal de Albuquerque (Membro-UFPA) após apresentação da sua tese intitulada “**CRISTALOQUÍMICA DE ESMECTITAS DIOCTAÉDRICAS EM BENTONITAS BRASILEIRAS**”, emite seguinte parecer:

O candidato realizou sua apresentação de forma clara, bem organizada e segura, dentro do tempo estipulado. Na arguição mostrou pleno domínio da temática abordada e respondeu com segurança a todas as perguntas formuladas pela banca. O trabalho escrito foi apresentado na forma tradicional, está muito bem escrito, estruturado e robusto, e contempla um artigo publicado na *Journal of Cristal Growth*, um artigo submetido na *Clay and Clay Minerals* e outro em fase de finalização, com previsão de submissão ao *Brazilian Journal of Geology*. Destaca-se ainda o potencial de desdobramento da pesquisa em um pedido de patente sobre a rota de síntese da malladrita (Na_2SiF_6). Dessa forma, o trabalho atende às exigências básicas para uma tese de doutorado.

Por cumprir com todas as exigências, a banca examinadora decidiu por unanimidade **aprovar a tese de doutorado**.

Belém, 01 de agosto de 2025


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


Prof. Dr. Fabio Ramos Dias de Andrade (Membro-USP)


Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Diaz (Membro-USP)


Prof. Dr. Luiz Carlos Bertolino (Membro-CETEM)


Prof. Dr. Alan Rodrigo Leal de Albuquerque (Membro-UFPA)