

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

KELLY CRISTIANE IAROSZ

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

IDENTIFICAÇÃO DAS FASES QUARTZO, XENOTIMA E TORITA EM AMOSTRAS
DA REGIÃO AMAZÔNICA POR TÉCNICAS DE RAIOS X E MICROSCOPIA
ELETRÔNICA DE VARREDURA

PONTA GROSSA
2009

KELLY CRISTIANE IAROSZ

IDENTIFICAÇÃO DAS FASES QUARTZO, XENOTIMA E TORITA EM
AMOSTRAS DA REGIÃO AMAZÔNICA POR TÉCNICAS DE RAIOS X E
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Química
Aplicada como requisito à obtenção do
título de Mestre em Química Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. André Maurício
Brinatti

PONTA GROSSA
2009

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

Il li Iarosz, Kelly Cristiane
 Identificação das fases Quartzo, Xenotima em amostras da
 região amazônica por técnicas de Raios X e microscopia
 eletrônica de varredura. / Kelly Cristiane Iarosz. Ponta Grossa,
 2008.
 96f.
 Dissertação (Mestrado em Química Aplicada.) Universidade
 Estadual de Ponta Grossa.
 Orientador : Prof. Dr. André Mauricio Brinatti

 1. Difração de Raios X. 2. Método de Rietveld. 3. Minerais.
 4. Refinamento. 5. Fluorescência de Raios X. I. Brinatti, André
 Mauricio. II. T

CDD: 549

Aos meus pais Brunislau e Leni
dedico.

AGRADECIMENTOS

- Ao meu pai Brunislau, aquele que mostra dia após dia o que é verdadeiramente importante na vida... Sua frase: "Nem tudo dá certo na vida, o importante é que existem outros caminhos, se não deu certo um... tentar outro não é errado".
- À minha mãe Leni, que muitas vezes sofreu em silêncio minha falta, e mesmo com o coração apertado sempre deu força para que eu sempre continuasse no caminho que estou.
- Aos meus dois irmãos "Bruno e Kessi", pelo amor incontestável, e por acreditarem assim como eu, que somos para todo sempre três pessoas em uma só.
- A Caroline Collaço Martins por tantos e tantos dias juntas, pelo amor de irmã, por ser aquela pessoa de todos os momentos.
- A Antonio Marcos Batista pelo ontem e pelo hoje... por acreditar que realmente um leão por dia ainda não é o bastante, pela amizade sem fronteiras, pelo amor incondicional, por mostrar-me todo o mundo em minha volta sem pedir nada em troca. Por simplesmente existir e estar no lugar certo na hora certa e no dia certo.

- Ao professor e AMIGO André Mauricio Brinatti, pelo apoio, instruções e paciência de sempre, por ser essa pessoa maravilhosa que nunca desiste.

- A Eliane Scolimoski por sua amizade dos momentos mais difíceis. Por mais que o tempo passe, que sejamos separadas pela vida, jamais esquecerei sua pessoa.

- A Daniele Gonçalves, Wellington Leite, Antônio Travesoli, Viviane Martins, Daniele Nascimento e Lílian Angello pelos muitos acontecimentos que passamos juntos nos laboratórios, corredores ou mesmo nas salas de aulas.

- Ao prof. Dr. Adilson Chinelatto pela colaboração na operação do MEV e explicações muito esclarecedoras dentro do assunto.

- Ao prof. Dr. Vitor Paulo Perreira – Instituto de Geociências - UFRGS pela colaboração no trabalho com as amostras e em todos os momentos necessários.

- Ao professor Dr. André Vitor pela amizade, pelo ótimo curso de DRX e pelas muitas colaborações com informações de extrema importância.

- A todos da 105 pelas amizades e muitos dias de felicidade.

Enquanto eu tiver chão sob os pés
Enquanto eu puder caminhar
Enquanto eu puder estar viva
Enquanto minha hora não chegar
Talvez eu não vença o tempo todo
E ainda posso até cair
Só quero manter minh'alma forte
Erguer a cabeça e seguir
Sou guerreiro
(Pitty)

RESUMO

Conhecer a estrutura cristalina de um mineral, considerando sua localização geográfica e formação geológica, é um passo importante na potencialização de novas perspectivas na utilização desses, porque cada mineral em particular tem suas especificidades. Neste trabalho, três amostras da região da Amazônia foram analisadas por Fluorescência de Raios X (FRX) para determinação dos elementos presentes; Microscopia Eletrônica de Varredura, microanálises e mapeamento para análises de aspectos superficiais, de diferença de composição e de localização dos elementos; Difração de Raios X no modo de varredura contínua para identificação prévia das fases presentes e varredura passo a passo para realizar o refinamento usando o Método de Rietveld utilizando o Programa DBWS-9807a, sendo as fases identificadas: Quartzo, Xenotima e Torita.

Palavras chaves: Difração de Raios X, Mineralogia, Fluorescência de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura

ABSTRACT

Knowing the crystalline structure of a mineral, considering its geographic location and geological formation, is an important step concerning to the increasing of new perspectives of their utilization, due to the fact that every mineral has its own specificities. In this work, three samples from the Amazon region were analyzed by X-Ray Fluorescence (XRF) to determine the elements contained in the samples; Scanning Electronic Microscopy (SEM), microanalysis and map for analysis of superficial aspects, of the difference of the composition and location of elements; X-Ray Diffraction in the continuous scanning way for previous identification of the phases contained and step scanning to make the refinement in the analysis of the data using the Rietveld Method through the DBWS-9807a, so the identified phases were Quartz, Xenotime and Thorite.

Keywords: X-Ray Diffraction, Mineralogy, X-Ray Fluorescence, Scanning Electronic Microscopy

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Corte de um tubo de Raios X.....	23
Figura 2.2 - Fotografia do tubo de Raios X	23
Figura 2.3 - Espectros de Raios X.....	25
Figura 2.4 - Diagrama dos níveis de energia mostrando a excitação das camadas K, L, M e N e a formação de Raios X $K\alpha$, $K\beta$, $K\alpha$ e $M\alpha$	26
Figura 2.5 - Espectro característico (picos $K\alpha$ e $K\beta$) de Raios X, sobreposto ao espectro contínuo	27
Figura 2.6 - Planos atômicos de um cristal - Lei de Bragg	29
Figura 2.7 – Representação esquemática da técnica de FRX - DE	31
Figura 2.8 – Volume de interação e origem de alguns sinais.....	33
Figura 3.1 – Mapa de localização e acesso à Mina Pitanga.....	48
Figura 3.2 – Porção mineral contendo Quartzo e Xenotima.....	49
Figura 3.3 - Porção mineral contendo Torita	49
Figura 4.1 – Difratoograma da AMOSTRA 1 (varredura contínua)	58
Figura 4.2 – Difratoograma da AMOSTRA 2 (varredura contínua)	58
Figura 4.3 – Difratoograma da AMOSTRA 3 (varredura contínua)	59
Figura 4.4 – Microscopia Eletrônica – ES e ERE referentes a AMOSTRA 1	63
Figura 4.5 – Gráfico referente a microanálise da AMOSTRA 1.....	64
Figura 4.6 – Mapeamento da AMOSTRA 1 em forma de pó.....	65
Figura 4.7 – Microscopia Eletrônica da AMOSTRA 2 em forma de torrão – ES e ERE	66
Figura 4.8 – Microscopia Eletrônica da AMOSTRA 2 em forma de pó – ES e ERE	66
Figura 4.9 – Gráfico referente a microanálise da AMOSTRA 2.....	68
Figura 4.10 – Gráfico referente a microanálise da AMOSTRA 3	68
Figura 4.11 – Mapeamento da AMOSTRA 2 em forma de torrão	69
Figura 4.12 – Mapeamento da AMOSTRA 2 em forma de pó.....	71
Figura 4.13 – Microscopia Eletrônica da AMOSTRA 3 – ES e ERE.....	72
Figura 4.14 – Gráfico referente a microanálise da AMOSTRA 3.....	73
Figura 4.15 – Mapeamento da AMOSTRA 3 em forma de torrão	74
Figura 4.16 – Ajuste da AMOSTRA 1.....	76

Figura 4.17 – Ajuste da AMOSTRA 2.....	77
Figura 4.18 – Ajuste da AMOSTRA 3.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Funções de perfil das reflexões.....	39
Tabela 2.2 – Informações sobre a fase Quartzo utilizada na DRX e no MR	44
Tabela 2.3 – Informações sobre a fase Xenotima utilizada na DRX e no MR	45
Tabela 2.4 – Informações sobre a fase Torita utilizada na DRX e no MR	47
Tabela 3.1 – Denominação das fases das AMOSTRAS	50
Tabela 3.2 – Dados referentes a coleta de dados por DRX	52
Tabela 3.3 – Rotina de Refinamento para as AMOSTRAS 1, 2 e 3	54
Tabela 4.1 – Comparação das posições dos picos de difração e distâncias interdisciplinares dos minerais Criolita e Quartzo.....	57
Tabela 4.2 – Quantificação dos elementos químicos observados na AMOSTRA 1	60
Tabela 4.3 – Quantificação dos elementos químicos observados na AMOSTRA 2	62
Tabela 4.4 – Quantificação dos elementos químicos observados na AMOSTRA 3	62
Tabela 4.5 – Dados de microanálise referentes a AMOSTRA 1	63
Tabela 4.6 – Dados de microanálise referentes a AMOSTRA 2 em forma de pó	67
Tabela 4.7 – Dados de microanálise referentes a AMOSTRA 2 em forma de torrão	67
Tabela 4.8 – Dados de microanálise referentes a AMOSTRA 3 em forma de torrão	73
Tabela 4.9 – Resultados encontrados pelo MR para a AMOSTRA 1	75
Tabela 4.10 – Resultados encontrados pelo MR para AMOSTRA 2.....	77
Tabela 4.11– Resultados encontrados pelo MR para AMOSTRA 3.....	78
Tabela 4.12 – Picos de difração para Feldspatos Potássicos	79

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 2.1 – Energia Cinética na produção de Raios X.....	24
Equação 2.2 – Equação da energia associada a equação de Planck.....	24
Equação 2.3 – Intensidade calculada para o espectro.....	25
Equação 2.4 – Energia de ligação eletrônica	27
Equação 2.5 – Lei de Bragg	29
Equação 2.6 – Minimização da diferença de intensidade observada e calculada....	35
Equação 2.7 – Intensidade calculada para cada passo	35
Equação 2.8 – Equação geral para intensidade calculada para cada passo	35
Equação 2.9 – Equação geral para intensidade calculada para cada passo	36
Equação 2.10 – Fator de Lorentz – polarização.....	36
Equação 2.11 – Fator de estrutura	36
Equação 2.12 – Parâmetro de Gaussianidade.....	39
Equação 2.13– Largura a meia altura	40
Equação 2.14 – Função de <i>Background</i> ou radiação de fundo.....	40
Equação 2.15 – Fator de confiança R do Fator Estrutura	41
Equação 2.16 – Fator de confiança R do Fator de Bragg	41
Equação 2.17 – Fator de confiança R do perfil de difração.....	41
Equação 2.18 – Fator de confiança R do perfil ponderado	41
Equação 2.19 – Fator de confiança R esperado	41
Equação 2.20 – Qualidade do refinamento	42

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

DRX	Difração de Raios X
FRX	Fluorescência de Raios X
FRX-DCO	Fluorescência de Raios X com dispersão por Comprimento de Onda
FRX-DE	Fluorescência de Raios X por Energia Disperssiva
SE	Elétrons Secundários ou <i>secondary electron</i>
BSE	Elétrons Retroespalhados ou <i>backscattering electron</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
JCPDS	Joint Committee of Powder Diffraction Standards
MR	Método de Rietveld
DBWS-9807a	Programa que utiliza o MR para refinamento de estruturas
PLOTINFO	Arquivo gerado pelo DBWS para gráficos
ICF	Input control file
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa
PVC	Poly Vinyl Chloride
I	Intensidade dos picos de DRX
$K\alpha$	1ª linha mais forte produzida pelos Raios X
$K\beta$	2ª linha mais forte produzida pelos Raios X
θ	Ângulo de incidência dos Raios X em um cristal
2θ	Ângulo de Bragg
d	Espaçamento interplanar
$CuK\alpha$	Radiação de cobre $K\alpha$
U, V e W	Parâmetros de definição da largura total a meia-altura

f	Fator de espalhamento atômico
F	Fator de estrutura
R_{exp}	Índice estatisticamente esperado para o índice R_{wp}
R_{wp}	Índice ponderado da qualidade do refinamento em relação aos pontos do perfil de DRX
R_p	Índice de qualidade do refinamento
S	Qualidade do refinamento ou “goodness of fit”
λ	Comprimento de onda
Qz	Quartzo
Si	Silício
Th	Tório
Y	Ytrium
P	Fósforo
O	Oxigênio
Al	Alumínio
K	Potássio
AMOSTRA 1	Quartzo + outras possíveis fases
AMOSTRA 2	Xenotima + outras possíveis fases
AMOSTRA 3	Torita + outras possíveis fases

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	18
INTRODUÇÃO	18
CAPÍTULO 2	22
2 AS TÉCNICAS UTILIZADAS E OS DADOS CRISTALOGRÁFICOS DOS PRINCIPAIS MINERIAS PRESENTES	22
2.1 TÉCNICAS COM A UTILIZAÇÃO DE RAIOS X	22
2.1.1 Raios X – origem e produção	22
2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	28
2.2.1 Método do pó	30
2.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)	30
2.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	32
2.5 MÉTODO DE RIETVELD (MR)	34
2.6 DADOS CRISTALOGRÁFICOS DOS MINERAIS	43
CAPÍTULO 3	46
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
3.1 MATERIAIS	46
3.1.1 Materiais utilizados para a manipulação das amostras	46
3.1.2 Amostras	47
3.2 MÉTODOS	50
3.2.1 Separação das amostras.....	50
3.2.2 Difração de Raios X (DRX).....	51
3.2.3 Fluorescência de Raios X (FRX)	52
3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
3.2.5 Ajuste de Fase para as amostras	53
CAPÍTULO 4	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1 DRX – IDENTIFICAÇÃO DE FASES	56
4.1.1 Identificação de fase da AMOSTRA 1	57
4.1.2 Identificação de fase da AMOSTRA 2	58
4.1.3 Identificação de fase da AMOSTRA 3	59

4.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X – ENERGIA DISPERSIVA.....	60
4.2.1 Elementos constituintes na AMOSTRA 1.....	60
4.2.2 Elementos constituintes na AMOSTRA 2.....	61
4.2.3 Elementos constituintes na AMOSTRA 3	62
4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	63
4.3.1 Aspectos de superfície e composição da AMOSTRA 1	62
4.3.2 Aspectos de superfície e composição da AMOSTRA 2	65
4.3.2 Aspectos de superfície e composição da AMOSTRA 3	72
4.4 AJUSTE DAS FASES PRESENTES NAS AMOSTRAS.....	75
4.4.1 Ajuste de fases para a AMOSTRA 1	75
4.4.2 Ajuste de fases para a AMOSTRA 2	76
4.4.3 Ajuste de fases para a AMOSTRA 3	77
4.4.4 Considerações sobre o refinamento das AMOSTRAS 1, 2 e 3.....	79
CAPÍTULO 5	80
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	80
5.1 CONCLUSÕES	80
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
APÊNDICE A – CONSIDERAÇÕES ADICIONAIS MÉTODO DE RIETVELD	86
APÊNDICE B – REGIÕES EXCLUÍDAS PARA A AMOSTRA 1.....	93

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

Durante muitos anos a exploração mineral foi simplesmente voltada para o benefício próprio dos exploradores, estes não tinham muita noção do real valor do que encontravam e o propósito era a venda para os grandes senhores que as usavam na produção de belas jóias para presentear as damas da corte e formar grandes dotes para suas filhas (FARIAS, 2002).

Com o decorrer dos anos, a exploração começou a ganhar corpo e nos dias atuais a preocupação com a exploração mineral cresce gigantescamente, já que utilizam-se os minerais e seus derivados em atividades agrícolas ou industriais, no campo da metalurgia, da indústria química, e da construção civil (LUZ; LINS, 2005; SANTOS, 2002).

Os minerais são corpos inorgânicos sólidos à específicas condições de pressão e temperatura, que constitui as rochas da crosta terrestre (AURÉLIO, 1993). São resultados da interação de processos físico-químicos em ambientes geológicos. Cada mineral é classificado e denominado não apenas com base na sua composição química, mas também na estrutura cristalina que o compõe, ou seja, materiais com a mesma composição química podem constituir minerais totalmente distintos em resultado de meras diferenças estruturais na forma como os seus átomos ou moléculas se arranjam

especialmente como, por exemplo, grafite e diamante. Os minerais variam sua composição desde elementos químicos, em estado puro ou quase puro, e sais simples a silicatos complexos com milhares de formas conhecidas (NESSE, 2000).

A mineração de rochas e minerais industriais normalmente não gera problemas como contaminação por metais pesados ou por drenagem ácida, mas, são encontradas em áreas mais habitadas ou próximas a cidades, enfrentam o desafio de evitar danos paisagísticos, de disposição adequada dos estéreis da lavra e dos rejeitos do processamento, e não raro disputam espaço físico com a comunidade em seu entorno (LUZ; LINS, 2005).

No Brasil tem-se uma grande diversidade de minerais, e a região Amazônica é uma das localidades onde essa predomina (NOGUEIRA, 2006). A exploração da Amazônia teve início na época do movimento das “entradas e bandeiras”, quando expedições procuravam por minérios e esmeraldas. Hoje, já se tem informações suficientes para afirmar que o subsolo da Amazônia possui muitos minerais que contribuem para a economia do país, pois esta diversidade permite a obtenção de elementos químicos usados em indústrias nacionais e internacionais também. No Brasil é das minas da região amazônica que saem as maiores quantidades de Diamante, Cassiterita, Tantalita, Columbita, Criolita, Xenotima, Torita, Gipsita, Calcário, Bauxita, Arenito, Areia, Seixos, Argila, Caulim e Granito de onde são extraídos os elementos como Nióbio, Zinco, Cobre, Chumbo, Fosfato, Flúor, Zircônio, Ítrio, Tório, Potássio, Ferro, Háfio (SANTOS, 2002; SCARBELLI & DARÓS, 1996; LUZ; LINS, 2005).

Devido a importância do uso de rochas e minerais como uma medida aceitável do amadurecimento industrial de um país (CALVO, 2001) ressalta-se neste trabalho a identificação de minerais: Quartzo, Xenotima e Torita, em amostras providas de uma mina de exploração da região amazônica.

O Quartzo apresenta um arranjo compacto e possui alta resistência ao intemperismo, sendo por isso, o mineral mais abundante nos solos. Nas indústrias de alta tecnologia são utilizados cristais e lascas de Quartzo de alta pureza diretamente na produção de Quartzo cultivado, Quartzo fundido e pós cerâmicos, que por sua vez são produtos intermediários para a confecção de dispositivos ópticos, piezelétricos, cerâmicos e de silício fundido. O Quartzo industrial comum é utilizado na produção de silício grau metalúrgico e de ferro, ligas à base de silício. É consumido também nas indústrias de fundição, cerâmica, refratários, vidros, tintas e vernizes, isolantes e abrasivos. (MINERALOGY DATABASE, 2008; DREES et al., 1989).

A Xenotima tem sua principal utilidade na produção de materiais supercondutores, pois essa evita o processo de separação dos elementos de transição interna otimizando o funcionamento dos supercondutores (MINERALOGY DATABASE, 2008; DREES et al., 1989).

A Torita, apesar de ser um mineral muito raro, apresenta tório em sua composição e, portanto, sua exploração é feita com a intenção da extração desse elemento que ajuda no aumento da resistência ao calor em objetos de cerâmicas, nas combinações com ligas de magnésio e em filamentos de tungstênio para fabricação de bulbos de lâmpadas e de tubos eletrônicos, na formação de catalisadores na oxidação da amônia para formar ácido nítrico, em outras reações na indústria química, como combustível para reatores nucleares

e na determinação da idade de materiais muito antigos em arqueologia (MINERALOGY DATABASE, 2008; NESSE, 2000; DREES et al., 1989).

Do ponto de vista da gênese, a importância do estudo destes minerais vem confirmar muitas das incertezas sobre a formação geológica da região. Estas informações cristalográficas auxiliam na clareza das condições de pressão, temperatura e até na cronologia da formação dos minerais e das rochas (NESSE, 2000; WEBER et al., 2007).

Dado as relevâncias dos três minerais: Quartzo, Xenotima e Torita citadas acima. As amostras foram estudadas por meio das técnicas de Difração de Raios X (DRX) pelo método do pó, primeiramente com varredura contínua para identificação de fase, e posteriormente varredura passo a passo para o uso do Método de Rietveld (MR) para o refinamento das estruturas dos minerais identificados.

Para confirmar a presença de alguns elementos e maior suporte experimental para a DRX fez-se o uso da Fluorescência de Raios X (FRX), e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

O objetivo principal dessa dissertação é identificar a presença das fases: Quartzo, Xenotima e Torita com auxílio das técnicas anteriormente citadas e abrir caminhos para possíveis outros trabalhos.

CAPITULO 2

2 AS TÉCNICAS UTILIZADAS E OS DADOS CRISTALOGRÁFICOS DOS PRINCIPAIS MINERAIS PRESENTES

2.1 TÉCNICAS COM A UTILIZAÇÃO DE RAIOS X

2.1.1 Raios X – origem e produção

Os Raios X foram descobertos em 1895 por W. K. Röntgen, quando o mesmo trabalhava em uma experiência envolvendo raios catódicos (MARTINS, 1997; MARTINS, 1998, CULLITY, 1978).

A descoberta foi um grande passo na evolução das ciências médicas, porém, o excesso de uso e a falta de informações sobre a natureza e propriedades acarretaram sérios problemas de saúde aos mais expostos a suposta “nova radiação” (MARTINS, 1997).

