

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais



**ANÁLISE DA ESTABILIDADE ESTRUTURAL DA
ESMECTITA SOB ALTAS PRESSÕES E
ALTAS TEMPERATURAS**

Frederico Gil Alabarse

Dissertação de Mestrado
Porto Alegre, Outubro de 2009.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**ANÁLISE DA ESTABILIDADE ESTRUTURAL DA
ESMECTITA SOB ALTAS PRESSÕES E
ALTAS TEMPERATURAS**

Frederico Gil Alabarse

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição e co-orientação da Profa. Dra. Naira Maria Balzaretti, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2009

AGRADECIMENTOS

Em ordem alfabética: Altair Soria Pereira, Ana Maria Xavier, Delfino Albarnaz, Fernanda Gervasoni, Giovani Rodrigues, Flávia Schenato, Jesun Fernandes, José Waldemar Silva Dias da Cunha, Larissa Colombo Carniel, Luiza Brack, Márcia Gallas, Milton Formoso, Morvan Franco, Naira Maria Balzaretto, Natalia Buckowski, “Seu” Otelo José Machado, Susan Drago, Rommulo Vieira Conceição, Tânia Costa e Tiago Jalowitzki.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES;

Ao Escritório de Porto Alegre da Comissão Nacional de Energia Nuclear – ESPOA/CNEN;

Ao Grupo de Altas Pressões e Materiais Avançados – LAPMA;

Ao Instituto Latino Americano de Estudos Avançados – ILEA/UFRGS;

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais – PGCIMAT; e

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

Frederico Alabarse

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Outubro de 2009

TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA DISSERTAÇÃO:

- ALABARSE, F. G., DRAGO, S. M., CONCEIÇÃO, R. V., BALZARETTI, N. M., FORMOSO, M. **Controle de Mudanças Estruturais da Esmectita em Altas Pressões e Altas Temperaturas.** In: XX Salão de Iniciação Científica da UFRGS, 2008, Porto Alegre. Anais do XX Salão de Iniciação Científica da UFRGS, 2008.
- ALABARSE, F.G., BALZARETTI, N.M., CONCEIÇÃO, R.V., GALLAS, M.R., XAVIER, A.M., GERVASONI, F., DRAGO, S., BUCKOWSKI, N., JALOWITZKI, T. **XRD and In Situ FTIR Analyses of Bentonite under High-Pressure and High-Temperature.** In. II Mostra do Centro de Nanociência e Nanotecnologia da UFRGS, 2008, Porto Alegre. Anais da II Mostra do Centro de Nanociência e Nanotecnologia da UFRGS, 2008.
- ALABARSE, F.G., CONCEIÇÃO, R. V., BALZARETTI, N. M., XAVIER, A. M. **Structural Analyses of Bentonite under High-Pressure and High-Temperature.** In. Goldschmidt2009, Davos – Suíça. Acta of Cambridge Publications Goldschmidt 2009.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xii
Abreviaturas	xiii
Resumo	xiv
Abstract	xv
1. Introdução	1
2. Considerações gerais	5
2.1 Contextualização da Bentonita	5
2.2 Estrutura das Esmectitas	9
2.2.1 Transformação esmectita – ilita	14
2.3 Esmectita sob Altas Temperaturas	16
2.4 Esmectita sob Altas Pressões	14
2.5 Esmectita sob Altas Pressões e Altas Temperaturas	18
2.6 Caracterização	21
2.6.1 Difração de raios X	21
2.6.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	23
2.6.1 Análise térmica	24
3. Técnicas Experimentais	26
3.1 Técnica de alta pressão	26
3.1.1 Fundamentos gerais	26
3.1.2 Sistema experimental utilizado	29
3.1.2.1 Câmaras toroidais	29
3.1.2.2 Conjunto gaxeta/célula de reação	30
3.1.2.3 Prensa hidráulica e sistema de aquecimento	33
3.1.2.4 Calibração de pressão e temperatura	35
3.1.2.5 Preparação de Amostras	37

3.1.2.6	Tratamentos em altas temperaturas	39
3.2	Técnicas de análise	39
3.2.1	Difração de raios X	40
3.2.2	Análise química	40
3.2.3	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier	41
3.2.4	Análises de FTIR <i>in situ</i> em processamentos na DAC	41
3.2.5	Microscopia eletrônica de varredura	42
3.2.6	Análise Termogravimétrica e Termodiferencial	43
3.2.7	Área superficial	43
4.	Resultados e discussão	44
4.1	Caracterização da amostra original	44
4.1.1	Difração de raios X	44
4.1.2	Análise química	46
4.1.3	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier	49
4.1.4	Microscopia eletrônica de varredura	50
4.1.5	Análise Termogravimétrica e Termodiferencial	52
4.1.6	Área superficial	54
4.2	Análise da esmectita em altas temperaturas	54
4.2.1	Análise da DRX da esmectita em altas temperaturas	55
4.2.2	FTIR da esmectita em altas temperaturas	56
4.3	Análise da esmectita em altas pressões	57
4.3.1	DRX da esmectita em altas pressões	57
4.3.2	Análise das medidas de FTIR <i>in situ</i> em processamentos na DAC	58
4.3.2.1	Altas pressões, 1% de bentonita em KBr	59
4.3.2.2	Altas pressões, Bentonita pura	61
4.4	Análise da esmectita em altas pressões e altas temperaturas	64
4.4.1	Bentonita processada a 7,7 GPa a 250°C durante 3,5 h	64
4.4.1.1	DRX da bentonita após processamento em altas pressões e 250°C	64
4.4.1.2	FTIR da bentonita após processamento em altas pressões e 250°C	64
4.4.2	Bentonita processada a 7,7 GPa a 1000°C durante 3,5 h	66
4.4.2.1	DRX da bentonita após processamento em APAT	67
4.4.2.2	MEV da bentonita após processamento em APAT	69