As preocupações com a questão da natureza desta radiação, fez com que cientistas da época apresentassem duas linhas de pensamento, uma considerando as propriedades ondulatórias dos Raios X e outra acreditando nas propriedades corpusculares dos mesmos. Em 1912, Max Von Laue observou a difração de Raios X em um cristal, e desta forma, a confirmação de que os Raios X tinham propriedades ondulatórias e a validação da teoria reticular dos cristais (MARTINS, 1997).

Os Raios X são produzidos em laboratórios basicamente utilizando um tubo, conforme o esquema da figura 2.1 e ilustrado na figura 2.2.

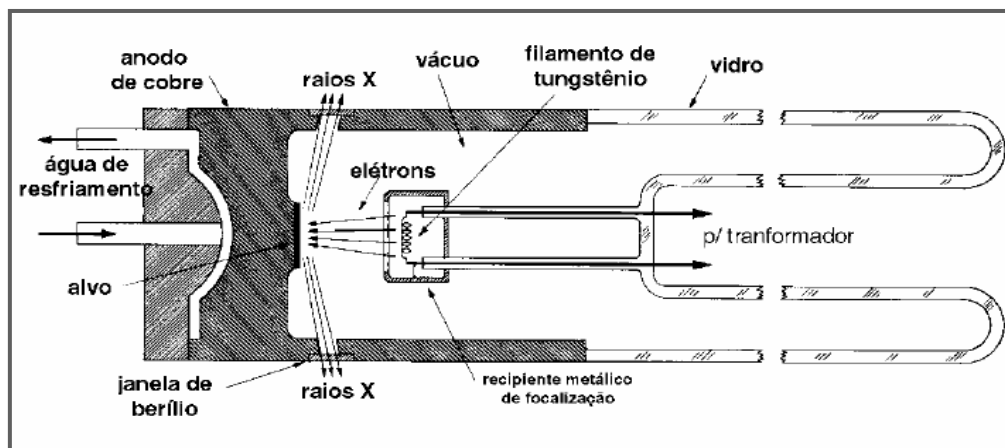


Figura 2.1 - Corte de um tubo de Raios X (SANTOS, 1989).

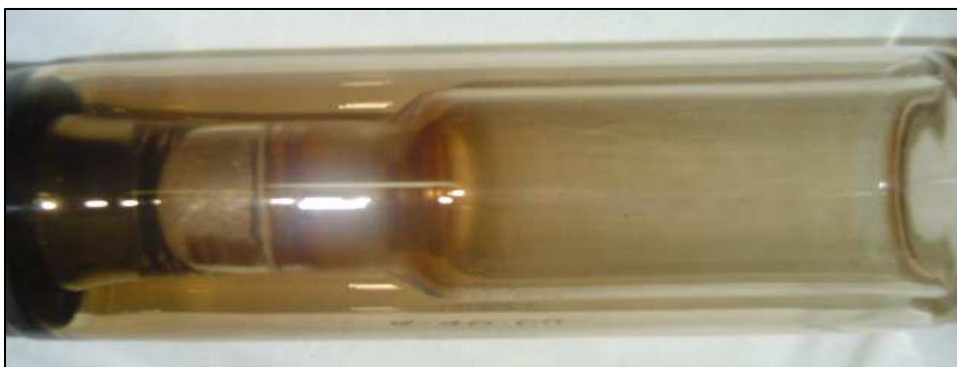


Figura 2.2 - Fotografia do tubo de Raios X (ANDRADE, 2009)

Os tubos contêm essencialmente dois eletrodos, um ânodo (alvo metálico) e um cátodo (geralmente é um filamento de tungstênio emitindo elétrons) e uma alta diferença de potencial para acelerar os elétrons que serão emitidos pelo filamento (CULLITY, 1978; SKOOG, 2002; BORGES, 1980; MOORE; REYNOLDS, 1997).

A produção dos Raios X ocorre no momento da rápida desaceleração. A energia cinética dos elétrons no impacto pode ser determinada pela equação

$$K = eV = \frac{1}{2}mv^2, \quad (2.1)$$

onde $e = 1,602.10^{-19} \text{ C}$ é a carga elementar, V a diferença de potencial entre os eletrodos, $m = 9,109.10^{-31} \text{ kg}$ a massa do elétron e v a velocidade do elétron no momento da colisão (CULLITY, 1978).

Associando esta energia à equação de Planck obtém-se o comprimento de onda relacionado ao processo, determinado pela equação

$$\lambda_0 = \frac{hc}{eV} = \frac{12,397}{V}, \quad (2.2)$$

onde e é a carga elementar, $c = 2,998.10^8 \text{ m.s}^{-1}$ é a velocidade da luz e $h = 6,626.10^{-34} \text{ J.s}$ é a constante de Planck (CULLITY, 1978).

Levando-se em conta que nem toda energia cinética do elétron é transformada no primeiro impacto, então, sua energia irá decaindo gradualmente, formando assim um espectro contínuo, mostrado na figura 2.3.

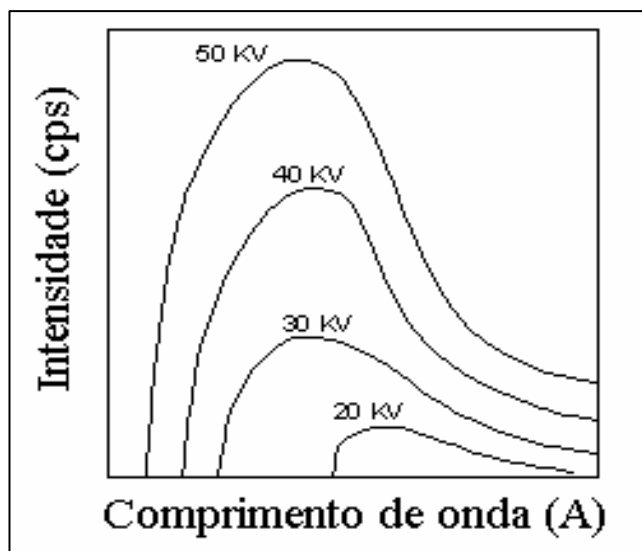


Figura 2.3 – Espectros de Raios X (CULLITY, 1978).

A intensidade total dos Raios X emitidos depende do número atômico Z do elemento com que o alvo é feito e da intensidade de corrente do tubo. A intensidade será proporcional a área sob a curva da figura 2.3 é expressa pela equação

$$I_{\text{espectrocontínuo}} = AiZV^p \quad , \quad (2.3)$$

onde $I_{\text{espectro contínuo}}$ é a intensidade calculada para o espectro, A é a constante de proporcionalidade, i é a intensidade de corrente, V é a voltagem e p sendo uma constante com valor de aproximadamente 2 (CULLITY, 1978).

Quando a energia do elétron, que atinge o alvo, é suficiente para arrancar um elétron da camada mais interna, outro elétron de um nível superior ocupa seu lugar, como já foi dito anteriormente. A emissão de Raios X só é possível porque se produziu uma vacância em uma camada interna, e pelo Princípio da Exclusão de Pauli é proibida uma transição de um nível de maior energia para um de menor energia completamente ocupado (RUSSEL, 1981; BORGES, 1980; RESNICK; EISEMBERG, 1988). Assim, à medida que a voltagem aumenta várias linhas de emissão de Raios X são produzidas pelas

diferentes transições eletrônicas, como mostrado na figura 2.4. Assim, quando um elétron da camada K é ejetado, outro elétron de uma camada mais externa (L, M, N,...) poderá ocupar esta vacância produzindo uma série de linhas de emissão de Raios X designadas por $K\alpha$, $K\beta$, $K\gamma$, ... denominados de espectros característicos ou radiação característica, sendo representados na figura 2.5, duas destas linhas características (SKOOG, 2002; BORGES, 1980; CULLITY, 1978, GODESTEIN, 1992).

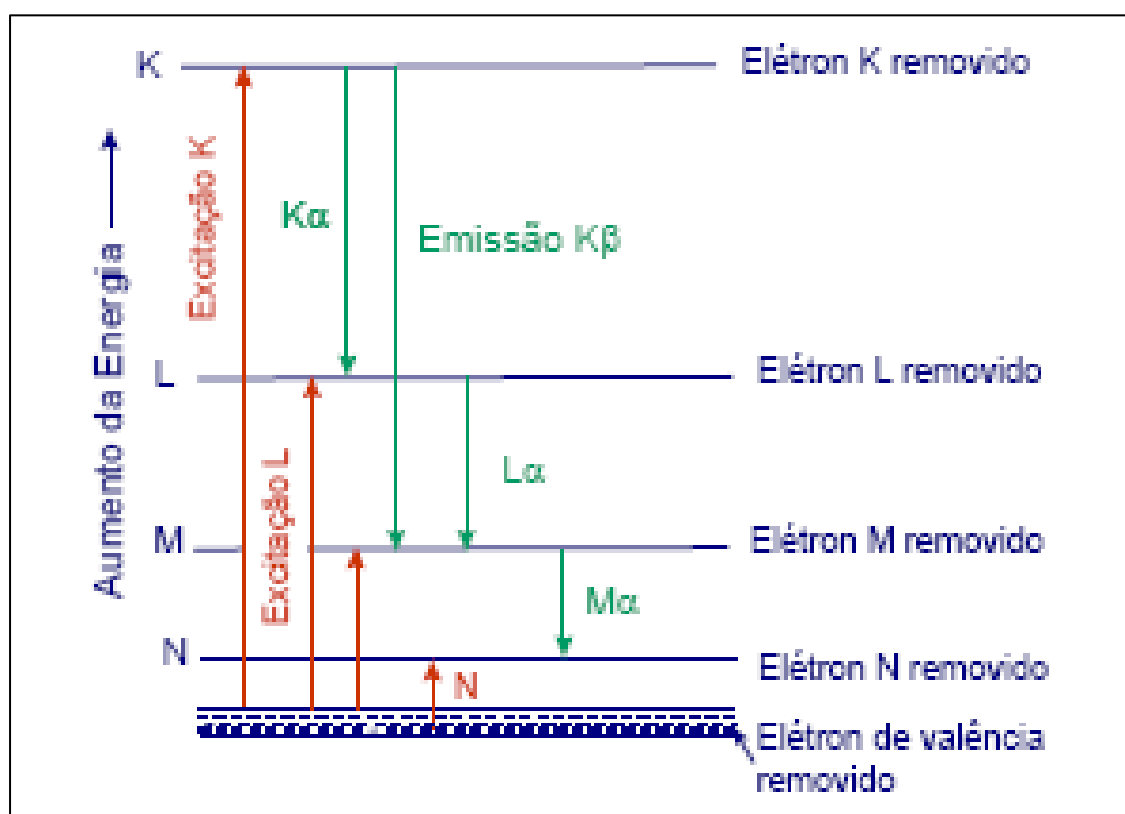


Figura 2.4 – Diagrama dos níveis de energia mostrando a excitação das camadas K, L, M e N e a formação de Raios X $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ e $M\alpha$ (GODESTEIN, 1992).

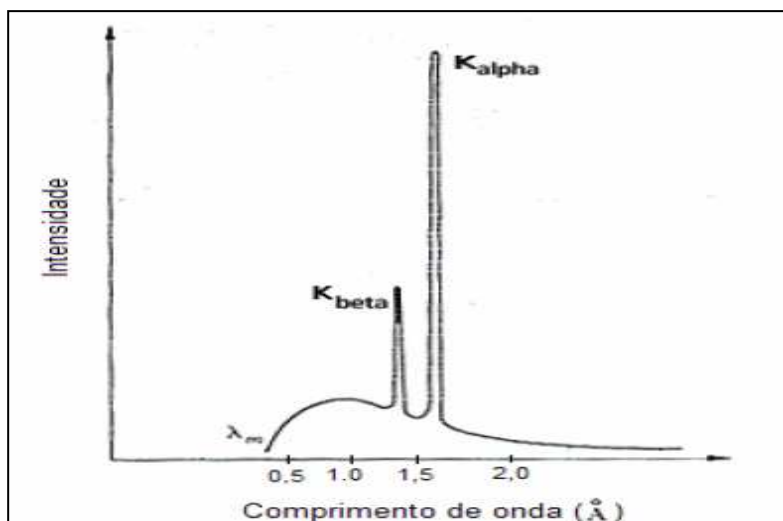


Figura 2.5 - Espectro característico (picos $K\alpha$ e $K\beta$) de Raios X, sobreposto ao espectro contínuo (SANTOS, 1989).

Pode-se provocar a emissão de Raios X por partículas aceleradas como elétrons, prótons ou íons, pela excitação por Raios X, partículas beta negativas ou raios gama emitidos por radionuclídeos e também por partículas alfa.

Para que haja a produção de Raios X característicos retiram-se elétrons localizados nas camadas mais internas dos átomos, e a energia mínima deve ser superior a energia de ligação do elétron na camada onde a vacância será formada, denominada energia de ligação eletrônica.

Esta energia de ligação pode ser calculada aplicando-se a teoria atômica de Bohr para o átomo de hidrogênio, mostrada na equação

$$E = \frac{me^4(Z-b)^2}{8\epsilon_0 h^2 n^2}, \quad (2.4)$$

desde que sejam feitas algumas considerações sobre as experiências de Moseley (RESNICK; EISEMBERG, 1988), onde E representa a energia de ligação eletrônica; m a massa de repouso do elétron; e a carga elétrica do elétron, Z o número atômico do elemento emissor dos Raios X; b a constante

de Moseley; ϵ_0 a permissividade elétrica no vácuo; h a constante de Planck; e n o número quântico principal do nível eletrônico.

Da equação (2.4) pode-se observar que após ocorrer a ionização, um elétron mais externo tende a ocupar a vacância, e deste modo há emissão de Raio X de energia característica, cujo valor depende da diferença da energia de ligação do elétron nos dois níveis quânticos e consequentemente, a energia do Raio X também será diretamente proporcional ao quadrado do número atômico Z do elemento excitado, quando se considera o mesmo salto quântico (RESNICK; EISEMBERG, 1988).

2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Em uma amostra cristalina, os átomos atuam como obstáculos ou centros espalhadores, e como suas distâncias interatômicas são da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda da radiação X, essas são suficientes para que a difração possa ocorrer.

W. L. Bragg estabeleceu uma relação entre o ângulo, no qual os Raios X são refletidos ou difratados, e o comprimento de onda desses. Na figura 2.6, considere um cristal como sendo constituído por planos paralelos de átomos periodicamente repetidos e espaçados por uma distância, d , um dos outros, então a estrutura cristalina pode ser imaginada ao longo de planos (CULLITY, 1978; BORGES, 1980).

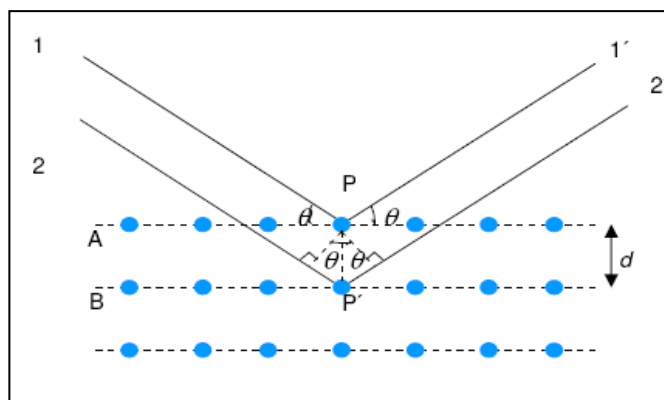


Figura 2.6 – Planos atômicos de um cristal - Lei de Bragg (CULLITY, 1978)

Ainda na figura 2.6, supõe-se que um feixe colimado de Raios X (Raios: 1 e 2) incida em um cristal fazendo um ângulo θ com um dos planos da rede (planos: A e B). Considerando os Raios X com um comportamento ondulatório, os Raios incidentes e difratados estarão em fase uns com os outros. Assim, tem-se dois Raios incidindo, cada um, e um plano atômico com índices de Miller hkl formando um ângulo θ com o plano escolhido. Para que os raios difratados sofram interferência construtiva, é preciso que a diferença entre os caminhos ópticos percorridos por esses sejam um múltiplo inteiro do comprimento de onda, e todas as explicações acima reunidas, podem ser expressas pela Lei de Bragg, representada pela equação (CULLITY, 1978; BORGES, 1980)

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (2.5)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência da radiação no cristal e na prática considera-se apenas a primeira condição de interferência construtiva, ou seja, $n=1$.

Considerando todas estas informações, a DRX é uma técnica com grandes recursos (RUSSEL, 1981) na caracterização de materiais, pois, possibilita análises qualitativas e quantitativas de fases, a determinação da cristalinidade e dos parâmetros de cela unitária. E como o padrão de difração é específico para cada espécie mineral, se consegue a identificação de cada um, mesmo que esse esteja contido uma mistura complexa com outros minerais (GOMES, 1986).

2.2.1 Método do pó

No método do pó as amostras são analisadas por DRX. No difratômetro, o feixe de raios X atinge as amostras que foram reduzidas a pó, e independente do ângulo sob o qual os raios X incidem no cristal há sempre uma família de planos que hipoteticamente podem refleti-lo ou difratá-lo desde que satisfeita a Lei de Bragg (equação 2.5), este feixe difratado sendo detectado por um contador que se move com velocidade constante em um arco de círculo. O contador registra graficamente, em posição e intensidade, os ângulos 2θ e as difrações correspondentes, fornecendo os difratogramas correspondentes às amostras, esses são gráficos de ângulos de difração (ou espaçamentos interplanares) versus a intensidade da linha difratada. (JENKINS, 1999).

2.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

A fluorescência pode ser realizada por espectrômetro de comprimento de onda dispersivo ou de energia dispersiva. Usou-se neste trabalho o de energia dispersiva, onde os vários comprimentos de onda das radiações emitidas pela amostra são separadas por contadores de Si(Li) e um analisador

multicanal (MCA), que produz pulsos proporcionais em altura para as energias no feixe incidente, classificando estas várias alturas de pulsos (CULLITY, 1978). Como não envolve separação física no espaço dos vários comprimentos de onda (energias) – isto é, não há difração – o espectrômetro é frequentemente chamado de não dispersivo (CULLITY, 1978).

A figura 2.7 é a esquematização básica do equipamento de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (FRX-DE). As medidas de fluorescência são feitas em um instrumento que determina quantitativamente os elementos presentes em uma amostra. Isto é possível por meio da aplicação de Raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos fluorescentes Raios X emitidos.

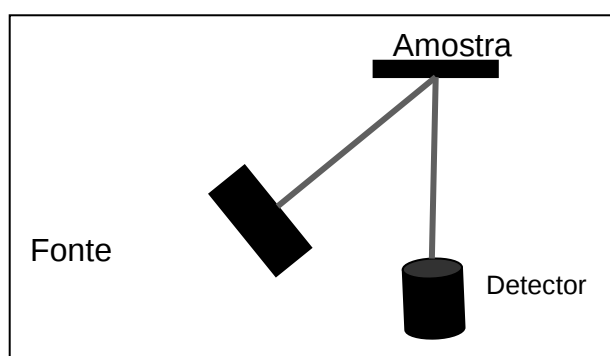


Figura 2.7 – Representação esquemática da técnica de FRX - DE

A técnica de FRX-DE é não destrutiva para todos os tipos de amostras, incluindo sólidos, líquidos, pós, discos, etc... Desta forma, essa é utilizada para pesquisa e controle de qualidade em uma ampla área de atuação, a qual inclui universidades, instituições de pesquisa, indústrias petroquímicas, indústrias

farmacêuticas, metalurgia, mineração, cimento, etc (SHIMADZU, 2008; JENKINS, 1999).

2.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Com a técnica do MEV podem-se obter informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida por meio de análises de características microestruturais.

Basicamente um microscópio eletrônico de varredura consiste na utilização de um feixe de elétrons, acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo, que explora a superfície de uma referida amostra, passo a passo, seguindo linhas sucessivas e transmitindo um sinal coletado a uma tela LCD. Através de um sistema de deflexão (bobinas), o feixe é guiado ao ponto de conseguir varrer a superfície da amostra. O sinal de imagem é o resultado da interação do feixe incidente com a superfície da amostra e o sinal recolhido pelo detector é utilizado na modulação do brilho do monitor, o que permite visualizar o objeto em estudo.

Quando um feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e acaba por constituir um volume de interações que dependem principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra. Quanto à profundidade máxima de detecção, ou seja, quanto a resolução espacial, essa depende da energia com que as partículas ou raios atingem o detector, ou mesmo, são capturadas. Como as imagens são formadas a partir de sinais captados pela varredura, diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra, devido à interação da radiação com a matéria como esquematizado na figura 2.8.

A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários (ES) e/ou dos elétrons retroespalhados (ERE) (MALISKA, 2005).

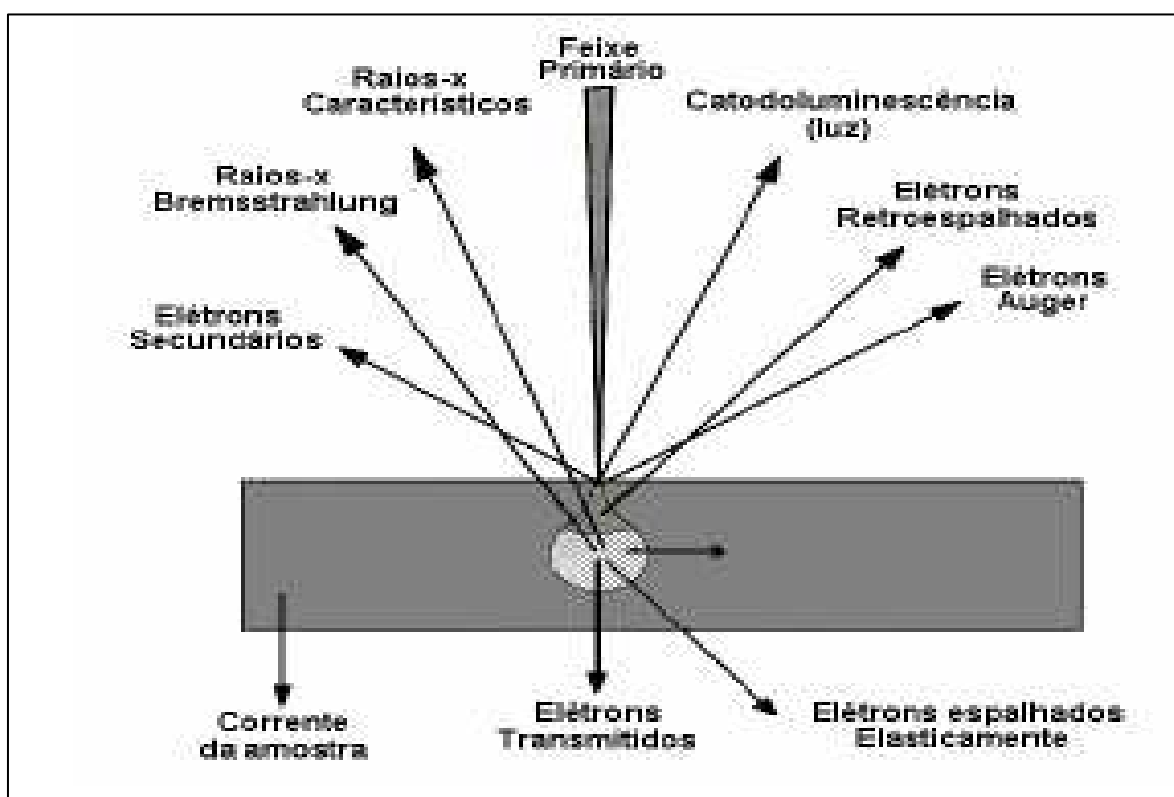


Figura 2.8 – Volume de interação e origem de alguns sinais. (MALISKA, 2005)

No MEV os ES são o principal modo de formação de imagem, porém também se tem formação de imagens por ERE, as imagens geradas por estes elétrons fornecem diferentes informações em relação ao contraste que apresentam. (MALISKA, 2005).

2.5 MÉTODO DE RIETVELD (MR)

O MR foi criado para os estudos com Difração de Nêutrons e posteriormente adaptado para a DRX (YOUNG, 1995; RIETVELD, 1967, 1969). A partir da década de 60, este método começou a ser usado de maneira muito mais eficiente, e por meio de algoritmos e programas de computador específicos foi possível dar mais rapidez e confiabilidade na grande quantidade de cálculos com modelos matemáticos permitindo a correção de efeitos de aberrações sistemáticas, provenientes da estrutura cristalina presente na amostra e da geometria do difratômetro de Raios X, melhorando assim, a definição das posições e intensidades das reflexões de Bragg, de modo que, mesmo havendo sobreposição dos picos, as intensidades das reflexões de cada fase podem ser avaliadas com boa precisão (ESTEVE, 2000).

É importante ressaltar que o MR não é um programa, os programas são para realizar os cálculos requeridos pelo método (YOUNG, 1995).

A obtenção de dados digitais por difratômetros automáticos e a evolução dos métodos computacionais, estimulou o desenvolvimento do MR e nos dias atuais os programas para aplicação do método têm sido constantemente aperfeiçoados por vários autores (YOUNG, 1995a; UTUNI, 2003).

Este método tem como objetivo produzir o refinamento, ou o ajuste dos parâmetros de uma estrutura cristalina a partir de dados obtidos pela DRX (ou Difração de Nêutrons) da amostra, supondo que o difratograma da mesma é a soma de um número de reflexões de Bragg centradas em suas posições angulares respectivas. Os parâmetros estruturais, tais como: coordenadas

atômicas, orientação preferencial, anisotropia, tensões de rede, deslocamento atômico e parâmetros de rede, são refinados a partir da minimização da soma de quadrados da diferença entre a intensidade observada e a calculada para cada ponto do padrão de difração do pó (RIETVELD, 1967). Este método necessita previamente dos dados da estrutura cristalina para todas as fases envolvidas na mistura. A quantidade a ser minimizada é mostrada na equação

$$S = \sum_{ki} w_k (I_{(obs)k} - I_{(calc)k})^2, \quad (2.6)$$

onde, $I_{(obs)i}$ é a intensidade observada para cada passo; $I_{(calc)i}$ é a intensidade calculada para cada passo; w_i é o peso para cada ponto medido.

A intensidade calculada é dada pela equação

$$I_{(calc)} = \phi_{(rug\ sup)} S J_k L p_k |F_k|^2 G_k a_k P_k + I_{(radfun)}, \quad (2.7)$$

onde $\phi_{(rug\ sup)}$ é a correção da rugosidade superficial no ponto inicial, S é o fator de escala, J_k é o fator multiplicidade, $L p_k$ é o fator de Lorentz e de polarização, F_k é o fator de estrutura, G_k e a_k são respectivamente os valores da função de perfil e da função de assimetria iniciais, P_k é a função para corrigir a orientação preferencial e $I_{(rad\ fun)}$ é a intensidade da radiação de fundo e k é o índice referente a cada passo.

Nesta equação considera-se que apenas um pico de Bragg está contribuindo para a intensidade em um ponto. Entretanto, a superposição de picos é muito comum e para considerar os pontos nestas regiões, uma maneira mais geral de calcular $I_{(calc)i}$ é dada pela equação

$$I_{(calc)} = \phi_{(rug\ sup)} S \sum_k J_k L p_k |F_k|^2 G_k a_k P_k + I_{(radfun)}. \quad (2.8)$$

Observa-se pela equação (2.9) que agora o somatório envolve a soma sobre todas as reflexões que contribuem para a intensidade do ponto. Também

é comum a presença de mais de uma fase e pode acontecer que a intensidade de um ponto tenha a contribuição de picos superpostos pertencentes a todas elas. Neste caso, mais um somatório deve ser incluído na equação (2.8), para levar em conta a superposição provocada por todas as fases cristalinas presentes na amostra (WILES; YOUNG, 1981). A expressão atualmente usada no MR é dada pela equação

$$I_{(calc)} = \phi_{(rug\ sup)} \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_k J_{k\phi} Lp_{k\phi} |F_{k\phi}|^2 G_{k\phi} a_{k\phi} P_{k\phi} + I_{(radfun)}. \quad (2.9)$$

Considerando que as partículas de todas as fases estão aleatoriamente distribuídas pela amostra, então a rugosidade superficial deve ser tratada como uma característica da amostra, e não da fase. Assim, ela deve ficar fora de todas as somatórias na equação.

O fator de Lorentz – polarização (Lp) é um fator basicamente devido à geometria (no caso deste trabalho Bragg-Brentano) na qual estão vinculados os picos de intensidades das reflexões de Bragg, é dada pela equação

$$Lp = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 \theta \cos 2\theta}. \quad (2.10)$$

O fator de estrutura (F_k) está relacionado com a função de onda “refletida” pelo plano hkl de uma cela unitária do cristal. Este fator representa a onda resultante espalhada por todos os átomos da cela unitária, definido pela equação

$$F_k = F_{hkl} = \sum_{n=1}^N N_n \cdot f_n \cdot \left[\frac{B \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right] \cdot [2\pi i(h \cdot x_n + k \cdot y_n + l \cdot z_n)], \quad (2.11)$$

onde B_n é o deslocamento atômico (termo recomendado pela União Internacional de Cristalografia para substituir vibrações térmicas e/ou vibrações atômicas) e f_n é o fator de espalhamento para o átomo em repouso.

O módulo deste fator é dado pela razão entre a amplitude da onda resultante e a amplitude da onda espalhada por um elétron, e o quadrado do módulo é proporcional a intensidade espalhada.

Vale ressaltar que esta equação (2.12) expressa o fator de estrutura para a reflexão (hkl) considerando os efeitos da temperatura, com N_n sendo o fator de espalhamento atômico para o n -ésimo sítio atômico e

$$\exp\left(-\frac{B \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) = e^{-2M} \text{ o termo conhecido como fator de Debye-Waller.}$$

Para a função de perfil, o MR se baseia em uma função “G” que ajusta a forma do pico de difração, enquanto a intensidade do pico é distribuída sob esta “função de perfil”. Essa deve ser normalizada, sua integral deve resultar em 1, quando os parâmetros variarem entre $-\infty$ e ∞ , para que a intensidade integrada dos picos ($= Lp \cdot |F|^2$) não seja alterada por fatores não intrínsecos as características do material.

O alargamento causado pelo instrumento de medida tem a forma de uma função de Voigt (convolução de Gauss com Lorentz), porém com alterações causadas pela divergência axial que causam uma assimetria acentuada do pico a baixos ângulos (CHEARY; COELHO; CLINE, 2004). Tem-se também que as características físicas do material (tamanho de cristalito, microdeformação e falhas de empilhamento) também produzem um pico com a forma de Voigt. Como a convolução de duas funções de Gauss é uma função de Gauss e a convolução de duas funções de Lorentz é outra função de

Lorentz, então tem-se que a convolução de duas funções de Voigt é outra função de Voigt (CHEARY; COELHO; CLINE, 2004).

É bem conhecido o fato de que a forma de um pico de difração pode ser descrita por uma convolução de uma função de Gauss com uma função de Lorentz, ou seja, pode ser descrita por uma função de Voigt. E esta função serve adequadamente para se ajustar um pico de Bragg, se não existe uma distribuição bimodal de tamanho de cristalito ou microdeformação. Porém, essa não é a situação mais corriqueira em materiais analisados, ou seja, os cristalitos são normalmente distribuídos em uma faixa de tamanhos, de forma que o perfil de um pico não pode ser descrito por uma única função de Voigt, mas por uma soma (e não convolução) de mais de uma função de Voigt. Com isso, um grande problema aparece, pois ajustar o perfil com mais de uma função se torna praticamente impossível devido às grandes correlações entre os parâmetros.

Então, o perfil de um pico é modelado por apenas uma função, uma vez que a sua forma é definida por vários efeitos, sendo cada um é descrito por uma função distinta. Algumas funções de perfil simétricas estão distribuídas na tabela 2.1. Nessa, $x = 2\theta_i - 2\theta_{hkl}$; $A_1, A_2, \dots, A_7$ são os fatores de normalização, P e Q são polinômios com expoentes pares e $k_1, k_2, \dots$ são constantes relacionadas com o perfil de largura H_k (ou FWHM) (CAGLIOTI; PAOLETTI; RICCI, 1958).

Tabela 2.1 – Funções de perfil das reflexões

Símbolo	Função	Nome
G	$A_1 \exp\left(-\frac{x^2}{k_1^2}\right)$	Gaussiana
L	$A_2(1+k_2^2x^2)^{-1}$	Lorentziana
ML	$A_3(1+k_3^2x^2)^{-2}$	Mod 1 Lorentziana
IL	$A_4(1+k_4^2x^2)^{-3/2}$	Mod 2 Lorentziana
P	$\frac{2\sqrt{m}\sqrt{2^{\frac{1}{m}}-1}}{r\sqrt{\pi\left(m-\frac{1}{2}\right)k_5}}\left[1+\frac{4x^2}{k_5^2}\left(2^{\frac{1}{m}}-1\right)^{-m}\right]$	Person VII
V	$A_6 \int_{-\infty}^{+\infty} L(x')G(x-x')dx'$	Voigt
PV	$\eta L(x) + (1-\eta)G(x)$	pseudo-Voigt
Poly	$\frac{A_7}{P_0}\left(1-\frac{x}{Q}\right)$	Polinomial

Usualmente se ajusta o pico de difração a uma pseudo-Voigt, que considera uma mistura das funções Lorentziana e Gaussiana. O alargamento do pico de difração produzido pelo tamanho de grão dos pequenos cristais em uma disposição aleatória (difração de pó) é melhor descrito pela primeira, enquanto que as contribuições para a forma do pico devido aos fatores experimentais podem ser ajustadas mediante uma curva dada pela segunda.

Vários trabalhos mostram que o caráter Lorentziano da forma dos picos de DRX se incrementa com o ângulo de difração, logo as funções de perfil se adequam mais aos picos dos difratogramas se as funções pseudo-Voigt se fazem funções de 2θ (PAIVA-SANTOS, 2005)

Assim, define-se η como um parâmetro que associa a função Gaussiana e a Lorentziana, variando este de 0 a 1, em função de 2θ e as variáveis refináveis são NA e NB como mostrado na equação

$$\eta = NA + NB \cdot (2\theta). \quad (2.12)$$

A largura a meia altura H vem sendo modelada a partir do que esta exposto na equação

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W, \quad (2.13)$$

onde U , V e W são os parâmetros refináveis.

Os valores de H obtidos na equação (2.13) serão tomados pela função pseudo-Voigt para ambas (Gaussiana e Lorentziana).

A Radiação de Fundo (RF) não apresenta comportamento linear, isso se deve a dispersão da amostra (a qual se observa para baixos ângulos 2θ); fluorescência da amostra; presença de importantes quantidades de material amorfo; dispersão do substrato sobre o qual se encontra depositado a amostra (sempre que a amostra seja muito fina) e a dispersão ocasionada pelo ar (mais significativo para baixos valores de 2θ). (CHEARY; COELHO; CLINE, 2004).

A intensidade da RF do i -ésimo passo, $I_{(RF)}$, pode ser definida escrevendo manualmente uma tabela que proporcione estes valores durante cada passo; escrevendo uma interpolação linear que se seleciona do padrão de difração, ou ainda, uma função que modele precisamente este fundo. É usual refinar a RF essa, $I_{(radfun)} = B_{(i)}$ deve ser obtido de uma função que deve representar o que se encontra experimentalmente, ou mais convenientemente uma função que represente uma realidade física. Uma função fenomenológica simples. Para isso, tem-se usado um polinômio de 5ª ordem, com até seis termos sendo refinados, esta função é mostrada na equação

$$B_{(i)} = B_{k0} + B_{k1} \left[\frac{2\theta}{bkpos - 1} \right] + \dots + B_{k3} \left[\frac{2\theta}{bkpos - 1} \right]^3, \quad (2.14)$$

onde $bkpos$ é o ângulo 2θ a partir do qual o fundo se modela ao polinômio, e os parâmetros a refinar são os $B_{kj} (j=0, \dots, 5)$.

Durante o processo de refinamento os parâmetros envolvidos na equação da intensidade (equação 2.9) são ajustados até que o erro residual seja minimizado. Entretanto, para determinar se um mínimo é global ou local são necessários vários critérios. Os critérios quantitativos para avaliar um bom ajuste são feitos pelo acompanhamento dos R 's, chamados de fatores de confiança, ou critérios numéricos indicadores de qualidade do refinamento – índice de discordância. Estes fatores são definidos a seguir na equação

$$R_F = \frac{\sum_i |(F_{i(obs)})^{1/2} - (F_{i(calc)})^{1/2}|}{\sum_i (F_{i(obs)})^{1/2}}, \quad (2.15)$$

para o R do fator de estrutura, na equação

$$R_B = \frac{\sum_i |I_{i(obs)} - I_{i(calc)}|}{\sum_i I_{i(obs)}}, \quad (2.16)$$

para o R do fator de Bragg, na equação

$$R_P = \frac{\sum_i |I_{i(obs)} - I_{i(calc)}|}{\sum_i I_{i(obs)}}, \quad (2.17)$$

para o R do perfil de difração, na equação

$$R_{WP} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (I_{i(obs)} - I_{i(calc)})^2}{\sum_i w_i (I_{i(obs)})^2}}, \quad (2.18)$$

para o R de perfil ponderado, na equação

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i (I_{i(obs)})^2}}, \quad (2.19)$$

para o R esperado, onde I_i é a intensidade para cada ponto do padrão de difração, F_i é o fator de estrutura para cada reflexão, N é o número de pontos experimentais, P é o número de parâmetros ajustados, e na equação

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}, \quad (2.20)$$

a qualidade do refinamento.

O R_{wp} é o fator estatisticamente mais significativo de todos os cinco fatores mostrados e reflete melhor o progresso do refinamento, pois nele é usada a técnica de minimização da diferença de quadrados. Alguns fatores que não estão relacionados com a qualidade do modelo usado podem aumentar ou diminuir o valor do R_{wp} por exemplo: a presença de outras fases no material aumenta o valor do R_{wp} , enquanto que uma alta radiação de fundo o diminui.

Ressalta-se que nos dois primeiros índices a soma se estende por todas as reflexões enquanto que nos três últimos a soma se estende por todos os pontos do padrão de difração.

Existem programas que utilizam o MR, neste trabalho fez-se uso do DBWS-9807a. (YOUNG et al., 2000) na interface gráfica MAN4 2.1 (UTUNI, 2003). Este programa tem um arquivo de entrada, que usa os dados citados na tabelas 2.2, 2.3 e 2.4 apresentados na seqüência. O arquivo é chamado “input control file” (icf), isso para que seja compatível com outros programas que utilizem bancos de dados como “International Centre for Diffraction Data” (ICDD), “Inorganic Crystal Structure Database” (ICSD) e “Joint Committee on Powder Diffraction Standards” JCPDS (YOUNG, 2000).

2.6 DADOS CRISTALOGRÁFICOS DOS MINERAIS

Como mencionado anteriormente, o MR necessita de estruturas cristalinas conhecidas de partida. Portanto, as estruturas dos minerais encontrados, ou seja, informações pertinentes, como composição química e cristalográfica, ao Quartzo, à Xenotima e à Torita encontrados na literatura, foram reunidas e apresentadas nas tabelas 2.2, 2.3 e 2.4.

A primeira parte das tabelas apresenta os possíveis elementos e porcentagens desses que formaram a composição estequiométrica básica dos minerais. A segunda parte, os parâmetros de rede, que indicam a dimensão da cela unitária do mineral e os respectivos ângulos; o sistema cristalino do mineral; o grupo espacial; o número de moléculas e o volume da cela unitária. Todos estes dados da estrutura cristalina dos minerais foram essenciais para construir posteriormente o arquivo de entrada para o procedimento de refinamento. Na terceira parte, são fornecidos os picos de difração referentes às fases que as amostras apresentam. O “ 2θ ” se refere aos ângulos de difração para a DRX, o “ d ” representa a distância interplanar apresentada pelas repetições periódicas de planos, cujos índices de Miller são os hkl , e “ I ” é a intensidade de cada pico de difração em 2θ .

Devido à condição inicial das amostras, em sua forma natural, foi muito difícil conseguir uma separação total, logo no decorrer deste trabalho denominou-se de fase cada um dos minerais encontrados nas amostras estudadas.

Tabela 2.2 – Informações sobre a fase Quartzo utilizadas na DRX e no MR.

Mineral	Fórmula	Composição química	Referências		
Quartzo	SiO ₂	Si 46,74% O 53,26%	MINERALOGY DATABASE, 2007a. NESSE, 2000. MINCRYST DATABASE FOR MINERAL, 2007.		
Dados Cristalográficos (cartão nº 3895)					
Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Parâmetros de Rede	Volume	Número de Moléculas	
Trigonal	P3 ₂ 21	a = b = 4,9140 Å c = 5,4050 Å $\alpha = \beta = 90,00^\circ$ $\gamma = 120,00^\circ$	113,03 Å³	Z = 3	
Átomo	x/a	y/b	z/c	B	
Si	0,4698	0,0000	0,6667	0,0000	
O	0,4145	0,2662	0,7856	0,0000	
Picos de DRX característicos (radiação de CuK α)					
2 θ	d (Å)	I (%)	Hkl		
26,64	3,343	999	011		
20,86	4,255	208	100		
50,14	1,818	110	112		

Tabela 2.3 – Informações sobre a fase Xenotima utilizadas na DRX e no MR.

Mineral	Fórmula	Composição química	Referências		
Xenotima	YPO ₄	Y 48,35%	MINERALOGY DATABASE, 2007a.		
		P 16,84	NESSE, 2000.		
		O 34,80%	MINCRYST DATABASE FOR MINERAL, 2007.		
Dados Cristalográficos (cartão nº 5269)					
Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Parâmetros de Rede	Volume	Número de Moléculas	
Tetragonal	I 4 ₁ /amd	a = b = 6,8780 Å c = 6,0360 Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	285,54 Å ³	Z = 4	
Átomo		x/a	y/b	z/c	B
Y		0,0000	0,7500	0,1250	0,0000
P		0,0000	0,2500	0,3750	0,0000
O		0,0000	0,0640	0,2340	0,0000
Picos de DRX característicos (radiação de CuK α)					
2 θ		d (Å)	I (%)	hkl	
25,88		3,439	100	200	
34,46		2,564	68,4	112	
51,76		1,764	49,7	312	

Tabela 2.4 – Informações sobre a fase Torita utilizadas na DRX e no MR.

Mineral	Fórmula	Composição química	Referências		
Torita	ThSiO ₄	Th 71,59%	MINERALOGY DATABASE, 2007a.		
		Si 8,67%	NESSE, 2000.		
		O 19,74%	MINCRYST DATABASE FOR MINERAL, 2007		
Dados Cristalográficos					
Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Parâmetros de Rede	Volume	Número de Moléucias	
Tetragonal	P 2 ₁ /n	a = b = 7,1328 Å c = 6,3188 Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	321,48 Å ³	Z = 4	
Átomo		x/a	y/b	z/c	B
Th		0,0000	0,7500	0,1250	0,0000
Si		0,0000	0,7500	0,6250	0,0000
O		0,0000	0,0732	0,2104	0,0000
Picos de DRX característicos (radiação de CuK α)					
2 θ		d (Å)	I (%)	hkl	
24,95		3,566	100	200	
18,74		4,729	85,7	101	
33,44		2,677	74,8	112	

CAPITULO 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAS

3.1.1 Materiais utilizados para a manipulação das amostras

Devido a presença de elementos radioativos em pelo menos uma das amostras. Os materiais utilizados para manipulação foram separados em duas classes: uso geral e uso específico.

Uso geral: Luvas de látex, almofariz e pistilo de ágata, picareta de ferro, pinça de aço, martelo, protetor adaptado de PVC. Esses disponibilizados de forma que cada amostra tivesse o seu material.

Uso específico: Ependorfes, caixas de chumbo, luvas para manuseio de material radioativo, máscara especial.