4.4.2.3	Análise Termogravimétrica e Termodiferencial da bentonita após processamento em APAT	72
4.5	Análise da reação da esmectita com óxido de Elementos Terras Raras	74
4.5.1	DRX da esmectita com óxido de ETR's	75
4.5.2	FTIR da esmectita com óxido de ETR's	77
5.	Conclusão	79
5.1	Sugestões para futuros estudos	81
	Referências Bibliográficas	82
	Anexos	87

LISTA DE FIGURAS

- 2.1: Ilustração do ambiente onde são depositados os rejeitos de alto nível de radiação em formações geológicas mostrando a bentonita como barreira de engenharia 7
- 2.2: Esquema ilustrativo de uma estrutura 2:1 de camadas expansivas das argilas como aquelas encontradas para as bentonitas. Duas camadas de cátions limitados por 4 oxigênios (tetraedro) formando um “sanduíche” de cátions limitados por 6 oxigênios (octaedros) para fazer a camada de silicatos. Essas camadas são formadas em pilhas, com água e cátions interlamelares entre essas camadas. A grande esfera representa os cátions hidratados e as esferas pequenas são os íons hidrogênio. 10
- 2.3: Esquema em três dimensões de uma molécula de esmectita. Que consiste de uma folha de sílica tetraédrica na parte inferior e uma folha de alumina octaédrica na parte superior. Entre as camadas pode-se observar a região aquosa onde pode acontecer a troca de cátions. O empilhamento ocorre no eixo “c”11
- 2.4: Visão superior da folha de unidades tetraédricas de SiO_4 , evidenciando o aspecto hexagonal do arranjo.12
- 2.5: Esquemas estruturais de uma montmorilonita (filossilicato 2:1 dioctaédrico do grupo das esmectitas)13
- 2.6: Ilustração da geração da molécula de illita a partir da molécula de esmectita. A: molécula de esmectita em ambiente aquoso rico em K^+ , representado pelo sinal positivo. B: inter-estratificado de esmectita e illita. C: molécula de illita.15
- 2.7: Esquema dimensional da molécula de illita. A molécula apresentada é uma illita rica em potássio, K16
- 2.8: Argilas em zonas de subducção, local onde ocorre a transformação da esmectita para illita. Esta transição causa uma frente sísmica. 17
- 2.9: a) Diagrama de fase sob pressão de 0,1 GPa mostrando que o campo de estabilidade da esmectita dioctaédrica depende da quantidade de Alumínio presente no sistema; b) Curva pressão-temperatura de rochas metamórficas de alta pressão. A área escura representa o domínio ao qual a esmectita dioctaédrica pode ser cristalizada durante o metamorfismo retrógrado.20

2.10: Difratoograma da esmectita, onde a amplitude é apresentada em função do ângulo de difração (2θ). O primeiro pico quando glicolado aparece em 5° e espaçamento (d) de $17,5 \text{ \AA}$. Sobre condições extremas de calor (calcinadas a 400 e 550°C) e excesso de K^+ o pico aparece em 8° (ilita). Na amostra não tratada (natural) aparece um pico em 2θ igual 7°	23
3.1: Bigornas de Bridgman.	27
3.2: Câmara de Bigorna de Diamante	28
3.3: Câmara toroidal usada no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados.	30
3.4: Distribuição de pressão na gaxeta durante o processo.	30
3.5: Fotografia da configuração interna da gaxeta. A: vista de perfil, B: vista superior.	33
3.6: Fotografia da prensa hidráulica de 1000 tonf.	34
3.7: Diagrama elétrico do sistema de aquecimento.	35
3.8: a) Vista da montagem para calibração de pressão e b) detalhe do isolamento elétrico do calibrante.	36
3.9: Variação do potencial elétrico no bismuto durante a calibração de pressão.	37
3.10: a) Montagem para calibração de temperatura. b) Detalhe do posicionamento do termopar.....	38
3.11: Curva de calibração entre potência e temperatura.	38
3.12: Mapa da região onde a amostra foi retirada	39
3.13: Fotografia da câmara de bigorna de diamantes. A: vista lateral, B: vista superior, e C: referência de tamanho.	42
4.1: Difratoograma da amostra de bentonita original, amostra total, modo natural, intervalo 2θ de 2 a 80° . O posicionamento do pico (060), <i>parâmetro-b</i> (apresentado no detalhe), é típico de esmectita dioctaédrica	44
4.2: Identificação mineralógica da esmectita. Difratomia da esmectita na forma calcinada (550°C , 2 h), saturada com etileno glicol (glicolada), mineralogia total (não orientada) e natural orientada	45
4.3: Difratoograma de raios X. Fração $< 2 \mu\text{m}$, saturado com Ca, modo glicolado. Intervalo 2θ de 2 a 18°	46
4.4: Comparação da composição química, para elementos maiores, entre a bentonita deste estudo e de outras regiões. Valores em porcentagem	48
4.5: Espectro de infravermelho por transformada de Fourier da esmectita estudada	49
4.6: Comparação da composição química para elementos maiores obtida por EDS e FRX da esmectita em estudo	51