Todas as amostras foram trabalhadas em seu preparo dentro da capela de proteção do Laboratório de Física dos Materiais - UEPG sobre a responsabilidade do Prof. Dr. Alcione Roberto Jurelo. E considerando que as técnicas usadas não foram destrutivas os descartes foram mínimos e realizados no mesmo Laboratório de Física dos Materiais.

As amostras foram dispostas em caixas de chumbo e guardadas no Laboratório de Física Moderna - UEPG sobre a responsabilidade do Prof. Dr. Júlio Flemming Neto.

Ressalta-se que para um maior conhecimento de manuseio e comprometimento de cuidados para não contaminação de terceiros, ou mesmo dos locais de operação com as amostras, foi realizado um curso de proteção radiológica sobre a coordenação do Prof. Dr. Carlos Eugênio Foerster do Departamento de Física - UEPG.

3.1.2 Amostras

Quando se retiram amostras minerais de uma mina nem sempre consegue-se a extração de apenas um mineral, muitas vezes tem-se uma porção na qual encontram-se diversos minerais incrustados. As amostras estudadas neste trabalho encontram-se em duas porções: o Quartzo e a Xenotima em uma, e em outra a Torita.

Estas porções são provenientes da região do Cráton Amazônico, mais precisamente na região de Pitinga, no município de Presidente Figueiredo, no Estado do Amazonas, a mais ou menos 300 km ao norte de Manaus, como pode ser observado na figura 3.1 (MARINI, 2005; WEBER, 2000). A Mina Pitinga foi descoberta por Veiga Jr. e colaboradores em 1979 os quais iniciaram sua exploração mineral em 1982 e, ainda hoje, há exploração por meio do “Projeto Modelos Genéticos e Prospectivos do Distrito Mineiro de Pitinga - AM”, coordenado pelo Prof. Dr. Artur Cezar Bastos Neto, financiado pela Agência para o Desenvolvimento da Indústria Mineral Brasileira (ADIMB).

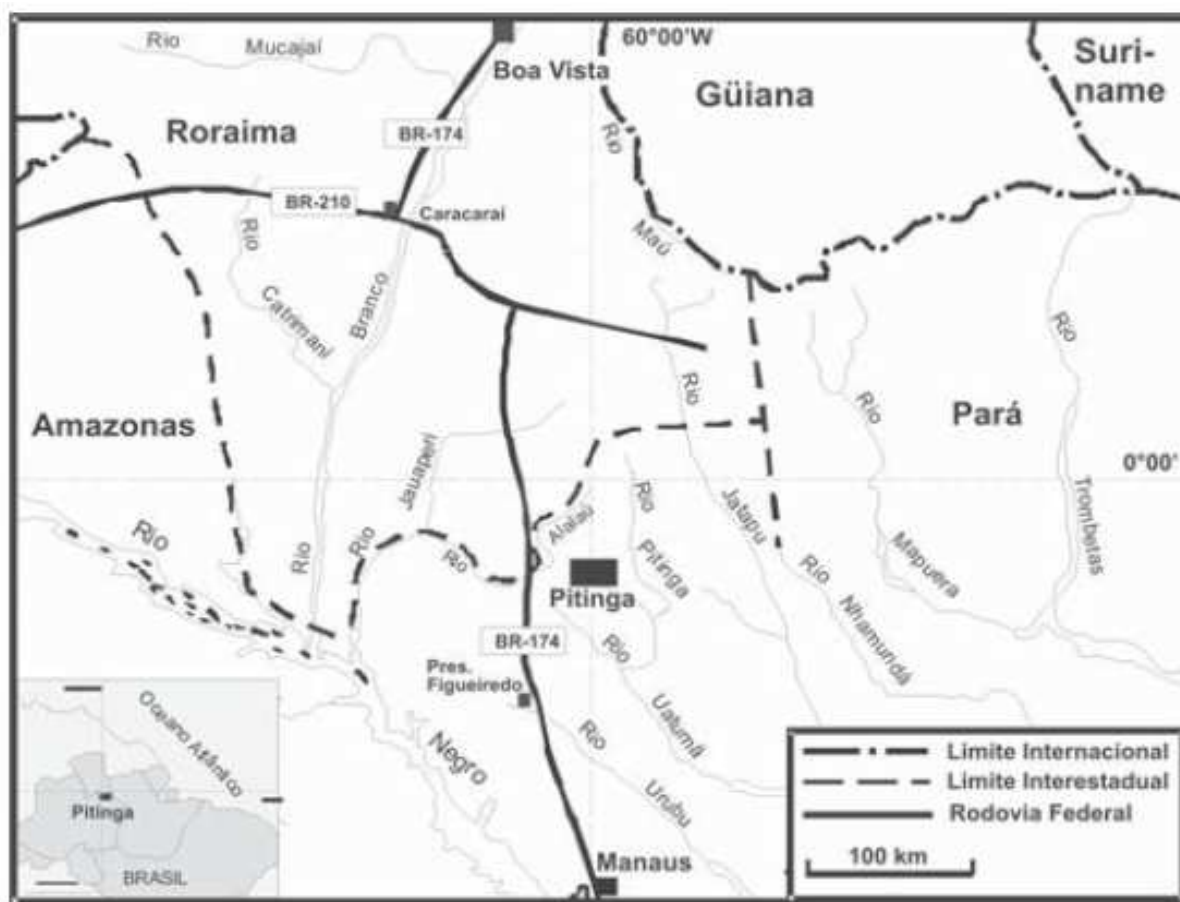


Figura 3.1 – Mapa de localização e acesso à Mina Pitinga (MARINI, 2005)

Como já comentado anteriormente, pode-se encontrar diversos minerais em uma mesma porção. Para este trabalho, foi escolhido partes das porções onde possivelmente havia os minerais: Xenotima, Quartzo que inicialmente se supunha ser Criolita, e Torita.

Na figura 3.2, primeira porção, observa-se a presença de diversos minerais, e desses, a parte que contém Xenotima, indicação superior, e as partes que contém Criolita (e/ou Quartzo), nas duas extremidades.

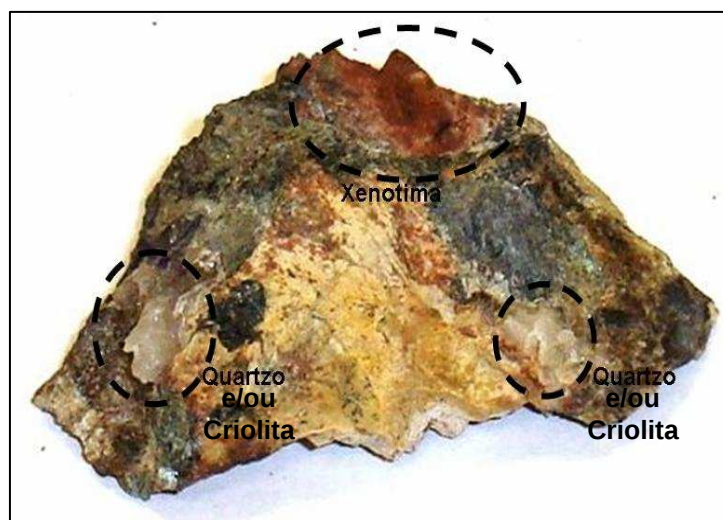


Figura 3.2– Porção mineral contendo Criolita (e/ou Quartzo) e Xenotíma

Na figura 3.3, segunda porção, observa-se a presença de Torita e de uma possível Mica na parte indicada, ressalta-se a dificuldade de separar os dois minerais já que as incrustações são muito próximas. O que pôde ser usado como critério de diferenciação neste primeiro momento foi a coloração e brilho (critério visual), seguindo esse, a parte mais avermelhada é considerada a fase Torita, e a cor preta com um pouco mais de brilho a fase que representa a possível Mica. Porém, este procedimento adotado pode ser considerado grosseiro e não confiável.

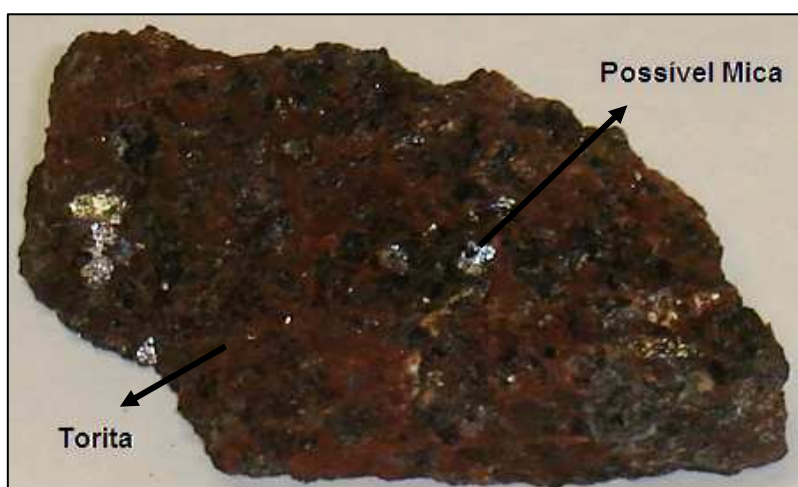


Figura 3.3 – Porção mineral contendo Torita

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Separação das amostras

Como visto nas figuras 3.1 e 3.2 as amostras encontravam-se incrustadas em porções. A separação foi feita em três partes, a primeira separando o Criolita (e/ou Quartzo) da porção 1, a segunda a Xenotima também da porção 1 e por último a Torita da porção 2, com essa os cuidados foram redobrados devido a sua periculosidade em contaminação.

Na figura 3.1, porção 1, pode-se observar como as AMOSTRA 1 e 2 estão dispostas na forma in natura.

Porém, em termos de dificuldades de separação, a porção 2, figura 3.2 que contém a Torita, em relação porção 1, foram maiores, porque aquela se encontra bem mais compacta e incrustada que estas.

Para facilidade de compreensão das análises e resultados deste trabalho, as amostras estudadas foram nominadas de acordo com a tabela 3.1:

Tabela 3.1 – Denominação das fases das AMOSTRAS

AMOSTRA 1 - fases	AMOSTRA 2 - fases	AMOSTRA 3 - fases
Criolita (e/ou Quartzo); Outras fases.	Xenotima; Outras fases.	Torita; Outras fases.

Após a separação, cada amostra foi armazenada em recipientes e esses dispostos em caixas de chumbo. A cada utilização as amostras eram retiradas do local somente na hora das análises e com o término eram imediatamente recolocadas em local seguro. As técnicas usadas não foram destrutivas, logo não houve descarte de amostras.

3.2.2 Difração de raios X

Cada uma das amostras foi reduzida a um pó muito fino. A maceração foi realizada com auxílio de almofariz e pistilo de ágata, lembrando que com a amostra de Torita os cuidados foram redobrados em todos os momentos devido à presença de Tório em sua composição. Estes cuidados foram de acordo com o estabelecido pela Comissão Interna de Proteção Radiológica – UEPG (CIPR – UEPG).

As amostras reduzidas a pó foram tamisadas em uma peneira de $53\mu m$ e dispostas em um porta-amostra, sempre tomando cuidado para que essas não fossem orientadas preferencialmente na colocação do pó no porta-amostra. O porta-amostra foi colocado no centro da geometria Bragg-Brentano do aparelho SHIMADZU – Lab XRD 6000; radiação de $CuK\alpha$; 40kV e 30mA; no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Cerâmicos – LIMAC, na época, de responsabilidade do Prof. Dr. Augusto Celso Antunes.

A amostra a ser analisada foi espalhada uniformemente sobre a superfície do porta-amostra e após disposta dentro do aparelho foi rotacionada em ângulo θ , na direção de um feixe de Raios X, enquanto o detector de Raios X rotaciona sobre a mesma, em um ângulo de 2θ , coletando os sinais difratados. As informações para coleta de dados das amostras são apresentadas na tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Dados referentes à coleta de dados por DRX

AMOSTRAS 1, 2 e 3 – Varredura Contínua				
Extensão θ – 2θ /tempo	Radiação	Fenda de divergência	Fenda de espalhamento	Passo
AMOSTRA 1 – Passo a passo				
6° a 120°/ (4s)	CuK α ; 40 kV; 30 mA	1,0°	1,0°	0,020
AMOSTRA 2 – Passo a passo				
3° a 120°/ (4s)	CuK α ; 40 kV; 30 mA	1,0°	1,0°	0,020
AMOSTRA 3 – Passo a passo				
3° a 120°/ (8s)	CuK α ; 40 kV; 30 mA	1,0°	1,0°	0,020

3.2.3 Fluorescência de Raios X (FRX)

Para as análises de FRX, as amostras reduzidas a pó e tamisadas em peneira de 53 μm , em seguida, dispostas no porta-amostra, este é fechado com um filme Mylar e colocados no aparelho SHIMADZU – EDX 700; Energy dispersive X-ray spectrometer.

3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram separadas em dois porta-amostras, um contendo AMOSTRA 1 (na forma de pó) e AMOSTRA 2 (na forma de pó e torrão) e outro com a AMOSTRA 3 (na forma de torrão).

As amostras em forma de pó foram tamisadas em peneira de 53 μm e misturadas com álcool etílico antes de dispostas no porta-amostra. O álcool etílico é extremamente volátil, e tem sua utilidade na fixação do pó no porta-

amostra. Porém, o torrão foi fixada no porta-amostra com auxílio de uma fita de grafite carbono (NISSHINEM) dupla face, que no caso também serve como uma fita condutora de elétrons, formando fio terra.

Em seguida, o porta-amostra foi submetido à técnica de metalização (deposição de metais condutores), na câmara metalizadora SHIMADZU IC – 50 ÍON COATER, onde as amostras foram cobertas por ouro. Essas permaneceram na câmara metalizadora em média por 6 minutos, à pressão de 18 Pa e corrente 3,5 mA. A cobertura de ouro foi feita por plasma (gás ionizável) deixando a superfície da amostra com uma espessura de aproximadamente 50 nm.

Após preparadas, as amostras submetidas à técnica do MEV e de microanálises tiveram os dados coletados no microscópio eletrônico de varredura SHIMADZU – SSX 550 no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura/DEMA/UEPG, cujo operador responsável foi o Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto.

3.2.5 Ajuste de Fase para as amostras

Utilizou-se o método de Rietveld (MR) para o ajuste de fases presentes nas amostras, este foi descrito no capítulo 2. Os arquivos de entrada e mais algumas informações relevantes estão no Apêndice 1.

Estabeleceu-se também uma rotina básica para o ajuste das fases, disponível na tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Rotina de Refinamento Básica para as AMOSTRAS 1, 2 e 3

(continua)

ROTINA/PASSOS	FIXAR	REFINAR
1º	---	Fator de escala
2º	---	Fator de escala; 1º termo da radiação de fundo
3º	---	Fator de escala; 1º e 2º termos da radiação de fundo
4º	---	Fator de escala; 1º; 2º e 3º termos da radiação de fundo
5º	---	Fator de escala; 1º, 2º, 3º e 4º termos da radiação de fundo
6º	---	Fator de escala; 1º, 2º, 3º, 4º e 5º termos da radiação de fundo
7º	1º, 2º, 3º, 4º e 5º termos da radiação de fundo	Fator de escala; parâmetros de cela (a, b, c)
8º	Fator de escala	Parâmetros de cela (a, b, c)
9º	Parâmetros de cela (a, b, c)	Zero
10º	Zero	Disp
11º	Disp	Parâmetros de cela (a, b, c); fator de escala; 1º e 2º termos da radiação de fundo
12º	1º, 2º, 3º, 4º e 5º termos da radiação de fundo	B ₀
13º	B ₀	Fator de escala
14º	Fator de escala	B do (Si); B do (O)
15º	B do (Si); B do (O)	W
16º	---	U; V; W
17º	U; V; W	NA; NB
18º	---	Zero; disp; fator de escala; B ₀ ; U; V; W; parâmetros de cela (a, b, c); NA; NB

Tabela 3.3 – Rotina de Refinamento Básica para as AMOSTRAS 1, 2 e 3

(conclusão)

19º	Zero; disp; fator de escala; B_0 ; parâmetros de cela (a, b, c); NA; NB	U; V; W
20º	U; V; W	1º, 2º, 3º, 4º e 5º termos da radiação de fundo
21º	---	1º, 2º, 3º, 4º e 5º termos da radiação de fundo; NA; NB
22º	---	1º, 2º, 3º, 4º e 5º termos da radiação de fundo; U; V; W; NA; NB
23º	---	1º, 2º, 3º, 4º e 5º termos da radiação de fundo; fator de escala; B_0 ; parâmetros de cela (a, b, c); NA; NB
24º	1º, 2º, 3º, 4º e 5º termos da radiação de fundo; B_0 ; parâmetros de cela (a, b, c); NA; NB	Fator de escala

CAPITULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os dados coletados por DRX, tanto varredura contínua quanto passo a passo, possibilitaram a identificação de fases (minerais) e o refinamento usando o MR, porém, as análises feitas por FRX forneceram a porcentagem de elementos da amostras, dados que juntamente as microanálises e mapeamento feitos por meio do MEV confirmaram a presença das fases.

4.1 DRX – IDENTIFICAÇÃO DE FASES

As identificações das fases foram feitas a partir da coleta de dados por DRX no modo de varredura contínua (difratogramas) com auxílio de bancos de dados tais como o ICDD e ICSD.

Antes de qualquer busca nos banco ICDD e ICSD, fez-se uma análise criteriosa de possíveis fases com o programa de identificação do próprio aparelho. De todos os cartões ou fichas analisadas verificou-se as fases próximas ao Quartzo, Xenotima e Torita.

As figuras 4.1, 4.2 e 4.3, trazem respectivamente os difratogramas para AMOSTRA 1, AMOSTRA 2, AMOSTRA 3 em varredura contínua. Cada pico

mostrado nos difratogramas corresponde a um plano de reflexão das fases minerais identificadas. Como objetivo principal do trabalho era encontrar a presença de minerais específicos, investigou-se inicialmente as fases predominantes como sendo Quartzo e/ou Criolita (WEBER, 2007), na AMOSTRA 1, Xenotima na AMOSTRA 2 e Torita na AMOSTRA 3.

4.1.1 Identificação de fase da AMOSTRA 1

No início do trabalho existia a dúvida da AMOSTRA 1 apresentar a fase Criolita e/ou Quartzo (WEBER, 2007; SANTOS, 2002), porém esta questão foi esclarecida de acordo com o difratograma apresentado na figura 4.1 e os dados das posições dos picos de difração e distâncias interplanares (três mais intensos, os demais foram omitidos) apresentados para a Criolita e o Quartzo na tabela 4.1, pode-se observar que a maioria dos picos de difração são os apresentados nos cartões de indexação do Quartzo, conforme os picos de difração e respectivos hkl indicados na figura 4.1.

Tabela 4.1 – Comparação das posições dos picos de difração e distâncias interplanares dos minerais Criolita e Quartzo.

CRIOLITA (cartão ou ficha nº 1082)		QUARTZO (cartão ou ficha nº 3895)	
2θ	d (Å)	2θ	d (Å)
46,70	1,943	26,64	3,343
32,53	2,750	20,86	4,255
22,86	3,886	50,14	1,818

Alguns picos, não identificados na figura 4.1, podem ser devido a presença de mica, visto que em torno de $2\theta = 8,90^\circ$ e $d = 9,89 \text{ Å}$ (CRYSTALLOGRAPHIC DATABASE FOR MINERAL, 2007) há uma reflexão que é a mais intensa e característica destes minerais.

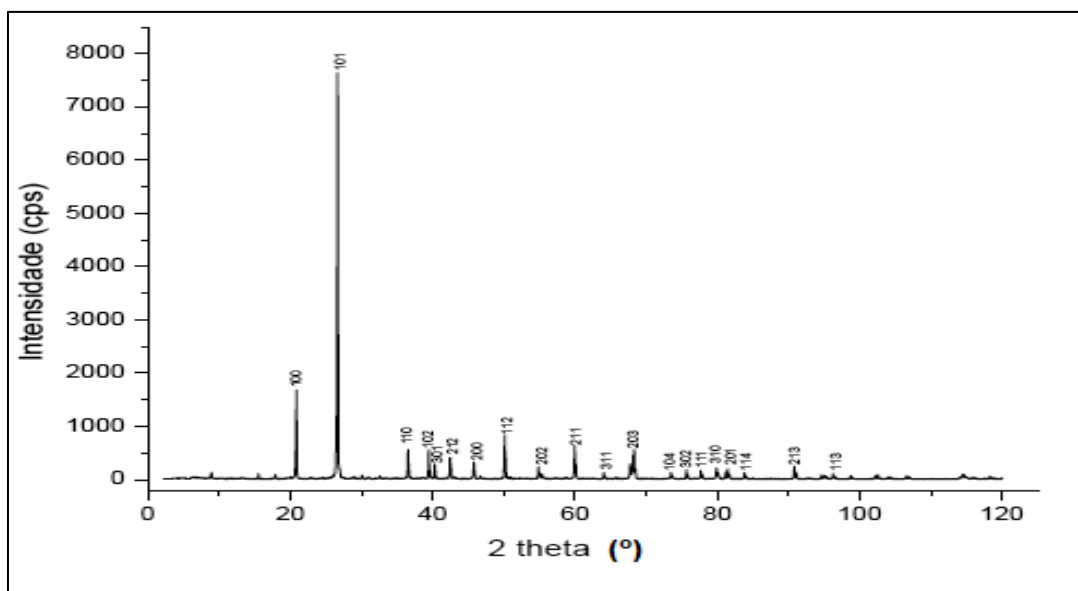


Figura 4.1 – Difratoograma da AMOSTRA 1 (varredura contínua)

4.1.2 Identificação de fase da AMOSTRA 2

A análise feita para AMOSTRA 2 indica a Xenotima como fase predominante, a maioria dos picos de difração são os apresentados nos cartões de indexação do Xenotima, conforme os picos de difração e respectivos hkl indicados na figura 4.2.

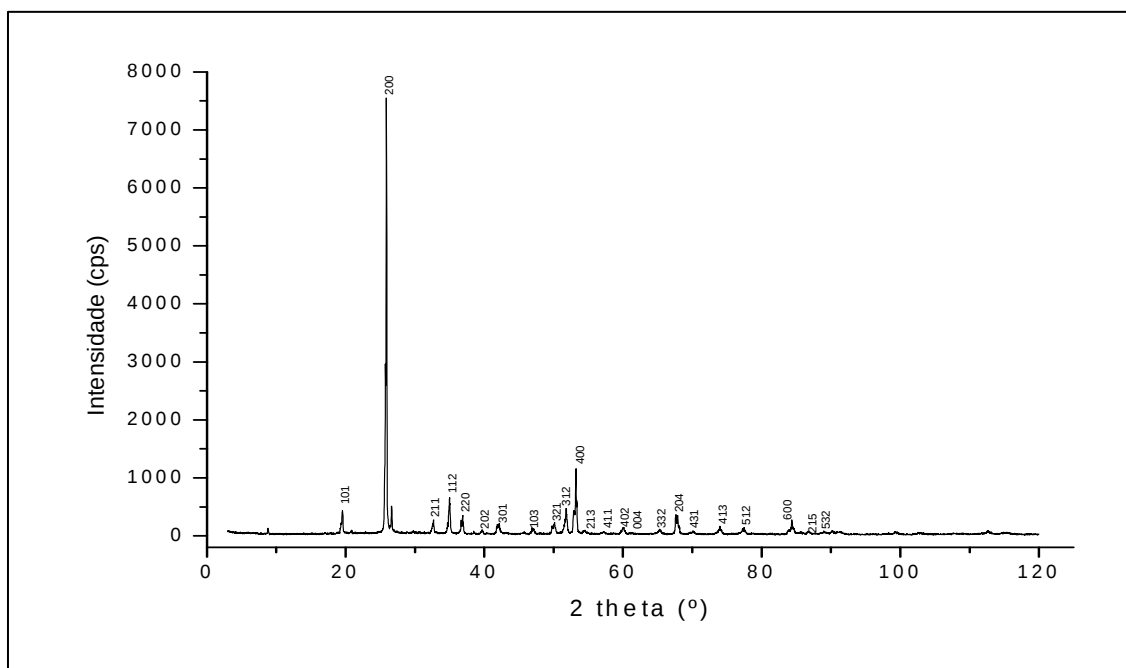
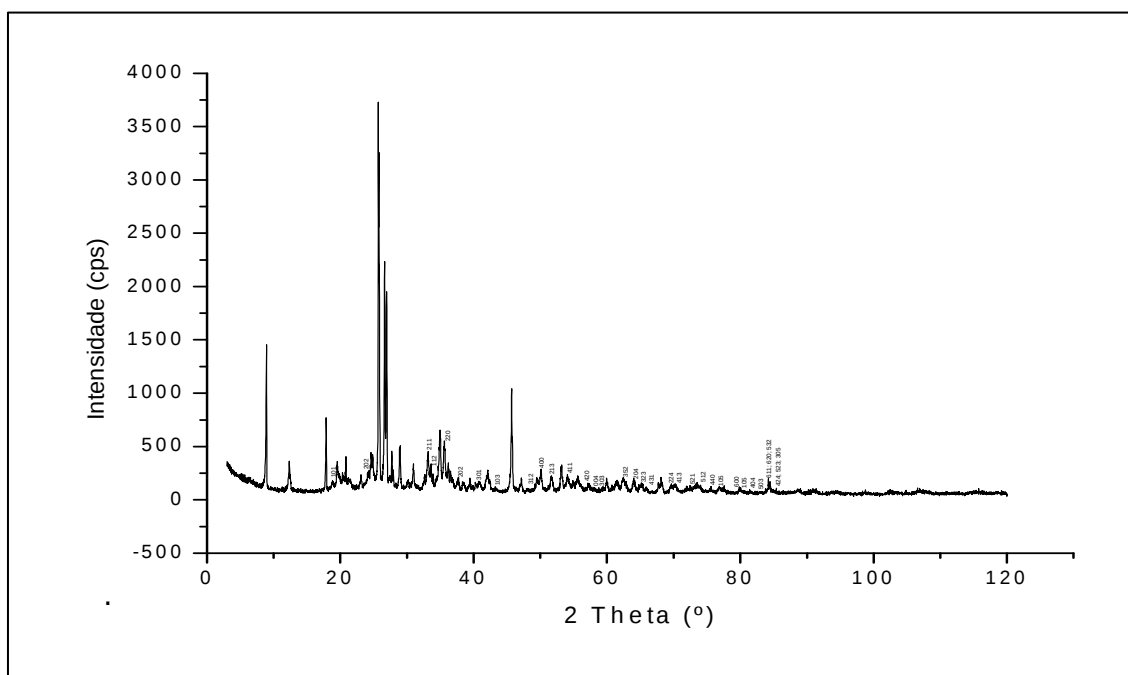


Figura 4.2 – Difratoograma da AMOSTRA 2 (varredura contínua)

Porém, outras reflexões aparecem no difratograma da figura 4.2, sendo que uma possibilidade é a existência de Quartzo, pois há uma reflexão em $2\theta = 26,64^\circ$, $d = 3,343 \text{ \AA}$ que é a mais intensa para esse, e há uma reflexão em torno de $2\theta = 8,90^\circ$ e $d = 9,89 \text{ \AA}$ sendo a mais intensa para as micas (CRYSTALLOGRAPHIC DATABASE FOR MINERAL, 2007).

4.1.3 Identificação de fase da AMOSTRA 3

Na identificação de fase feita para AMOSTRA 3, observa-se na figura 4.3, conforme os picos de difração e respectivos hkl indicados, que a fase Torita está presente e praticamente todos os picos de difração referentes a esta fase foram identificados. Porém, é evidente o fato de que esta fase não é a predominante.



mica, com reflexões em: $2\theta = 8,90^\circ$, $d = 9,89 \text{ \AA}$; $2\theta = 12,90^\circ$, $d = 9,89 \text{ \AA}$; $2\theta = 17,90^\circ$, $d = 9,89 \text{ \AA}$, as três mais intensa para as micas (CRYSTALLOGRAPHIC DATABASE FOR MINERAL, 2007).

4.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X – ENERGIA DISPERSIVA

Neste tópico vale a pena lembrar que para ocorrência da fluorescência, a amostra deve conter átomos com energia crítica de ionização menor que a energia do Raios X característico a ser absorvido pela amostra. No caso, a medida da intensidade dos Raios X emitidos por este segundo elemento inclui a intensidade dos Raios X gerados diretamente e a intensidade adicional daqueles gerados pelo efeito da fluorescência. A identificação dos picos é então realizada tendo como referencial as tabelas de linhas de emissão dos elementos.

4.2.1 Elementos constituintes na AMOSTRA 1

Na AMOSTRA 1 é perceptível a presença do elemento Si, como predominante, de acordo com os valores obtidos pela análise por FRX pôde-se confirmar sua presença a partir da quantificação de elementos mostrada na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Quantificação dos elementos químicos observados na AMOSTRA 1

Elementos Químicos observados na AMOSTRA 1	Quantificação (%)
Si	82,935
Al	4,431
S	3,639
K	3,636
Fe	1,782
Zn	0,589
Y	0,051
Sn	0,049
Th	0,043

A grande porcentagem de Si apresentada reforça a presença da fase Quartzo, onde o Si é o elemento predominante, o O não é detectado pela FRX porque esta técnica detecta elementos com número atômico maior que 8. Porém, esta existência será vista a seguir quando for analisado os dados coletados pela microanálise feita por MEV. Com essas informações confirmamos realmente a presença de fase Quartzo na AMOSTRA 1. E reforçando a ausência de Criolita, Na_3AlF_6 , pois o F não aparecem nestes resultados.

4.2.2 Elementos constituintes na AMOSTRA 2

A tabela 4.3 apresenta resultados da FRX para a AMOSTRA 2, observa-se a considerável presença dos elementos Y e P, elementos constituintes da Xenotima, YPO_4 , então a presença de Xenotima também é confirmada reforçando as análises feitas na identificação de fases. Pode-se observar também uma grande concentração de Si na amostra, o que levanta maiores possibilidades ainda da existência da fase Quartzo associada a esta amostra. A presença de oxigênio também pode ser confirmada na microanálise feita por MEV, nos resultados apresentados na sequência.

Além disso, verifica-se também a presença significativa de outros elementos, indicando que a AMOSTRA 2 não apresenta só a fase Xenotima e a possível Quartzo.

Tabela 4.3 – Quantificação dos elementos químicos observados na AMOSTRA 2

Elementos Químicos observados na AMOSTRA 2	Quantificação (%)
Y	38,911
P	15,247
Si	14,203
Fe	4,251
Co	4,017
S	2,639
Ca	0,773
Th	0,680
K	0,646
Sr	0,150

4.2.3 – Elementos constituintes na AMOSTRA 3

Na AMOSTRA 3 foi observado a presença de Th e Si indicando presença de Torita, ThSiO_4 , porém a quantidade principalmente de Th não foi a de maior porcentagem, logo, a Torita não se apresenta como a fase majoritária, as demais fases devem ser minerais que contém basicamente os elementos mostrados na tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Quantificação dos elementos químicos observados na AMOSTRA 3

Elementos Químicos observados na AMOSTRA 3	Quantificação (%)
Fe	31,560
Si	30,496
Al	13,554
K	8,629
Y	4,673
Rb	2,181
Zn	1,672
Th	1,661
S	0,985
P	0,677
Sn	0,128

4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As imagens feitas por MEV forneceram informações relevantes sobre a morfologia (aspectos de superfície) e homogeneidade do material.

4.3.1 Aspectos de superfície e composição da AMOSTRA 1

Na figura 4.4 verifica-se uma imagem obtida com ES em (a) e é possível visualizar uma uniformidade superficial, e na figura 4.4 (b), onde foi usado os elétrons ERE é observada a diferença de composição na mesma amostra, fato que não se conseguia observando somente com elétrons secundários.

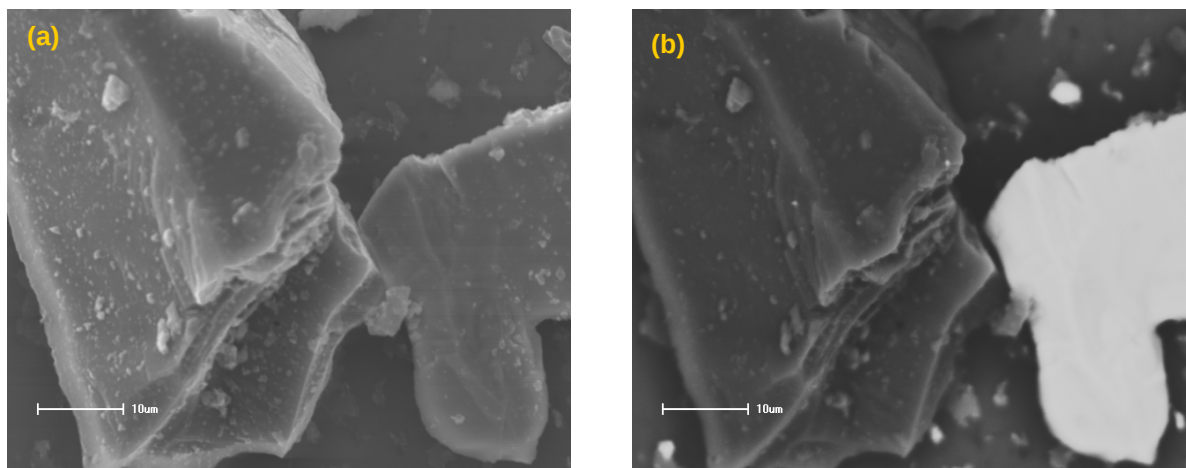


Figura 4.4 - Microscopia Eletrônica - ES (a) e ERE (b), referentes a AMOSTRA 1

Na tabela 4.5 são apresentados os dados de microanálise por energia dispersiva para a AMOSTRA 1 e na figura 4.5 os principais picos relativos ao elementos identificados por meio dessa.

Tabela 4.5 – Dados de microanálise referentes a AMOSTRA 1

Elementos	Energia (keV) - Intensidade (cps/nA)
O	(0,51 – 0,79)
Al	(1,49 - 1,635); (1,55 - 0,021)
Si	(1,74 – 1,210); (1,84 – 0,021)
Sn	(3,04 - 0,912); (3,44 - 31,138); (3,67 - 13,904); (3,88 - 3,113); (4,13 - 0,984); (4,38 - 0,399)

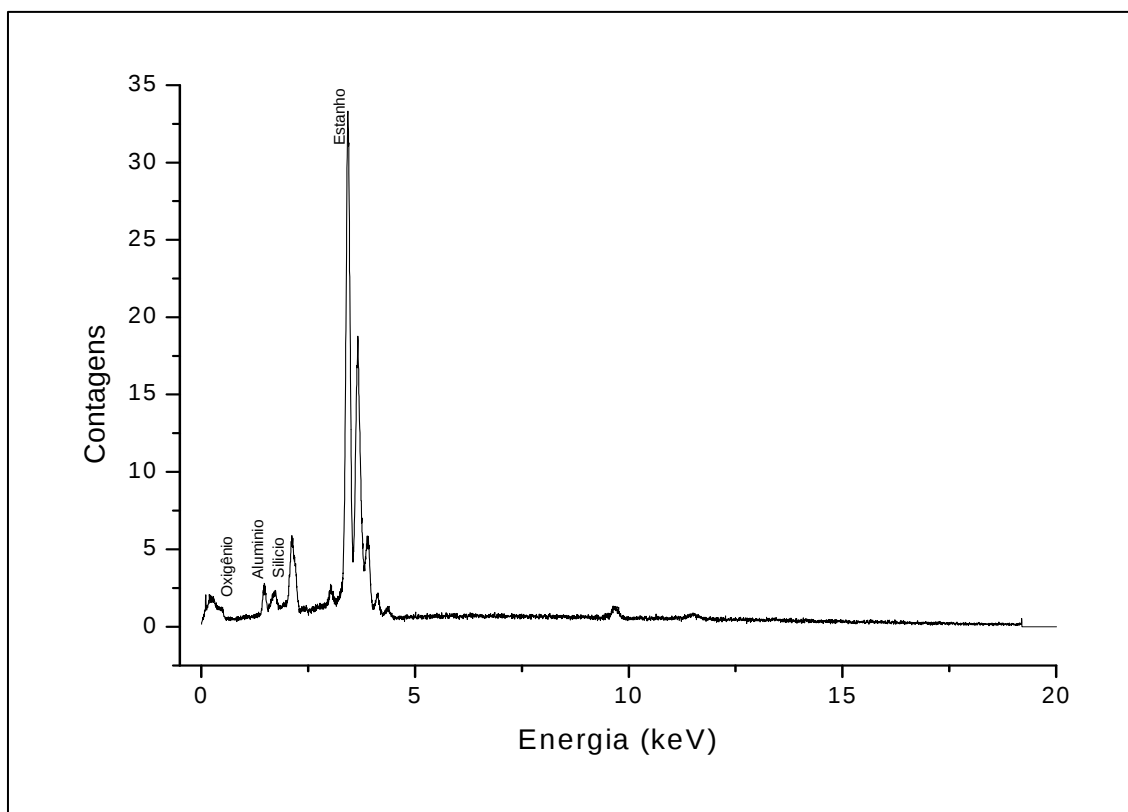


Figura 4.5 – Gráfico referente a microanálise da AMOSTRA 1

No gráfico de microanálise apresentado na figura 4.5 aparecem picos que correspondem às posições indicadas na tabela 4.4, os picos não identificados no gráfico correspondem ao condutor (ouro) que recobriu as amostras para as análises.

A figura 4.6 apresenta a localização das regiões de concentração dos elementos revelados pela microanálises e a diferenciação de composição pela amostra. Em (a) existe uma concentração de Sn, em (b) a evidência de Al é muito grande, porém não é da amostra e sim da borda do porta-amostra, em (c) verifica-se a grande concentração de Si e em (d) a presença de O. Todos os dados da microanálise em conjunto com o mapeamento confirmam os picos encontrados na identificação de fases para o Quartzo e as medidas feitas na FRX para o Si e Sn.

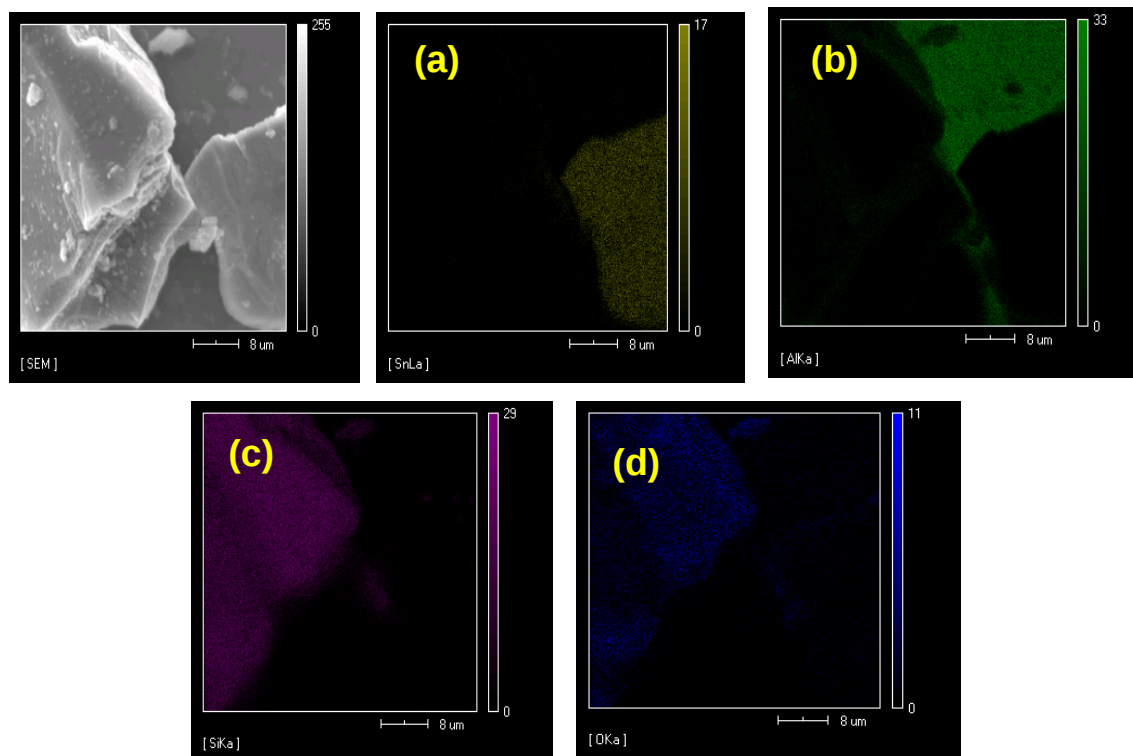


Figura 4.6 – Mapeamento da AMOSTRA 1 em forma de pó.

4.3.2 Aspectos superficiais e composição da AMOSTRA 2

A seguir as figuras 4.7 e 4.8 mostram as imagens obtidas para a AMOSTRA 2.

Na figura 4.7 a amostra, em forma de torrão, em (a) tem-se uma imagem em ES dos aspectos de superficiais do material; em (b) observa-se uma imagem feita em ERE, nesta parte da figura pode-se observar a diferença de composição no próprio torrão, onde existem partes mais claras em relação ao todo da amostra observada.

Na figura 4.8 a amostra, em forma de pó, assim como na figura anterior, também apresenta análises feitas com ES e ERE para visualização da morfologia da superfície e da diferença de composição. Em uma comparação básica, a figura 4.8 apresenta uma maior nitidez em relação à figura 4.7, e em

ambas é mostrado a existência de uma diferença na composição, essa diferença é reforçada com a microanálise e posterior mapeamento da amostra. No entanto, é possível afirmar que há a presença de pelo menos duas fases distintas na amostra, Comparando em termos de diferença de composição, os grãos (lateral superior direita) que aparecem na AMOSTRA 2, principalmente na figura 4.8 (b) tem características muito próximas das apresentadas pela AMOSTRA 1 referente ao Quartzo.

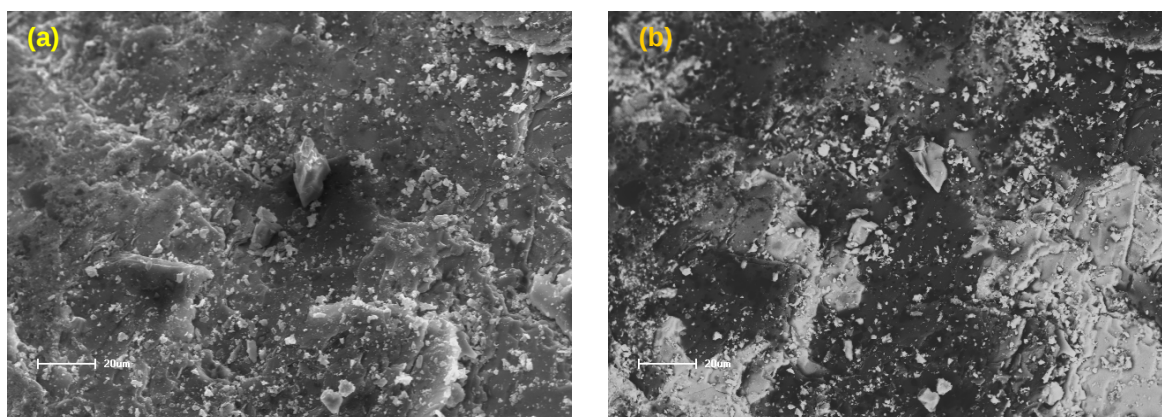


Figura 4.7 Microscopia Eletrônica da AMOSTRA 2 em forma de torrão - em (a) imagem feita com ES e em (b) imagem feita com ERE.