4.7: Imagem da amostra de bentonita original, obtida por MEV. Tamanho de referência igual a 5 μm	52
4.8: Análise Termo Gravimétrica da esmectita estudada	53
4.9: Curva termodiferencial da esmectita estudada	53
4.10: Difrátograma de raios X das amostras tratadas em altas temperaturas em 1 atm durante 24 h. Intervalo 2θ de 2 a 65°	56
4.11: Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier das amostras tratadas em altas temperaturas, comparação com a amostra original. Amostras tratadas em altas temperaturas em 1 atm durante 24 h	57
4.12: Difratomia de raios X, comparação entre a amostra original e a processada a 7,7 GPa na temperatura ambiente (25°C) durante 30 min. Intervalo 2θ de 2 a 65° . No detalhe o <i>Parâmetro-b</i> da amostra processada: esmectita dioctaédrica	58
4.13: Análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier <i>in situ</i> na câmara de bigornas de diamante da esmectita. Pressão até 7,6 GPa	59
4.14: Análise de FTIR <i>in situ</i> na DAC da esmectita em 7,7 GPa. A) Freqüências de estiramento de OH; B) Vibrações angulares da ligação Si-O-Al em 500 cm^{-1}	61
4.15: Análise de FTIR <i>in situ</i> na DAC da esmectita em 7,7 GPa. Ligação Si-O na base dos tetraedros. Freqüência da vibração de estiramento do oxigênio apical, a 1050 cm^{-1} ..	61
4.16: Análise da variação da freqüência da ligação Si-O durante a subida e descida de pressão da análise de FTIR feita <i>in situ</i> na DAC. Imprecisão de $\pm 2,5\text{ cm}^{-1}$	61
4.17: Análise de FTIR <i>in situ</i> na DAC da esmectita em 12,66 GPa	63
4.18: Análise de FTIR <i>in situ</i> na DAC da esmectita em 12 GPa. A) Freqüências de estiramento de OH; B) Vibrações angulares da ligação de H-O-H em 1645 cm^{-1}	63
4.19: Difratomia de raios X, comparação entre a amostra original e a processada em 7,7 GPa a 250°C durante 3,5 h. <i>Parâmetro-b</i> da amostra processada no detalhe: esmectita dioctaédrica. Intervalo 2θ de 2 a 80°	65
4.20: Análise de FTIR, comparação entre a amostra original e a processada em 7,7 GPa a 250°C durante 3,5 h – B12	66
4.21: Imagem de microscopia por luz refletida da amostra após processamento a 1000°C em 7,7 GPa durante 3,5 h – amostra B15. Referência de tamanho de $25\text{ }\mu\text{m}$	67
4.22: DRX da amostra de bentonita após processamento a 1000°C em 7,7 GPa durante 3,5 h – amostra B15. Intervalo 2θ de 2 a 100°	68

4.23: Análise de MEV da amostra B15. As três regiões da imagem 1 (A1), 2 (A2) e 3 (A3), são, respectivamente: cianita, coesita/quartzo e o piropo. Tamanho de referência igual a 10 μm	70
4.24: Comparação da composição química da amostra obtida por EDS com a literatura	71
4.25: ATG da bentonita após processamento – amostra B15	72
4.26: Curva termodiferencial da bentonita após processamento – amostra B15	73
4.27: DRX do Gd_2O_3 . Intervalo 2θ de 3 a 80°	75
4.28: DRX, comparação da esmectita original com misturas envolvendo três concentrações de Gd_2O_3 e a DRX do Gd_2O_3 . Intervalo 2θ de 3 a 80°	76
4.29: DRX, comparação da esmectita original com misturas envolvendo três concentrações de Gd_2O_3 . Intervalo 2θ de 4 a 8°	77
4.30: FTIR comparativo entre a mistura de esmectita com 15% de sua massa em Gd_2O_3 e a esmectita original	78

LISTA DE TABELAS

I: Valores de pressão versus profundidade	18
II: Composição química para elementos maiores da bentonita estudada. Valores em porcentagem	46
III: Composição química de bentonitas para comparação. Valores em porcentagem	46
IV: Composição química para elementos traços em mg/kg.	48
V: Composição química para elementos maiores da amostra em estudo, obtida pelo EDS. Valores em porcentagem.	50
VI: Dados da DRX dos minerais encontrados no processamento da amostra B15 em função de seus índices hkl, ângulo 2θ , intensidade e espaçamento d teórico (d_{teo}) e da amostra processada (d_{amo})	69
VII: Composição química para elementos maiores das três regiões apresentados na Figura 4.23. Aquisição por análise EDS. Valores em porcentagem..	70
VIII: Composição química da cianita, coesita/quartzo (Coe/Qz) e piropro. Valores em porcentagem	71
IX: Percentual da perda de massa em relação à inicial. Comparação entre a amostra original e a amostra processada (B15) por faixa de temperatura	73

ABREVIATURAS

AE – Argilas Esmectitas;

AIEA – Agência Internacional de Energia Atômica;

APAT – altas pressões e altas temperaturas;

ATD – análise por termodiferencial;

ATG – análise termogravimétrica;

B – bentonita;

CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear;

CT – câmaras toroidais;

DAC – câmara de bigornas de diamante;

DRX – difração de raios X;

EDS – espectroscopia de raios X por dispersão em energia;

EG – etileno glicol;

ETR – Elementos Terras Raras;

FRX – fluorescência de raios X;

FTIR – espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier;

LAPMA – Laboratório de altas pressões e materiais avançados;

MEV – microscópio eletrônico de varredura;

RAN – Rejeitos de Alto Nível de Radiação;