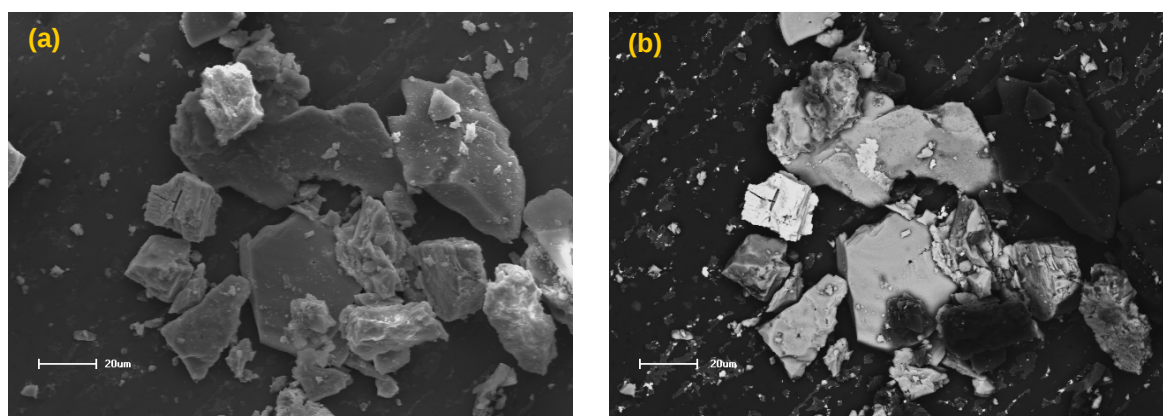


Figura 4.8 Microscopia Eletrônica da AMOSTRA 2 em forma de pó - em (a) imagem feita com ES e em (b) imagem feita com ERE.

A microanálise feita para a AMOSTRA 2 fornece resultados muito próximos tanto para forma de torrão quanto para pó, a diferença está em alguns elementos. Esses resultados são apresentados na tabela 4.6,

AMOSTRA 2 em forma de pó, e na tabela 4.7, AMOSTRA 2 em forma de torrão.

Tabela 4.6 – Dados de microanálise referentes a AMOSTRA 2 em forma de pó

Elementos	Energia (keV) - Intensidade (cps/nA)
O	(0,52 - 5,699)
Fe	(0,61 - 0,410); (0,69 - 0,911); (0,71 - 0,205)
Na	(1,03 - 0,817)
Al	(1,49 - 19,792); (1,55 - 0,257)
Y	(1,69 - 0,238); (1,92 - 3,000); (2,00 - 1,203)
Si	(1,74 - 20,660); (1,84 - 0,351)
P	(2,01 - 5,294); (2,13 - 0,328)
Er	(6,15 - 0,018); (6,94 - 0,408); (7,81 - 0,144); (8,19 - 0,069); (9,09 - 0,020)
Yb	(6,49 - 0,408); (7,35 - 0,664); (8,40 - 0,229); (8,76 - 0,093); (9,71 - 0,516); (10,15 - 0,018)

Tabela 4.7 – Dados de microanálise referentes a AMOSTRA 2 em forma de torrão

Elementos	Energia (keV) - Intensidade (cps/nA)
O	(0,51 - 4,203)
Fe	(0,70 - 0,748)
Na	(1,02 - 0,323)
Sn	(3,04 - 0,013); (3,46 - 0,792); (3,65 - 0,354); (3,90 - 0,093); (4,13 - 0,030); (4,38 - 0,013)
K	(3,29 - 1,249); (3,65 - 0,140)
Si	(1,73 - 11,411); (1,84 - 0,194)
P	(2,00 - 5,005); (2,13 - 4,010)
Fe	(6,38 - 4,213); (7,00 - 0,611)
Yb	(1,18 - 0,142); (1,51 - 2,887); (1,56 - 1,299); (1,77 - 0,055); (7,42 - 0,495); (8,40 - 0,170); (8,76 - 0,069)

Os gráficos de microanálise são apresentados nas figuras 4.9 e 4.10, AMOSTRA 2 em forma de torrão e de pó, respectivamente, os picos

correspondem às posições mostradas nas tabelas 4.6 e 4.7 , os picos não identificados correspondem ao condutor que a recobriu as amostras para as análises.

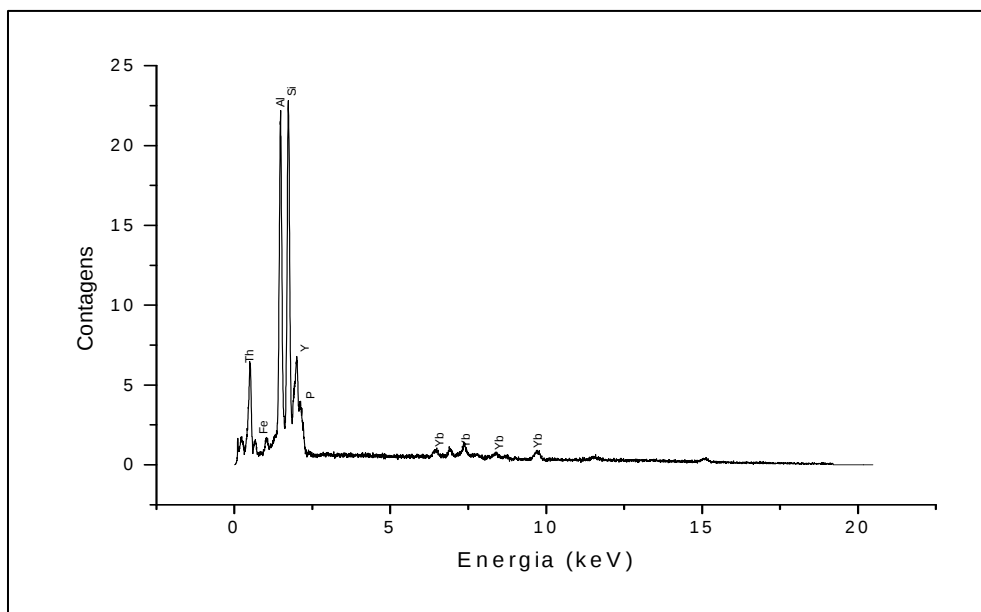


Figura 4.9 – Gráfico referente a microanálise da AMOSTRA 2

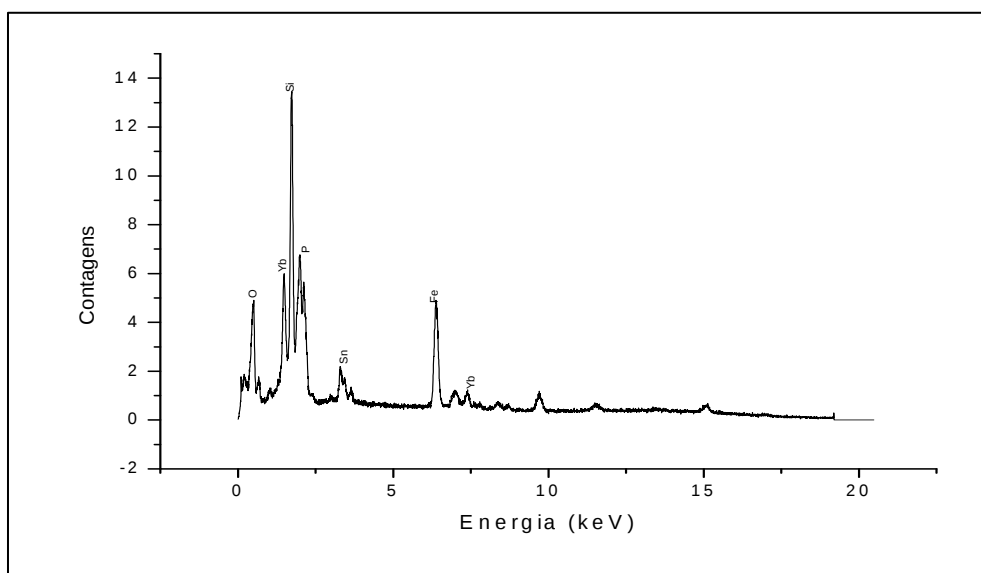


Figura 4.10 – Gráfico referente a microanálise da AMOSTRA 3

A microanálise realizada e o auxílio do mapeamento para a localização das regiões de concentração de elementos para o Torrão, apresentado na figura 4.11, mostraram com nitidez, que a amostra (figura 4.7) realmente resulta em uma composição diferenciada.

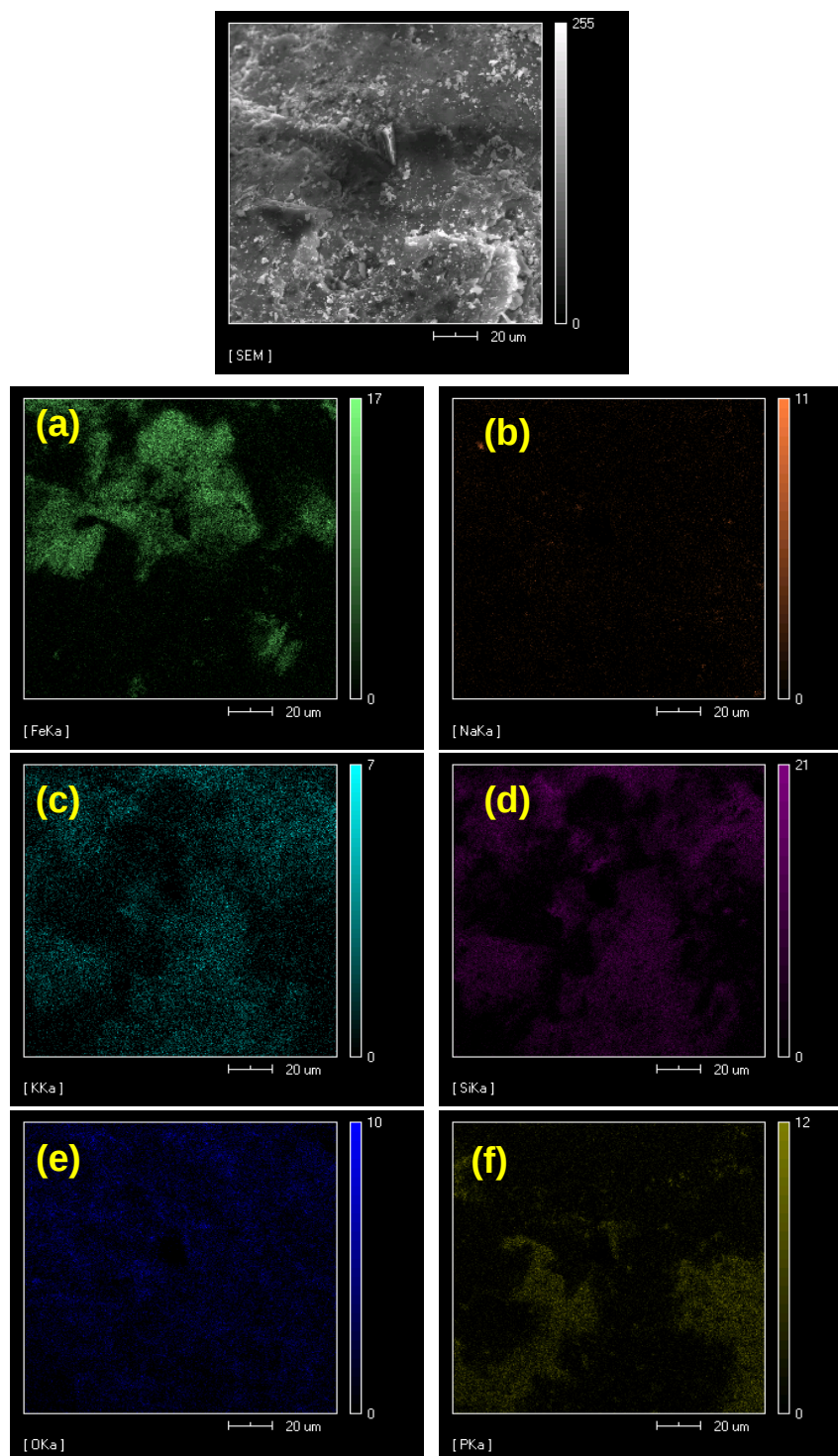


Figura 4.11 – Mapeamento da AMOSTRA 2 em forma de torrão
(continua)

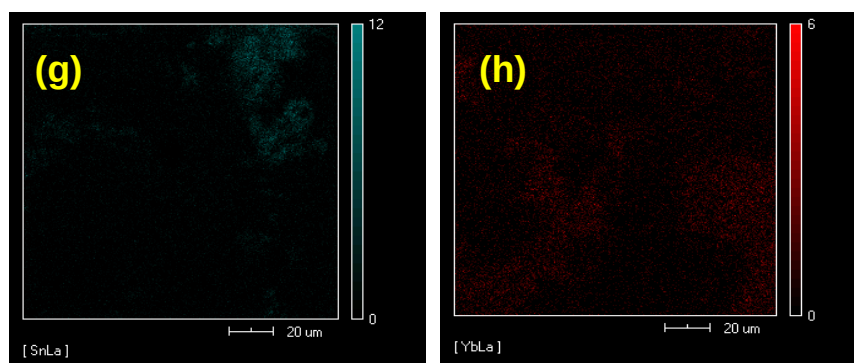


Figura 4.11 – Mapeamento da AMOSTRA 2 em forma de torrão
(conclusão)

Na figura 4.11, tem-se o registro localizado das regiões de concentração da presença de: (a) uma quantidade de Fe aparecendo exatamente nos espaços onde não existe P; (b) uma pequena mancha de Na como um ponto intenso na lateral superior do mapeamento, (c) grande quantidade de K, o que caracteriza a possibilidade da presença de um feldspato, (d) grande quantidade de Si, reforçando os locais onde existe uma grande quantidade de K, apresentado em (c) e também lacunas em (f) com a presença de P; (e) distribuição uniforme de O por toda a amostra; (g) um registro Sn bem concentrado na lateral superior direita; (h) um registro não muito intenso, mas bem distribuído do elemento Yb.

A figura 4.12 apresenta o mapeamento da AMOSTRA 2 em forma de pó, com a identificação local das regiões de concentração de elementos apresentados pela microanálise. Em (a) uma quantidade bem distribuída de Yb; (b) a quantidade mostrada é referente ao Al do porta-amostra; (c) refere-se ao elemento Er e como pode-se verificar aparece nas mesmas localidades do Yb e do Y; (d) pode-se observar duas manchas pequenas mais bem concentradas do elemento Fe; (e) mostra uma quantidade referente ao Si, na mesma posição que é observado O em (g); em (f) observa-se duas manchas de Na na lateral esquerda; (g) quantidade de O distribuída por toda a amostra, principalmente

nos locais onde a concentração dos elementos Y, Er , Yb e P que em sua união podem formar a Xenotima; (h) distribuição de P; (i) distribuição de Y.

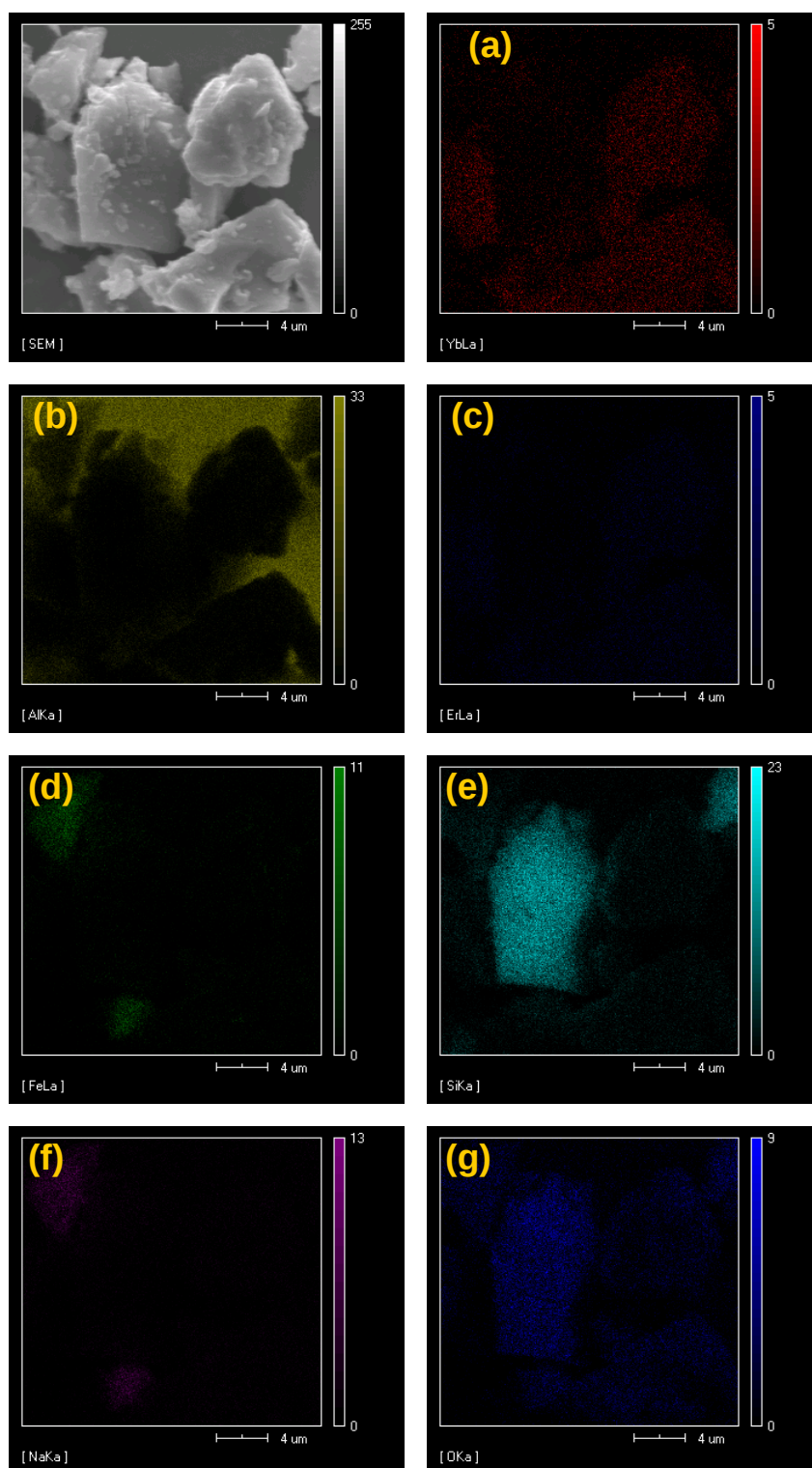


Figura 4.12 – Mapeamento da AMOSTRA 2 em forma de torrão
(continua)

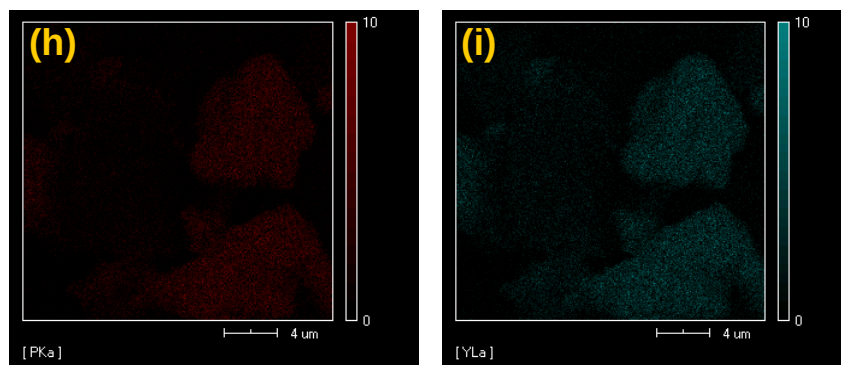


Figura 4.12 – Mapeamento da AMOSTRA 1 em forma de pó.
(conclusão)

4.3.3 Aspectos de superfície e composição da AMOSTRA 3

A figura 4.13 (a) mostra-se a varredura com elétrons secundários ES e em princípio não foi possível muita diferenciação no material, porém essa existe e é bastante evidenciada na figura 4.13 (b) onde observa-se a imagem em ERE apresentando uma maior nitidez, presume-se que esta nitidez seja a região onde a quantidade de Th é encontrada.