RESUMO

A estabilidade térmica da bentonita (rocha composta pelo argilomineral montmorilonita, do grupo da esmectita) é de particular interesse no uso de barreira de contenção para rejeitos radioativos de alto nível. No entanto, muito pouco se sabe sobre a estabilidade da argila esmectita sob condições de altas pressões e altas temperaturas (APAT). O objetivo deste trabalho foi investigar a estabilidade estrutural da esmectita sob condições de APAT. Os experimentos foram realizados em câmaras toroidais (CT) com pressões até 7,7 GPa e temperaturas de 1000°C. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) após seu processamento. Além disso, uma amostra do material original foi submetida a pressões até 12 GPa em uma câmara de bigornas de diamante (DAC) e caracterizada *in situ* por espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A amostra de bentonita (antes dos processamentos) constituída por montmorilonita dioctaédrica cálcica e, secundariamente, uma pequena fração de quartzo, foi caracterizada por FTIR, DRX, fluorescência de raios X (FRX), microscópio eletrônico de varredura (MEV), análise de área superficial, análise termogravimétrica (TGA) e análise por termodiferencial (ATD). Nos experimentos processados usando a DAC com pressões até 12 GPa, a análise de FTIR *in situ* mostrou que a estrutura da esmectita é estável com deformação reversível na ligação Si-O e que a esmectita não perde água. Em experimentos processados em CT a pressão de 7,7 GPa e temperatura de 250°C, durante 3,5 h, as análises de DRX e FTIR mostraram que a esmectita não se alterou após o processamento, manteve-se dioctaédrica, e que a não perdeu água. Em 7,7 GPa e temperatura de 1000°C, durante 3,5 h, as análises de DRX e MEV mostraram que a bentonita transformou-se nos minerais: Coesita, Quartzo, Cianita e Piropo.

ABSTRACT

The thermal stability of bentonite is of particular interest for containment barrier in nuclear waste disposal facilities. However, very little is known about the stability of smectite (principal component of bentonite) under high-pressure and high-temperature conditions (HP-HT). The objective of this work was to investigate the stability of the smectite structure under HP-HT conditions. The HP-HT experiments were performed on toroidal chambers (TC) with pressure up to 7.7 GPa and temperatures of 1000°C. The samples were characterized by X-ray diffraction after the HP-HT processing. Furthermore, one sample from the original material was analyzed using Fourier transformed infra-red (FTIR) *in situ* measurements on a diamond anvil cell (DAC) in experiments up to 12 GPa. The original sample of bentonite, calcium dioctahedral montmorillonite with small fraction of quartz, was characterized by FTIR, XRD, X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy (SEM), surface area, thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA). In the experiment performed using the DAC up to 12 GPa, the FTIR *in situ* measurements analysis showed that the smectite structure is stable with a reversible deformation in the Si–O bond and that the smectite did not lose water. Experiments performed in TC at 7.7 GPa of pressure and 250°C of temperature, during 3.5 h showed, after analysis by XRD and FTIR, that the smectite structure is stable and did not lose water. Experiments performed in TC at 7.7 GPa of pressure and 1000°C of temperature, during 3.5 h showed, after analysis by XRD and SEM, the transformation of bentonite to the mineral assemblage: Coesite, Quartz, Kyanite and Pyrope.

1. INTRODUÇÃO

O emprego da energia nuclear vem se consolidando no mundo em função da necessidade de mais energia para sustentar o crescimento econômico. Esta forma de gerar energia contribui com a necessidade de minimizar os efeitos do aquecimento global devido à emissão de gases pela queima de combustível fóssil. Durante o processo de geração de energia, em uma usina termonuclear, não há geração e, conseqüentemente, emissão de CO₂, responsável pelo efeito estufa, ou SO₂, responsáveis pela chuva ácida. No entanto, a geração de energia elétrica de origem nuclear implica na produção de rejeitos radioativos.

A Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) desenvolveu, 1994, uma classificação para rejeitos radioativos levando em consideração a estratégia de deposição final. Assim, os rejeitos radioativos são classificados em categorias, segundo seus níveis e natureza de radiação, bem como suas meias-vidas. Os Rejeitos de Alto Nível de Radiação (RAN) são aqueles que apresentam potência térmica superior a 2 kW/m³ e concentrações de radionuclídeos de meia-vida longa que excedem as limitações para os rejeitos de meia-vida curta, com deposição final prevista em depósitos geológicos [1].

Em 2006, a AIEA, após diversas reuniões técnicas com especialistas da área nuclear, publicou os requisitos de segurança aplicáveis à deposição final de rejeitos radioativos em depósitos geológicos [2], uma vez que o meio geológico pode prover isolamento e blindagem natural contra a radiação advinda dos rejeitos. Tais depósitos são selecionados pelas características de barreiras geoquímicas naturais que impedem ou retardam a migração dos radionuclídeos e a conseqüente contaminação do meio ambiente.

Como forma de evitar ou minimizar a contaminação do ambiente, são adicionadas as “barreiras de engenharia” às barreiras naturais inerentes aos depósitos geológicos. As Argilas Esmectitas (AE) já vêm sendo utilizadas em pesquisas para aplicação como barreiras de engenharia no que se trata à contenção de RAN, devido as suas propriedades químicas, físicas e estruturais [3]. Os argilominerais são materiais eficientes na retenção de radionuclídeos em sistemas naturais e, portanto, são bons candidatos para deposição de rejeitos radioativos.

O grupo das AE pertence aos materiais inorgânicos que possuem habilidade de reagir com compostos orgânicos através de intercalação, troca iônica, absorção e catálise [4, 5]. Os

argilominerais, abundantes em meios naturais, alguns possuem alta área superficial ($835 \text{ m}^2/\text{g}$) e, portanto, são de importância crucial para os estudos de interações fluido/sólido.

No entanto, questiona-se sobre a estabilidade das AE em função de diferentes pressões e temperaturas. Temperaturas relativamente elevadas são atingidas pelos RAN, em função da alta potência térmica que dissipam [6]. As altas pressões são condições severas a que estas barreiras podem, em hipótese, vir a ser submetidas em função da pressão litostática na posição de confinamento do resíduo radioativo, de algum impacto ambiental, fenômenos da natureza (terremotos, desmoronamentos) ou ainda de processos de subducção quando localizados em fossas geológicas [7].

Entende-se por impacto ambiental todo efeito no meio ambiente causado pelas alterações e/ou atividades do ser humano. Para sua avaliação, são considerados, qualitativa e quantitativamente, o tipo de intervenção, as modificações produzidas e os eventos posteriores. No presente estudo, as seguintes questões foram formuladas:

- Qual a estabilidade da AE, como barreira de engenharia, sob a temperatura dos rejeitos e a situações de pressões extremas?
- Para uma deposição final, por milhares de anos, é necessário conhecer qual a estabilidade das AE a diferentes pressões e temperaturas, assim como identificar quais seriam os novos minerais formados nessas condições e se esses possuem características adequadas para serem empregados como barreira de engenharia?
- A necessidade de se conhecer a estabilidade da esmectita em diferentes pressões e temperaturas advém da condição de depósito final. Os RAN serão removidos?
- Finalmente, considerando um cenário onde haja presença de água, embora a AE tenha impermeabilidade, pode ocorrer difusão (migração) dos RAN pela água contida na barreira?

Assim, é válido supor que, em longo prazo, este depósito final possa se encontrar, dependendo das condições geológicas ambientes, em uma provável situação de subducção, quando o material da barreira teria a tendência de ficar exposto ao aumento da pressão e temperaturas provindas do interior terrestre.

Ademais, uma outra situação onde há eventos com altas pressões é na petrologia experimental, que representa uma ferramenta de estudo muito importante para a investigação de eventos que envolvem altas pressões em regiões profundas e inacessíveis da Terra. Por

meio de equipamentos de pesquisa especiais, como câmaras de bigorna de diamante (DAC) e câmaras toroidais (CT), nos quais se podem alcançar altas pressões e temperaturas correspondentes àquelas encontradas desde a crosta até o núcleo externo, é possível estudar o comportamento de pequenas amostras de composições iniciais conhecidas. Os materiais resultantes de cada experiência, conduzida a um determinado valor de temperatura e de pressão, são resfriados rapidamente até a temperatura ambiente. Assim, é possível conhecer, por meio de análises físicas, os minerais estáveis presentes e a formação do vidro, quando formado, da amostra estudada (que representa o líquido fundido formado à temperatura do experimento) a cada faixa de pressão e temperatura [8].

O ambiente terrestre da astenosfera é caracterizado por estar em altas pressões, cujos limites de pressão variam de aproximadamente 4,0 a 8,0 GPa. Ambos, temperatura e pressão, aumentam com a profundidade na Terra. Sabe-se que para a crosta terrestre a cada quilômetro de profundidade, a temperatura aumenta cerca de 25 °C e a pressão aumenta cerca de 250 atm [9]. No entanto, em condições mantélicas isto não é válido. Logo, simular as condições de pressão, em um laboratório, que correspondam às condições do manto, representa verificar, experimentalmente, a estabilidade da esmectita, no que se refere às transformações que as rochas, argilas e minerais sofrem após um processo de subducção.

O presente trabalho objetivou verificar a estabilidade estrutural da AE após ter sido submetida a diferentes pressões e temperaturas. Adicionalmente, um estudo da reação da AE com óxidos de Elementos Terras Raras (ETR) também foi realizado.

Os RAN, contendo urânio, tório e plutônio, pertencem ao grupo dos Actínídeos na Tabela Periódica dos Elementos. Trabalhar com estes elementos radioativos requer laboratórios munidos de equipamentos e procedimentos de proteção especiais, devido ao risco de contaminação e exposição externa da equipe envolvida. O manuseio desses materiais radioativos também leva à geração de rejeitos em função dos experimentos desenvolvidos.

Os Lantanídeos (4f) e os Actínídeos (5f) se encontram na mesma coluna da Tabela Periódica dos Elementos (Coluna 3), logo possuem algumas características e propriedades químicas semelhantes. Os Lantanídeos (Ln^{3+}), principalmente os ETR pesados, podem ser usados como elementos análogos aos Actínídeos trivalentes, tais como Am^{3+} [10, 11]. Portanto, a opção por trabalhar com o grupo dos Lantanídeos, não radioativos, é mais atraente por não requerer cuidados com a proteção radiológica e, do ponto de vista experimental, os resultados obtidos devem ser semelhantes.

A opção de trabalhar com óxidos de ETR também está baseada no fato de que os elementos combustíveis gastos possuem acima de 95% de compostos sob a forma de óxido

[12]. Assim, visualizando um cenário de impacto ambiental (de caráter negativo ecologicamente) de migração dos radionuclídeos para a barreira, é necessário saber como a AE interage com esses óxidos e se esses óxidos ficariam confinados após uma transformação de fase da AE em condições de temperatura e pressão elevada.

Neste estudo, a idéia inicial foi buscar reproduzir o colapso da estrutura da esmectita em torno de um Elemento Terra Rara (ETR), reproduzindo, assim, o fenômeno que acontece com a estrutura da ilita (capítulo 2.2.1). Este colapso da estrutura seria a primeira transformação a que a esmectita poderia vir a sofrer em consequências de altas (ou baixas) pressões e altas temperaturas. Ambos, Elemento Terra Rara (trivalentes) e potássio (cátion interlamelar da molécula da ilita, valência +1) são positivamente carregados. Isto implica em uma atração eletrostática desses elementos pela superfície das duas folhas tetraédricas de sílica da estrutura da esmectita que são negativamente carregadas. Por analogia à ilita, espera-se que esse colapso seja irreversível. Surge, assim, um questionamento: a estrutura da ilita conseguiria confinar de forma irreversível um ETR? As técnicas de altas temperaturas e altas pressões (APAT) podem facilitar e acelerar o resultado da transformação desejada, assim como reproduzir um cenário envolvendo estas características.

Experimentos de sorção (absorção/adsorção) de ETR's por AE já foram realizados [10], no entanto, não há referências de experimentos envolvendo APAT com finalidade de sorção de ETR's.