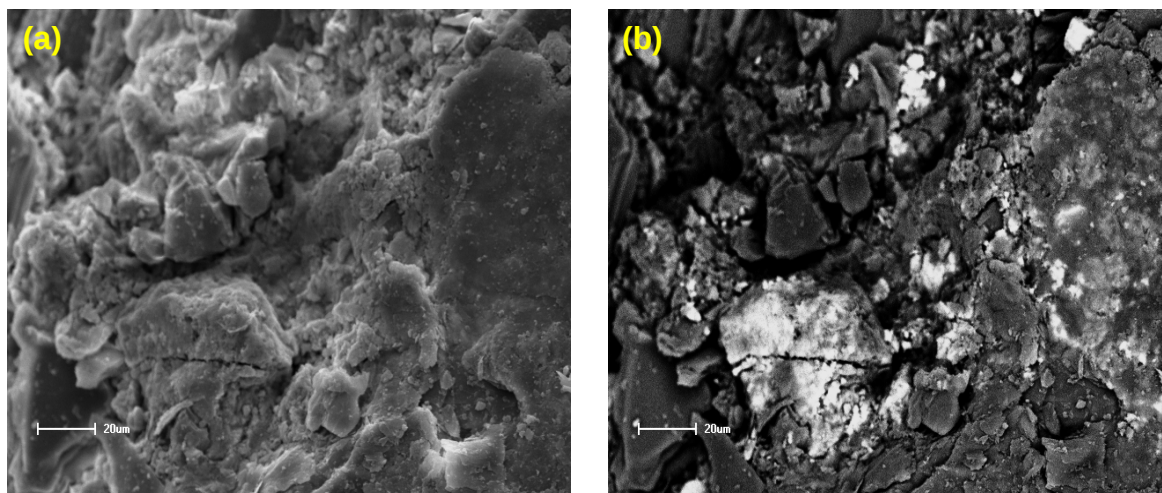


Figura 4.13 – Microscopia Eletrônica da AMOSTRA 3 – (a) ES e (b) ERE

Por meio da microanálise observa-se a presença dos elementos mostrados na tabela 4.7 e logo em sequência, o gráfico de microanálise da figura 4.14 apresenta os picos que correspondem às posições mostradas na

tabela 4.8 e os picos não identificados correspondem ao material fixante da amostra e ao condutor que a recobriru para as análises

Tabela 4.8 – Dados de microanálise referentes a AMOSTRA 3 em forma de torrão

Elementos	Energia (keV) - Intensidade (cps/nA)
O	(0,52 - 6,365)
Fe	(0,61 - 0,794); (0,71 - 1,763); (0,71 - 0,397); (6,40 - 17,632); (7,06 - 2,294)
Na	(1,03 - 0,307)
Al	(1,49 - 4,456); (1,55 - 0,058)
Si	(1,74 - 15,954); (1,84 - 0,271)
Th	(2,37 - 0,156); (3,02 - 3,362); (3,15 - 1,970); (3,37 - 0,190); (4,13 - 0,052)
K	(3,58 - 0,224)

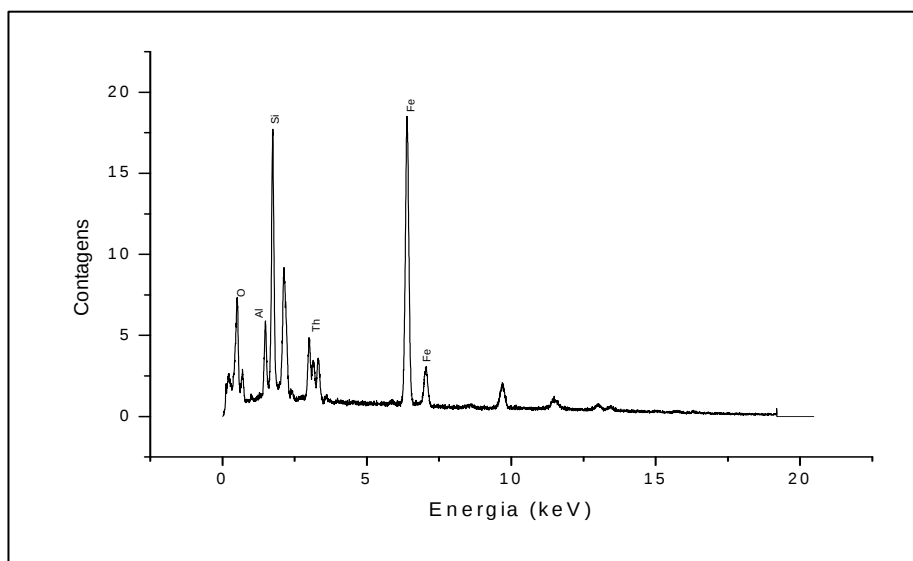


Figura 4.14 – Gráfico de microanálise referente a AMOSTRA 3.

Na figura 4.15 tem-se o mapeamento da AMOSTRA 3 em forma de torrão. Esse evidenciou as regiões onde há concentrações significativas de Si, O e mesmo do Th na figura 4.15 (g), (c) e (d) respectivamente, além do registro de alumínio (a), potássio (b), ferro (e) e sódio (f).

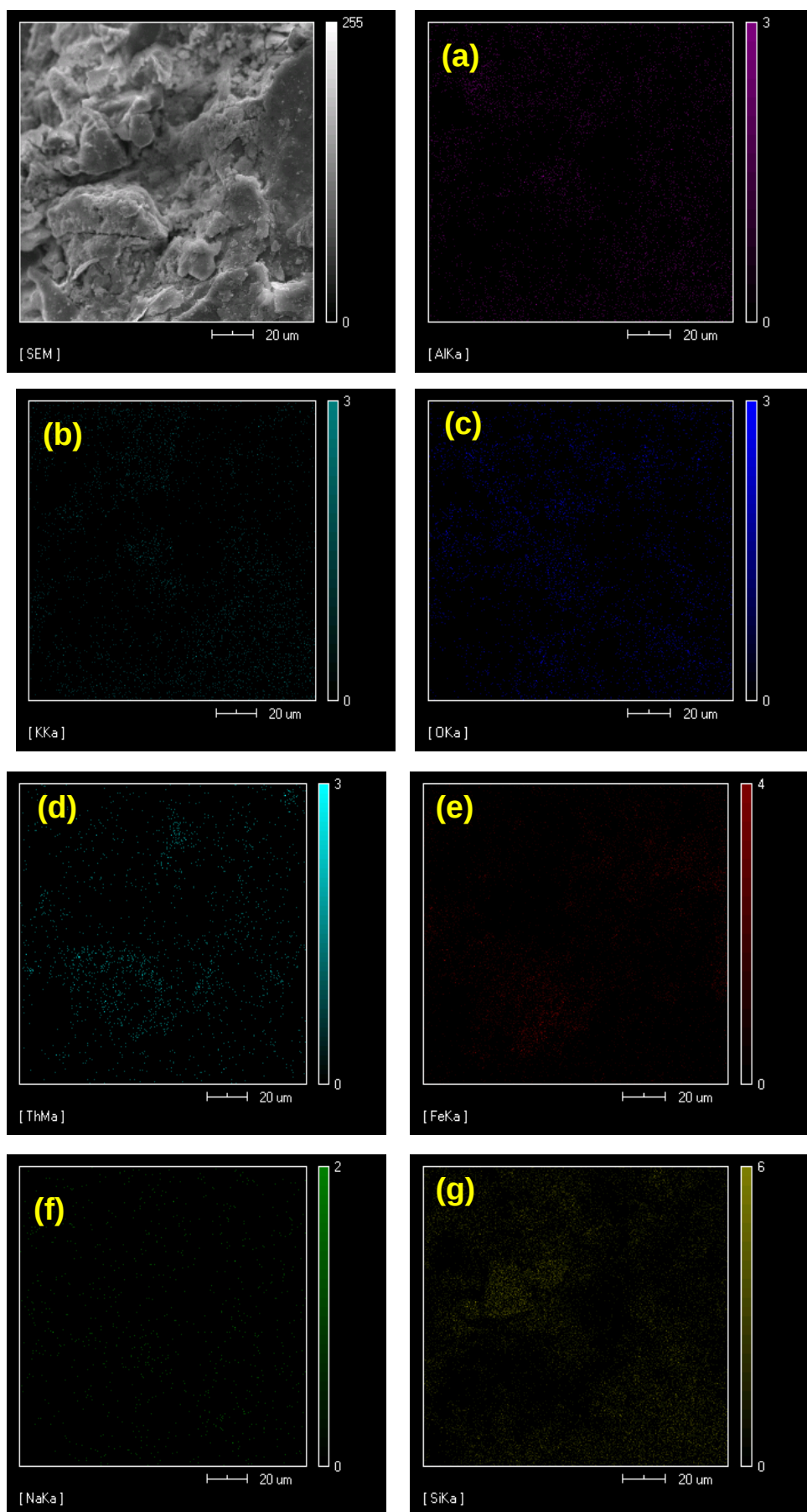


Figura 4.15 – Mapeamento da AMOSTRA 3.

4.4 AJUSTE DAS FASES PRESENTES NAS AMOSTRAS

A rotina de refinamento seguida foi basicamente a mesma para todas as amostras, salvo que em alguns passos foram incluídas algumas outras fases e excluídas algumas regiões do difratograma. E, além disso, contou-se com auxílio de documentos como Guia do Usuário do DBWS-9807a (YOUNG, 2000), dissertações (BRINATTI, 1993; GONÇALVES, 2008) e teses (BRINATTI, 2001; ANDRADE, 2003).

4.4.1 Ajuste de fases para a AMOSTRA 1

É importante ressaltar que foram seguidos dois caminhos para o refinamento da AMOSTRA 1, no primeiro, ajustou-se a amostra considerando todos os picos do difratograma, ou seja, todas as regiões. No segundo, excluiu-se algumas destas regiões as quais não pertenciam ao Quartzo, porém, a rotina básica foi a apresentada na tabela 3.3.

Os resultados obtidos ao término dos ajustes foram de valores próximos para ambos, tanto considerando todas as regiões quanto excluindo algumas, os dados do ajuste são apresentados na tabela 4.9, e as regiões excluídas podem ser observadas no Apêndice 2.

Tabela 4.9 – Resultados encontrados pelo MR para AMOSTRA 1

INDICES GERAIS		
AMOSTRA 1	R _p %	22,09
	R _{wp} %	28,54
	R _{exp} %	15,26
	S	1,87
	Radiação de fundo	Polinômio de 5 ^a ordem

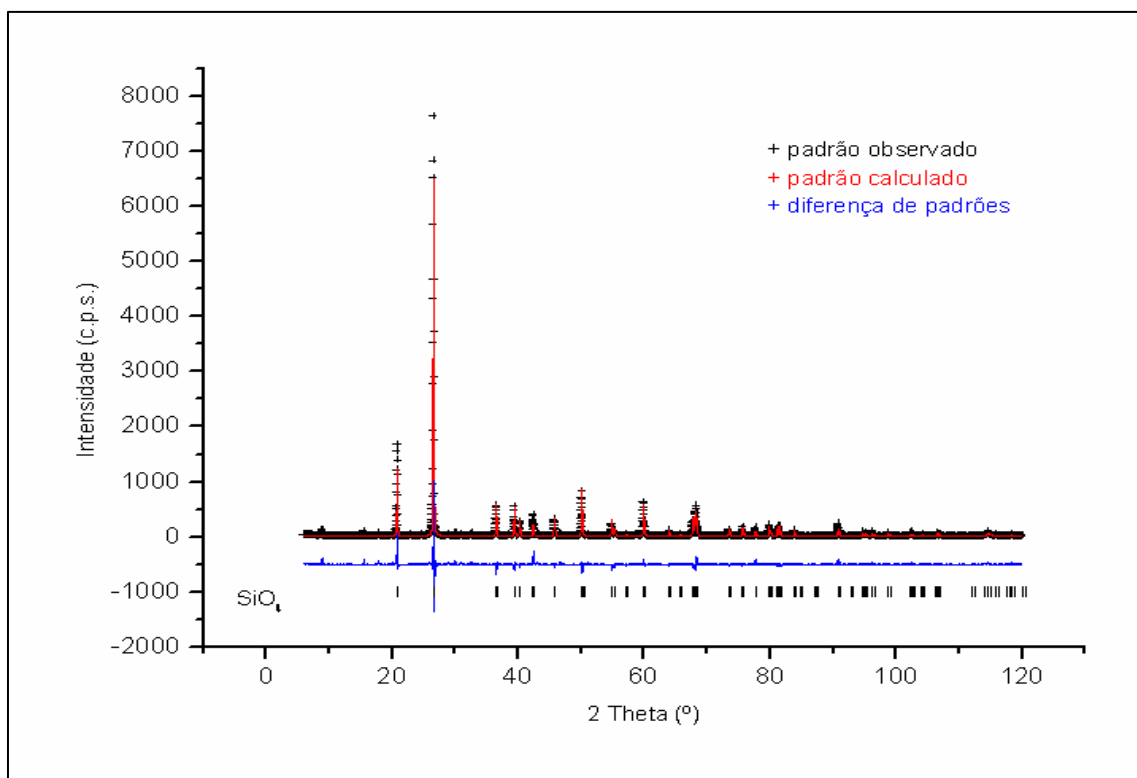


Figura 4.16 – Ajuste da AMOSTRA 1

4.4.2 Ajuste de fases para AMOSTRA 2

Para a AMOSTRA 2, inicialmente realizada apenas com uma fase a Xenotima, e após os ajustes do fator de escala e dos parâmetros de cela, acrescentou-se a fase Quartzo, presença justificada com os três picos mais intensos desta fase conforme tabelas 2.2 e 4.1, pelos elementos encontrados nas análises da FRX e do MEV. Juntamente com a fase Quartzo ainda existem uma ou mais fases não identificadas.

O fato da AMOSTRA 2 não apresentar uma melhora significativa nos parâmetros de refinamento quando anexada a fase Quartzo justifica-se existir em pequena quantidade. Pode-se observar isso na quantidade de elementos presentes nos resultados de FRX e também na porção pó analisada pelo MEV.

A tabela 4.10 mostra os resultados obtidos no ajuste das fases para a AMOSTRA 2 contendo a fase Xenotima e a fase Quartzo.

Tabela 4.10 - Resultados encontrados para AMOSTRA 2

INDICES GERAIS		
AMOSTRA 2	R_p %	44,89
	R_{wp} %	53,31
	R_{exp} %	24,25
	S	2,20
	Radiação de fundo	Polinômio de 4ª ordem

Na figura 4.17 mostra-se o gráfico de ajuste para a AMOSTRA 2, em azul encontramos a diferença entre o padrão observado (preto) e o calculado (vermelho).

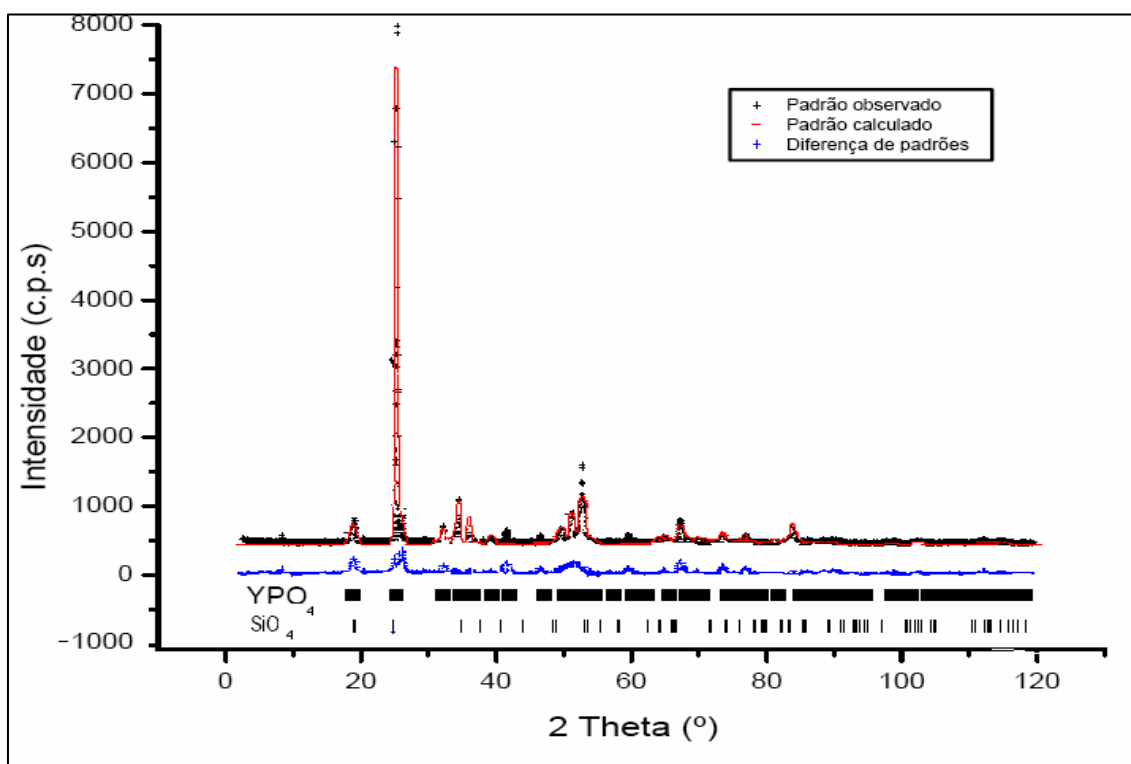


Figura 4.17 – Ajuste da AMOSTRA 2.

4.4.3 Ajuste de fases para a AMOSTRA 3

Na AMOSTRA 3 não existem dúvidas com relação a presença da fase Torita, pelos cartões de identificação. Além da fase Torita acrescentou-se a

fase Quartzo, pois nas demais técnicas os resultados apontam para a presença da fase, porém os valores para o ajuste só vieram a piorar.

Na tabela 4.11 apresenta-se os valores para o ajuste da AMOSTRA 3 somente com a fase Torita. Nota-se que existe um valor considerável para “S”, porém, este valor é contraditório comparado ao resultado do gráfico do ajuste, mostrado na figura 4.8.

Tabela 4.11 - Resultados encontrados para AMOSTRA 3

INDICES GERAIS		
AMOSTRA 3	R _p %	38,16
	R _{wp} %	25,94
	R _{exp} %	47,13
	S	1,82
	Radiação de fundo	Polinômio de 4 ^a ordem

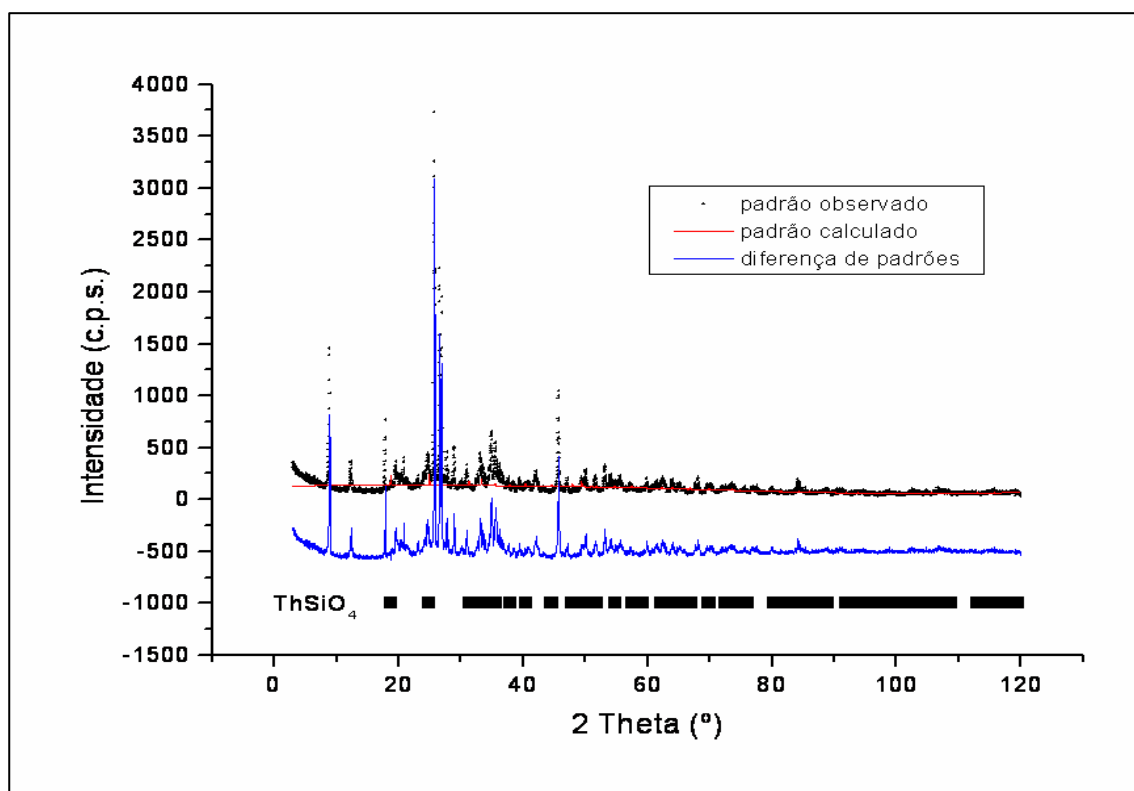


Figura 4.18 – Ajuste da AMOSTRA 3.

4.4.4 Considerações sobre o refinamento das AMOSTRA 1, 2 e 3

Observa-se nas três amostras logo no início dos difratogramas a presença de três picos, o primeiro em torno de $2\theta = 8,89^\circ$; o segundo $2\theta = 15,50^\circ$ e o terceiro $2\theta = 17,85^\circ$. Verificando alguns bancos de dados, já citados anteriormente, para estas regiões há uma série de micas, e de todas as encontradas a que mais se adéqua dentro do refinamento é a Flogopita, esta fase apresenta sistema monoclinico; grupo espacial: C 2/m; parâmetros de cela: $a = 5,292\text{\AA}$, $b = 9,164\text{\AA}$ e $c = 10,143\text{\AA}$, sendo $\beta = 100,070$ e $Z=2$. Em sua composição há grande parte dos elementos presentes nas amostras, porém todas as micas também apresentam valores muito próximos e os três primeiros picos na mesma região apresentada (CRYSTALLOGRAPHIC DATABASE FOR MINERAL, 2007).

Analizou-se também a possibilidade de ser um feldspato potássico já que na região existem grandes concentrações desses (WEBER, 2007). No entanto, há para a classe destas três variedades, compostas basicamente por K, Al, Si, O, com possíveis substituições por Rb e Ba, o que se apresenta na tabela 4.12, os três picos de difração iniciais para as variedades (CRYSTALLOGRAPHIC DATABASE FOR MINERAL, 2007), justificando desta forma a possibilidade cada vez mais intensa de não haver feldspatos nas amostras e sim uma mica.

Tabela 4.12 – Picos de difração para Feldspatos Potássicos

Minerais e posição dos três primeiros picos de difração, 2θ (em graus), com radiação de Cu		
Sanidina	Microclínio	Adulária
13,30	13,13	13,37
13,57	13,62	13,61
13,73	13,66	13,70

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos pela FRX foram identificados os principais elementos presentes: na AMOSTRA 1 os elementos Si, Al, S, K Fe, e alguns elementos em menores porcentagens; na AMOSTRA 2 foram encontrados Y, P, Si, Fe, K, também elementos em menores quantidades e terras raras, possivelmente em substituições com o elemento Y e na AMOSTRA 3 os elementos Fe, Si, Al, K, Y, Th, P.

Com a análise pela Microscopia Eletrônica de Varredura, pôde-se observar os aspectos superficiais do material. Realizando a microanálise, identificou-se os elementos presentes em uma determinada região e verificou-se, ainda, distribuição desses através do mapeamento, essa diferença de composição observada quando feita a leitura ERE forneceu informações valiosas, principalmente quanto a confirmação de terras raras e Si (presença de Quartzo) na AMOSTRA 2, e indícios da mesma na AMOSTRA 3.

Nos resultados obtidos pela identificação de fase por DRX confirmou-se como fases Quartzo para AMOSTRA 1, essa sendo majoritária, Xenotima para AMOSTRA 2, essa também majoritária e com uma segunda fase sendo o

Quartzo, e Torita para AMOSTRA 3, essa não sendo a principal fase, e ainda, a possibilidade de presença de Mica nas três amostras.