A pesquisa apontou uma direção que objetivou prever um cenário de impacto ambiental envolvendo rejeitos radioativos de alto nível de radiação, representados pelos ETR, e testar a estrutura da esmectita quando colocada como função de isolar containeres em depósitos geológicos, como material de preenchimento, e de avaliar suas propriedades incluindo os ETR após tratamentos em APAT.

A pesquisa desta dissertação foi desenvolvida no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) do Instituto de Física (IF) da UFRGS, que dispôs a infraestrutura para o processamento de amostras em altas pressões e altas temperaturas (DAC e CT). O LAPMA também disponibilizou um espectrômetro infravermelho e acesso à difração de raios X e à microscopia eletrônica de varredura. Para a realização das diferentes etapas da metodologia, o projeto contou com a parceria de pesquisadores dos Institutos de Geologia (IG/UFRGS), Instituto de Química (IQ/UFRGS), Universidade Luterana do Brasil (ULBRA) e CNEN, que demonstraram apoio e interesse no projeto.

2 . CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DA BENTONITA

Nesta e nas próximas seções (2.1, 2.2 e 2.2.1) serão abordados fundamentos teóricos de relevância para a compreensão do tema em estudo.

Bentonitas, sistema múltifásico, são rochas originadas da alteração de material vulcânico, especialmente de cinzas vulcânicas. Estas cinzas vulcânicas, quando depositadas em ambiente marinho ou continental, formam minerais do grupo da esmectita, principalmente montmorilonita [13]. Pode-se dizer que a bentonita é a rocha formada principalmente pelo arigilomineral montmorilonita que é do grupo da esmectita. Essa rocha, matéria prima mineral utilizada neste trabalho de mestrado, tem características importantes que permitem sua modificação funcional [14].

A bentonita possui características peculiares e importantes para um diversificado campo de utilizações industriais, destacando-se aplicações como: (a) componente de fluidos utilizados para perfuração de poços de petróleo; (b) aglomerante de areias de moldagem usadas em fundição; (c) agente de pelletização de minério de ferro; (d) descoramento de óleos e clarificação de bebidas; (e) impermeabilizante de solos; (f) absorvente sanitário para animais de estimação; (g) carga mineral, em produtos farmacêuticos, rações animais, produtos cosméticos e outros; (h) agente plastificante para produtos cerâmicos; (i) componente em cimento, dentre muitas outras [15].

No Brasil, as principais aplicações da bentonita são [19]:

- 45% - aglomerante em areias de fundição;
- 30% - agente de pelletização de minério de ferro; e
- 25% - distribuídos entre: perfuração de poços de petróleo e para captação de água, terra higiênica para gatos, indústria química e farmacêutica, e clarificantes.

Outra aplicação importante está relacionada à energia nuclear. O futuro da energia nuclear no mundo depende das instalações de depósito final para abrigar os RAN que devem

permanecer seguros por centenas de milhares de anos. As bentonitas (argila esmectita) são constituintes das barreiras de engenharia criadas para isolar os rejeitos radioativos [17].

As AE são usadas com o objetivo de retardar a migração de radionuclídeos em depósitos de rejeitos radioativos, devido a suas excelentes propriedades [3]:

1. capacidade suficiente para sustentar contêineres pesados, sem movimentos significativos;
2. capacidade dúctil para prevenir movimentos de rochas perigosas aos containeres;
3. baixa condutividade hidráulica para prevenir fluxo de água proveniente de águas subterrâneas próximo aos containeres;
4. eficiente sistema poroso para filtrar radionuclídeos coloidais carregados;
5. suficiente condutividade gasosa para liberar gás produzido pela corrosão de containeres;
6. suficiente condutividade térmica para transferir calor dos containeres para as rochas;
7. tempo de vida útil de centenas de milhares de anos.

A bentonita é considerada, quase universalmente, um importante componente nos repositórios de RAN, como parte de um sistema de multi-barreiras [18].

Quando considerado rejeito radioativo, o combustível irradiado (ou usado) é solidificado e encapsulado em contêineres fabricados com metais resistentes à corrosão, como aço inoxidável, ferro fundido envolto por uma outra embalagem de cobre ou, liga de zircônio [19, 20].

Os contêineres (ou embalado) são colocados em furos ou túneis em formações geológicas estáveis (rocha hospedeira) e envoltos por bentonita, como ilustrado na Figura 2.1. Esta, na forma de pó ou sedimento, fornece uma barreira de engenharia terciária, com a função de [7]:

- (i) Limitar a entrada de água no rejeito;
- (ii) Contribuir para a retenção de radionuclídeos que eventualmente vazam ou migram;
- (iii) Auxiliar na dissipação de calor advindo do decaimento radioativo; e
- (iv) Fornecer enchimento aos containeres contra choques mecânicos ou de compressão.

O tempo de vida útil da bentonita como barreira de engenharia para o uso em containeres de rejeitos radioativos consiste em três fases principais [18]:

- Primeira fase, de 0 a aproximadamente 100 anos: hidratação, inchamento e compressão (consolidação) da barreira. Durante este tempo a barreira é

sujeita a uma forte radiação e processos físico-químicos sob temperaturas tão altas quanto 200 °C [6].

- Segunda fase, de aproximadamente 100 a 1.000 anos: exposição continuada, porém moderada, a um gradiente térmico enquanto a barreira continua consolidada.
- Terceira fase, de aproximadamente 1.000 a 1.000.000 anos: o gradiente térmico não é a principal preocupação, uma vez que diversos produtos de fissão já decaíram e liberaram a maior parte do calor gerado pelos RAN, mas sim a incerteza geológica, a hidrogeologia e as mudanças climáticas (que devem ser previstas).

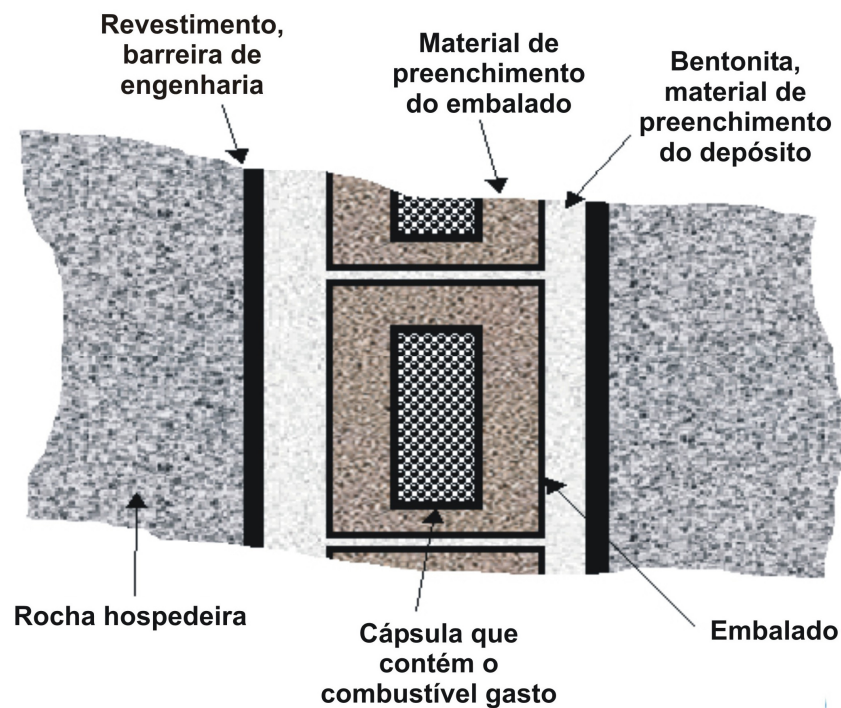


Figura 2.1: Ilustração do ambiente onde são depositados os rejeitos de alto nível de radiação em formações geológicas mostrando a bentonita como barreira de engenharia.

O fator geológico é o mais importante da Terceira fase, pois este é responsável pela transformação do material utilizado nas barreiras de engenharia. No caso da AE, a transformação deste material instável (altamente reativo) em material estável (cristalizado) seria uma solução para esta situação.

Acima de tudo, o sistema de multi-barreira, que inclui bentonita, deve ser designado para conter uma grande faixa de radionuclídeos em ambas as formas, catiônica e aniônica,

particularmente ^{99}Tc , ^{129}I , ^{79}Se , ^{135}Cs , ^{239}Pu , ^{237}Np e ^{235}U devido as suas radiotoxicidades, mobilidade geoquímica e grandes tempos de meia-vida [19]. A baixa condutividade hidráulica, resultante do inchamento da bentonita sob tensão de confinamento, protege o ambiente ao redor, da cápsula que contém o combustível gasto, contra os efeitos de todas as combinações de processos: termais, hidráulicos, mecânicos e químicos. Outra propriedade importante inclui uma alta capacidade de troca de cátions, alta superfície de sorção e estabilidade mecânica a forças hidráulicas dentro do meio rochoso [7]. No entanto, a AE, no que se refere à radiação emitida pelos rejeitos radioativos (raios X, gama, beta, nêutrons, alfa), tem comportamento convencional em termos de blindagem.

As propriedades das bentonitas como barreiras de longo prazo para rejeitos radioativos tem sido, atualmente, objeto de muitas pesquisas, algumas, recentemente, cobrindo 42 publicações de um capítulo especial da revista *Applied Clay Science* [21].

Por outro lado, temos que os argilominerais são, sistematicamente, considerados como formados sob as condições de superfície (baixas temperaturas e pressão). No entanto, argilas podem ser formadas sob condições extremas: meio inter-estrelar, zonas de subducção, fluxo de lava, etc. Estes testemunhos (amostras) de condições de formação atípicas trazem questões fundamentais sobre qual é o campo de estabilidade destes materiais. Sob esse aspecto, a síntese experimental fomenta faixas de pressão-temperatura, dependentes da cinética (tempo) [22].

Entender e interpretar regiões pressurizadas na abaixo da superfície terrestre continua sendo um desafio para a indústria do petróleo. Por definição, região pressurizada (*overpressure*) é uma região que esta sob uma pressão que excede a pressão hidrostática de uma coluna de água ou formação salina a partir de certa profundidade. Apesar de grandes esforços e trabalhos que têm sido feitos no campo de entender as regiões pressurizadas, isto não foi completamente esclarecido [23]. Este aspecto será retomado no capítulo 2.2.1.

No que se refere a estudos realizados sob altas pressões e altas temperaturas com esmectitas verifica-se, através do escasso material encontrado na literatura, que o assunto é original. Uma das poucas referências (Nakasawa *et al.* 1992) é relacionada à síntese de esmectitas sob APAT.

As condições investigadas por Nakasawa *et al.* (1992) 5,5 GPa e 1600°C, que serão melhor discutidas em capítulo específico (2.5), correspondem àquelas encontradas no manto terrestre [24].

Finalmente, entender o comportamento da estrutura da esmectita em condições extremas de pressão e temperatura é de grande interesse tanto do ponto de vista tecnológico

(barreiras de engenharia para RAN e para a indústria do petróleo) e do ponto de vista geológico (zonas de subducção).

2.2 ESTRUTURA DAS ESMECTITAS

Argilas são sedimentos e podem ser encontradas na forma de rocha (como a bentonita), encontradas na natureza e sendo constituídas predominantemente de argilominerais, podendo possuir outros constituintes: minerais não argilosos, substâncias orgânicas e inorgânicas, cátions adsorvidos e sais solúveis [16]. Argilominerais são, em geral, silicatos de alumínio hidratados, pertencentes à família dos filossilicatos, que constituem a fração predominantemente coloidal dos solos, sedimentos e rochas [14].