O refinamento pelo MR com dados de DRX não foi realizado com êxito para AMOSTRA 3, provavelmente por haver uma fase com estrutura cristalina desconhecida, provavelmente Mica e com as AMOSTRA 1 e 2, o refinamento foi realizado, mas o problema da fase não identificada, provavelmente a mesma da AMOSTRA 3 impossibilitou resultados mais coerentes. Porém, houve um esclarecimento quanto a principal fase da AMOSTRA1, essa realmente não é Criolita e sim Quartzo.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Propõe-se aqui algumas sugestões para trabalhos futuros:

Realizar as análises de FRX, de MEV e DRX nas outras amostras derivadas das duas porções recebidas para o presente estudo, esclarecendo a composição e os aspectos de superfícies, em adição e em forma de comparação aos resultados obtidos até o presente. Principalmente na segunda porção que derivou a AMOSTRA 3 e onde é evidente a presença de uma fase desconhecida, provavelmente uma Mica.

Realizar novas coletas de dados de DRX, com maior tempo de exposição em cada passo, principalmente para a AMOSTRA 3.

Utilizar outros programas que façam uso do MR e que possibilitem a melhora dos refinamentos, ao ser inserido, por exemplo, substituição de elementos terras raras em sítios do Y na Xenotima (AMOSTRA 2), e a investigação da Mica provavelmente desconhecida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, A. V. C. Análises estrutural, nanoestrutural, e quantitativa de fases em materiais cerâmicos de interesse tecnológico, utilizando difração de raios X pelo método do pó. Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”. Araraquara, 2003.

ANDRADE, A. V. C. Grupo de discussões, tema DRX. Disponível em: <http://br.dir.groups.yahoo.com/group/drx_uepg>. Acesso em: 23/02/2009.

AURÉLIO, B. H. F. **Minidicionário da Língua Portuguesa**. 3. ed. Rio de Janeiro: Ática, 1993. 665 p.

BORGES, F. S. **Elementos de Cristalografia**. 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste e Gulbenkian, 1980. 625 p.

BORGES, R. M. K; DALL'AGNOL; COSTI, H. T. Geologia, Petrografia e Química Mineral das Micas dos Greisens Estaníferos Associados ao Pluton Água Boa, Pitinga (AM). Revista Brasileira de Geociências. 33(1) 51-62, marco de 2003.

BRINATTI, André M. Dissertação de mestrado – Análises por cristalografia de raios X de uma liga de Heusler (CO_2ScSn) e de material biocerâmico através do Método de Rietveld. USP – instituto de Física e Química de São Carlos (mestrado em Ciências, 1993)

CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F. P., Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. **Nuclear Instruments**, v. 3, n. 4, p. 223-228, 1958.

CALVO, B. **As rochas e os minerais industriais como elemento de desenvolvimento sustentável**. Série Rochas e Minerais Industriais. Rio de Janeiro: CETEM, 2001.

CHEARY, R. W.; COELHO, A. A.; CLINE, J. P. Fundamentals Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers. **Journal of research of the National Institute of Standards and Technology**, v.109, n.1, p.1-25, jan./fev. 2004.

CRYSTALLOGRAPHIC DATABASE FOR MINERAL. Disponível em: <<http://www.mincrust> - CRYSTALLOGRAPHIC DATABASE FOR MINERAL. url>. Acesso em: 22 jan. 2007

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2. ed. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978. 555 p.

DEDAVID, B. A; GOMES, C. I; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de Varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DRESS, L. R.; WILDING, L. P.; SMECK, N. E.; SENKAYI, A. L. Silic in Soils: Quartz and Disordered Silica Polymorphs. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. **Minerals in Soil Environments**. 2 ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. (Soil Science Society of America Book Series: 1).

ESTEVE, V., OCHANDO, L. E., REVENTOS, M. M. et al. Quantitative Phase Analysis of Mixtures of Three Components using Rietveld and Rius Standardless Methods. Comparative Results. Cryst. Res. Technol., vol. 35, p. 1183-1192, 2000.

FARIAS, C. E. G.; Mineração e Meio Ambiente no Brasil. Relatório ao Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2002. Disponível em: www.cgge.org.br. Acesso em: 10 de fevereiro de 2008.

GOLDSTEIN J.I.; NEWBURY D. E.; ECHIL P; Joy D.C.; ROMIG Jr, A.D.; LYMAN, C.E.; FIORI C.; LIFSHIN E. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. New York: Plenum Press; 1992

GOMES, C. F. **Argilas – O que são e para que servem**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986. 457 p.

GONÇALVES, D. Caracterização mineralógica por Difração de Raios X e o Método de Rietveld da fração argila de um Latossolo Vermelho Distrofico em três manejos diferentes. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2008.

JENKINS, R. X-ray spectrometry. 2 ed. New York: JOHN WILEY & SONS, INC. 1999. 207 p.

LUZ, A. B.; LINS, F.A.F. **Rochas e Minerais Industriais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005.

MALISKA, A. M^a. Apostila de Microscopia Eletrônica de Varredura. UFSC, departamento de engenharia mecânica (EMC), laboratório de materiais (LABMAT) laboratório de caracterização microestrutural e análises de imagens (LCMAI), 2005. Disponível em: www.materiais.ufsc.br, acesso em: 30/10/2008.

MARINI, O. J.; RAMOS, B. W.; QUEIROZ, E. T.; FUCK, R. A. **Caracterização de Depósitos Mineraias em Distritos Mineiros da Amazônia**. Brasília: DNPM – CT/Mineral – ADIMB, 2005. 782 p. Disponível em: <www.adimb.com.br/publicacoes_amazonia/index.html> , acesso em: 23/02/2009.

MARTINS, R. A. *Investigando o invisível: as pesquisas sobre Raios X logo aos a sua descoberta por Röntgen*. Revista da SBHC, n. 17, p. 81-102, 1997.

MARTINS, R. A. *Length paradox in relativity*. American Journal of Physics. 46: 667-670, 1978.

MINERALOGY DATABASE. Disponível em: <<http://www.webmineral.com>>. Acesso em 20 agosto. 2008.

MOORE, D. M., REYNOLDS JR., R. C. **X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 1997. 378 p.

NESSE, W. D. **Introduction to Mineralogy**. New York: Oxford University Press, 2000.

NOGUEIRA, M. *Amazônia à venda*. Revista Superinteressante. ed 227, junho 2006. Editora Abril S. A.

PAIVA-SANTOS, C.O. **Caracterização de Materiais pelo Método de Rietveld com Dados de Difração por Policristais** – Apostila de aplicação do Método de Rietveld. Instituto de Química – UNESP. s.d. 2005.

RESNICK, Robert; Eisemberg, Robert M. **Física Quântica**, 7 ed. Rio de Janeiro: Campus, 1988.

RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Cryst.**, 1967, vol. 22, p. 151-152.

RIETVELD, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. **J. Appl. Cryst.**, 1969, vol 2, p. 65-71.

RUSSEL, J. B. **Química Geral**. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1981. 897 p.

SANTOS, B. A. *Recursos minerais da Amazônia*. Estud. Av. [online]. 2002, v. 16, n. 45, pp. 123-152.

SANTOS, P. DE S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Vol.1, 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1989. 408.91 p.

SANTOS, J.O.S.; HARTMANN, L.A.; GAUDETTE, H.E.; GROVES, D.I.; MCNAUGHTON, N.J. e FLETCHER I.R., 2000. A new understanding of the provinces of the Amazon Craton based on integration of field mapping and UPb and Sm-Nd geochronology. *Gondwana Research*, 3(4):453-488.

SCARBELLI & DARÓS. **Vivência e descoberta em geografia**. 7ª série. Ed rev. São Paulo. FTD, 1996.

SHIMADZU do Brasil, disponível em: www.shimadzu.com.br, acesso em 30 de outubro de 2008

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5. ed. São Paulo: Bookman, 2002. 836 p.

UTUNI, V. H. S.; GOES, M. S.; PAIVA SANTOS, C. O. ANTONIO, S. G. **Man4DBWS**. 2003.

WEBER, M. L.; GEDOZ, S. C.; BENETTI, F.; PETRY, A C.; RONCHI, L. H.; NETO, A. B.; PEREIRA, V. P.; ALTHOFF, F. J. *Variações mineralógicas e petrográficas na porção central do albita-granito Madeira, Pitinga, AM*. Gaea (Unisinos)3, 9-17, 2007

WILES, D. B.; YOUNG, R. A., A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns. **Journal of Applied Crystallography**, v. 14, p. 149-151, 1981

YOUNG, R. A.; LARSON, A. C.; PAIVA-SANTOS, C. O. **User's Guide to Program DBWS-9807a for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns with a "PC" and various other computers**. Atlanta, School of Physics, Georgia Institute of Technology, 2000. 74p.

YOUNG, R.A. DBWS-9411- An Upgrade of the DBWS Programs for Rietveld Refinement with PC and Mainframe Computers. **J.Appl. Cryst.**, v.28, 1995b, p.336-367

APÊNDICE 1 – CONSIDERAÇÕES ADICIONAIS MÉTODO DE RIETVELD

Aqui encontram-se exemplos de arquivos iniciais “icf” os quais são usados no DBWS mostrando os parâmetros refináveis.

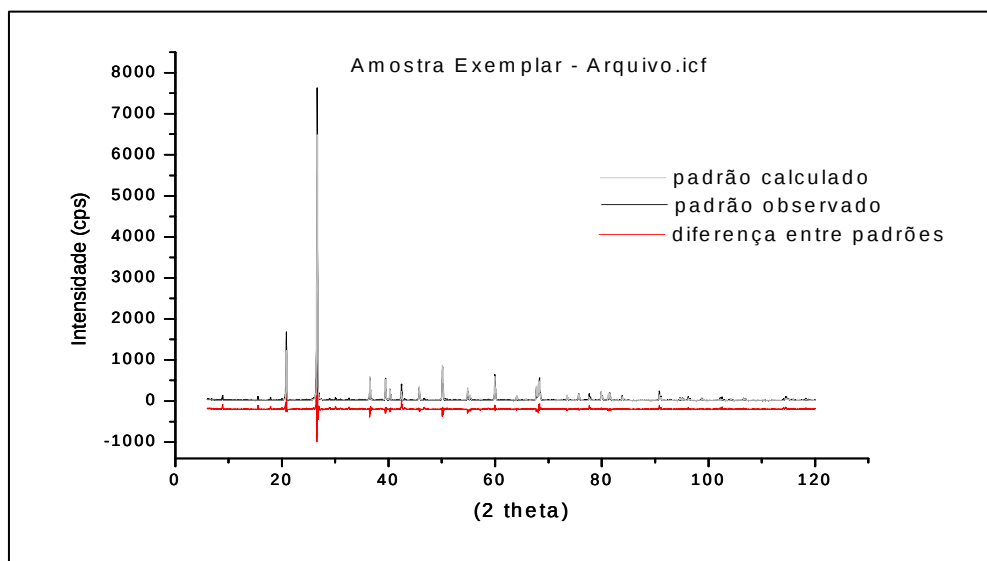
A partir de uma visão geral pode-se separar o arquivo em blocos de linhas. Para facilitar a compreensão, será denotado cada linha em sequência começando em 1. porém, não guia do usuário do DBWS 9807a (YOUNG, 2000) a notação é diferente já que se considera as linhas agrupadas de acordo com a sua função no programa.

Da linha 1 até a 7 encontram-se informações gerais, estas informações são referentes ao nome da substância ou algum complemento, também encontram-se os módulos de seleção do refinamento, esses de extrema importância para que o refinamento aconteça de forma adequada. Referente à segunda linha, tem-se uma combinação numérica na seguinte sequência: 0 (JOBTYP) para seleção de Raios X; 5 para a seleção da função pseudo-Voight; 1 para indicação das fases da amostra, neste caso as análises são feitas somente para uma fase, mas é possível o refinamento de até 15; 0 para o refinamento da linha de fundo “background”; 0 (NEXCRG) para que durante o refinamento não ocorra a exclusão de nenhuma região; 1 para o fator de espalhamento atômico; 0 (INSTRM) para que o refinamento, dados trabalhados com comprimento de onda fixo e q variável; 1 (IPREF) selecionando um tipo de preferência na orientação da função de March-Dollase; 1 para indicar o uso do modelo de assimetria apresentado por Canton e Fagherazzi; 1 (IABSR) para seleção do modelo de Suortti para a aspereza da superfície da amostra em questão; 1 escolha de um formato livre; 0 para uma sequência numérica de fases com padrão-interno; e 0 para (I2D94).

O DBWS-9807 trás consigo um banco de dados bastante completo, porém, houve a necessidade de acrescentar ao arquivo “icf” o fator de espalhamento atômico para o oxigênio, logo a razão das linhas 6 e 7.

As linha 8 a 12, trazem as funções de refinamento globais e as demais se referem aos átomos que acompanham as fases. No caso da amostra refinada, o bloco estende-se da linha 13 a 37, demonstrando que a amostra apresenta somente uma fase. Escolheu-se o número de 10 ciclos de refinamento, e iniciou-se o ajuste.

As rotinas de refinamento não precisam ser fixas, podem mudar de acordo com as necessidades do processo e interpretação do refinamento com os dados da amostra. O importante é que não se esqueça do ajuste do deslocamento atômico, tomando cuidado para não alterar os valores de transparência da amostra e aspereza da superfície para p, q, r, t. Corrigir o deslocamento atômico, a variação da radiação de fundo, o fator escala, parâmetros de cela, largura total a meia altura, U, V e W, entre outros, também se faz necessário. Após cada etapa de ajuste, é importante que o indivíduo que refina amostra visualize o difratograma das amostras para comparação entre o original e o ajustado, uma amostra deste difratograma pode ser observado na Figura/Anexo 1, já que o objetivo é refinar a estrutura cristalina de uma amostra., a fim de chegar ao mais próximo possível da estrutura real.



Figura/Anexo 1 – Exemplo de difratograma gerado em um refinamento.

É importante lembrar que o DBWS-9807a, tem um guia do usuário o qual deve ser utilizado caso necessite-se de informações mais detalhadas (YOUNG, 2000).

Nas figuras a seguir têm-se os arquivos iniciais de cada amostra analisada.

AMOSTRA 1

```

AMOSTRA 1 - Kelly                                Rwp= 73.94% S= 4
  0  5  1  0  0  1  0  1  1  1  0  0  0        LINE 2.1
00211 10001 10000 000                          LINE 3
 1.54060 1.54440 .50000 10.0000 10.0000 .7882 .0000 35.0000 .0000
 10 .30 .95 .95 .95 .95                      CYCLS EPS RELAX P_CA
0-2 .0470 .0320 15.9990                      SCATTERING SET 1
 3.75040 16.51510 2.84294 6.59203 1.54298 .31920 1.62091 3.34860 .24206
 1                                              PARAMS REFINED
 .0000 .0000 .0000 .0000 .0000 1.0000 .0000 ZER DISP TRANS p q r
 .0000 .0000 .0000 .0000 .0000 .0000 .0000 CODEWORDS
 .00 .00 .00 .00 .00 .00 .00 BACKGROUND
 .0000 .0000 .0000 .0000 .0000 .0000 CODEWORDS
SI 02 - fase: QUARTZ                          PHASE NUMBER 1
 2 3 1.0000 .0 .0 .0 .0                      #ATMS #FU AFQPA PREF
P 32 2 1                                       SPACE GROUP
SI1 3 SI+4 .47040 .00000 .66667 .00000 1.00000 LBL M NTYP x y z B
 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
 .00590 .00300 .00430 .00170 -.00200 -.00100 BETAS
 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
OI 6 0-2 .41360 .26760 .78570 .00000 1.00000 LBL M NTYP x y z B
 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
 .00800 .00900 .00900 .01200 -.00200 .00000 BETAS
 .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
.260E-02 .0000                                SCALE Bo(OVERALL)
 11.00 .00
 .00000 .00000 .01000 .00000 .00000 .00000 .00000 U V W CT Z X Y
 .00 .00 .00 .00 .00 .00 .00
 4.9120 4.9120 5.4040 90.0000 90.0000 120.0000 CELL PARAMETERS
 .00 .00 .00 .00 .00 .00
 .00000 .00000 .00000                      PREF1 PREF2 R/RCF_AS
 .00 .00 .00
 .9000 .0090 .0000                      NA NB NC (MIX_PARAMS)
 .00 .00 .00
 .0000 .0000 .0000                      NA NB NC (HIGH SIDE)
 .00 .00 .00
 .0000                                PEARSON ASYM.FACTOR
 .00

```

Figura/anexo 2 – Arquivo . icf inicial, referente a AMOSTRA 1

AMOSTRA 2

AMOSTRA 2 - kelly												Rwp= 99.06% S= 8	
0	5	1	0	0	1	0	1	1	1	0	0	0	LINE 2.1
00211	10000	10000	000										LINE 3
1.54060	1.54440	.50000	5.0000	20.0000		.7882	.0000	35.0000	.0000				CYCLS EPS RELAX P_CA
10	.30	.95	.95	.95	.95								SCATTERING SET 1
0-2	.0470	.0320	15.9990										PARAMS REFINED
3.75040	16.51510	2.84294	6.59203	1.54298		.31920	1.62091	3.34860	.24206				ZER DISP TRANS p q r
1													CODEWORDS
.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	1.0000	.0000						BACKGROUND
.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000						CODEWORDS
.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00						PHASE NUMBER 1
.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000						#ATMS #FU AFQPA PREF
YPO4 - XENOTIMA													SPACE GROUP
3	4	1.0000	.0	.0	.0	.00							LBL M NTYP x y z B
I 41/A M D													CODEWORDS
Y	4	Y	.00000	.75000	.12500	.45500	1.00000						BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00						CODEWORDS
.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000						LBL M NTYP x y z B
.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00						CODEWORDS
P	4	P	.00000	.25000	.37500	.62000	1.00000						BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00						CODEWORDS
.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000						LBL M NTYP x y z B
.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00						CODEWORDS
0	16	0-2	.00000	.07530	.21580	.94000	1.00000						BETAS
			.00	.00	.00	.00	.00						CODEWORDS
.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000						SCALE Bo(OVERALL)
.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00						
.627E-05	.0000												U V W CT Z X Y
11.00	.00												
.00000	.00000	.00005	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000						CELL PARAMETERS
.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00						
6.8951	6.8951	6.0276	90.0000	90.0000	90.0000								PREF1 PREF2 R/RCF_AS
.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00						
.00000	.00000	.00000											NA NB NC (MIX_PARAMS
.00	.00	.00											
.5000	.0000	.0000											NA NB NC (HIGH SIDE)
.00	.00	.00											
.0000	.0000	.0000											PEARSON ASYM.FACTOR
.00	.00	.00											

Figura/anexo 3 – Arquivo . icf inicial, referente a AMOSTRA 2

AMOSTRA 3

```

AMOSTRA 3 - KELLY                                Rwp= *****% S= ***
  0  5  1  0  0  1  0  1  1  1  0  0  0          LINE 2.1
00111 10001 10000 000                            LINE 3
  1.54060 1.54440 .50000 10.0000 10.0000 .7882 .0000 35.0000 .0000
    5 .30 .95 .95 .95 .95                        CYCLS EPS RELAX P_CA
0-2 .0470 .0320 15.9990                          SCATTERING SET 1
  3.7504016.51510 2.84294 6.59203 1.54298 .31920 1.62091 3.34860 .24206
    0                                             PARAMS REFINED
    .0000 .0000 .0000 .0000 .0000 1.0000 .0000 ZER DISP TRANS p q r
    .0000 .0000 .0000 .0000 .0000 .0000 .0000 CODEWORDS
    .00 .00 .00 .00 .00 .00 .00 BACKGROUND
    .0000 .0000 .0000 .0000 .0000 .0000 CODEWORDS
Th 01 - fase: TORITE                             PHASE NUMBER 1
  3  4 1.0000 .0 .0 .0 .00                      #ATMS #FU AFQPA PREF
I 41/A M D                                         SPACE GROUP
Th1  4 TH+4 .00000 .75000 .12500 .30000 1.00000 LBL M NTYP x y z B
    .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
    .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 BETAS
    .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
01  16 0-2 .00000 .07320 .21040 .59000 1.00000 LBL M NTYP x y z B
    .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
    .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 BETAS
    .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
s1  4 SI+4 .00000 .75000 .62500 .55000 1.00000 LBL M NTYP x y z B
    .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
    .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 .00000 BETAS
    .00 .00 .00 .00 .00 CODEWORDS
.500E-01 .0000                                SCALE Bo(OVERALL)
    .50 .00
    .00000 .00000 .01000 .00000 .00000 .00000 .00000 U V W CT Z X Y
    .00 .00 .00 .00 .00 .00 .00
  7.1328 7.1328 6.3188 90.0000 90.0000 90.0000 CELL PARAMETERS
    .00 .00 .00 .00 .00 .00
    .00000 .00000 .00000                        PREF1 PREF2 R/RCF_AS
    .00 .00 .00
    .0000 .0000 .0000                        NA NB NC (MIX_PARAMS
    .00 .00 .00
    .0000 .0000 .0000                        NA NB NC (HIGH SIDE)
    .00 .00 .00
    .0000                                PEARSON ASYM.FACTOR
    .00

```

Figura/anexo 4 – Arquivo . icf inicial, referente a AMOSTRA 3

APÊNDICE 2 – REGIÕES EXCLUÍDAS PARA A AMOSTRA 1

Regiões Excluídas ($2\theta_{\text{inicial}} - 2\theta_{\text{final}}$) (em graus)

8,18 – 9,44

13,24 – 15,90

17,40 – 18,22

19,60 – 20,16

22,30 – 23,40

22,80 – 24,90

28,08 – 29,40

29,60 – 30,03

30,50 – 31,30

31,06 – 33,80

34,00 – 35,50

37,30 – 38,90

42,90 – 43,50

46,30 – 47,00

50,60 – 51,80

58,20 – 59,10