Os argilominerais geralmente possuem uma estrutura cristalina complexa, pois além da interstratificação de diversas esmectitas e outros filossilicatos, costumam ocorrer substituições isomórficas na rede, não permitindo uma definição única de sua fórmula química [14, 16]. Podem ser encontrados sob forma de argilas, rocha mineral simples ou agregado de vários minerais [14].

As esmectitas são filossilicatos e algumas de suas características são:

- Unidade estrutural tipo 2:1;
- Carga superficial entre 0,2 e 0,6 por fórmula unitária; e
- Expansão (afastamento das camadas), quando em presença de água.

A estrutura dos filossilicatos é composta por dois tipos de unidades estruturais: uma folha de tetraedros de sílica, ligados pelos oxigênios localizados nos vértices da base, e uma folha de octaedros de alumina ligados pelas faces laterais [25]. A Figura 2.2 ilustra a unidade estrutural 2:1 das esmectitas e detalhes de sua estrutura.

A esmectita representa a família de minerais como a montmorilonita, beidelita, saponita, e nontronita. A bentonita, como já mencionado, é uma rocha composta principalmente pelo argilomineral montmorilonita, do grupo da esmectita [17]. Essa família de minerais contém duas folhas de tetraedros de sílica. As folhas octaédricas podem ser dos dois tipos: dioctaédrico ou trioctaédrico [23]. Os octaedros são ligados entre si por compartilhamento de seus seis vértices. Isto significa que cada ânion está ligado a três cátions no tipo trioctaédrico e ligado a dois cátions no tipo dioctaédrico onde o terceiro sítio fica vago [22]. As folhas são contínuas nas direções “a” e “b” e são empilhadas na direção “c”, como mostrado na Figura 2.3.

A nomenclatura advém de contextos históricos [28]:

- *Bentonita* – nome dado por Knight em 1898 para uma argila saponácea vinda da formação de *Fort Benton* do período cretáceo em Wyoming (EUA); e
- *Montmorilonita* – argila encontrada perto de Montmorillon, França; nomeado por Cronsted em 1788 e depois referido por Damour e Salvetat em 1847.

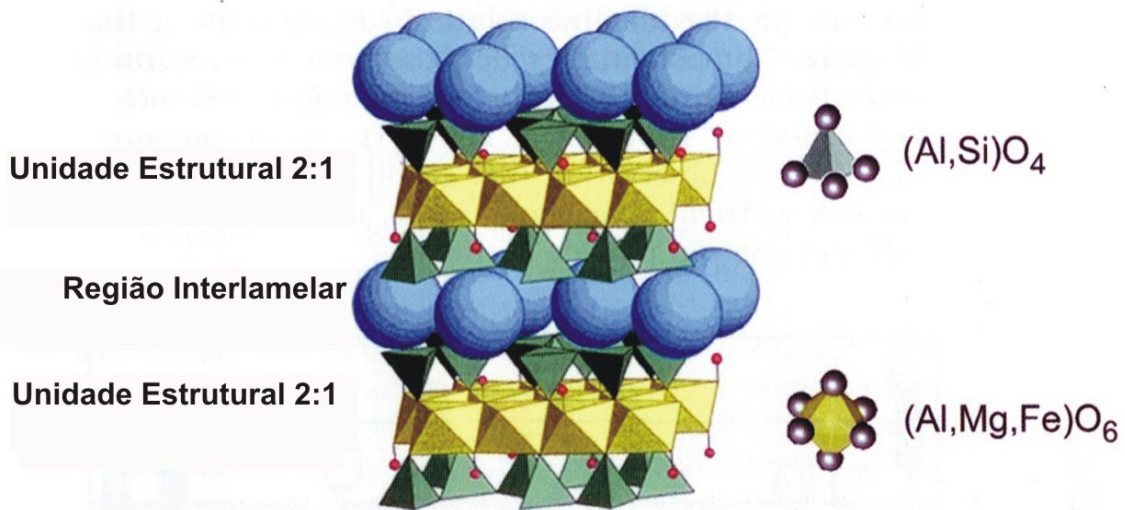


Figura 2.2: Esquema ilustrativo de uma estrutura 2:1 de camadas expansivas das argilas como aquelas encontradas para as bentonitas. Duas camadas de cátions limitados por 4 oxigênios (tetraedro) formando um “sanduíche” de cátions limitados por 6 oxigênios (octaedros) para fazer a camada de silicatos. Essas camadas são formadas em pilhas, com água e cátions interlamelares entre elas. A grande esfera representa os cátions hidratados e as esferas pequenas são os íons hidrogênio. (adaptado de Williams, 2009)

A distinção entre esmectita e bentonita é frequentemente ignorada, especialmente na divulgação comercial desses materiais. Uma das características das partículas individuais da esmectita é que, usualmente, possuem dimensões menores que 2 μm , lateralmente, e, tipicamente, 1 a 20 nm de espessura [17].

No tipo de estrutura desses minerais, as folhas de tetraedros de camadas adjacentes mantêm átomos de oxigênio em posições opostas, enfraquecendo a ligação entre as camadas. Existe ainda, na superfície das camadas, um potencial repulsivo devido à carga gerada pelas substituições isomórficas. A carga superficial e a hidratação dos cátions interplanares contribuem para o aumento da distância entre as camadas quando em presença de água. A esmectita possui uma rede capaz de sofrer expansão, na qual as superfícies das camadas estão

disponíveis para a hidratação e troca de cátions. A camada possui uma carga permanente que varia entre 0,2 e 0,6 por unidade de célula [29]. A carga é o resultado da carga elétrica carregada por um único próton ou a carga elétrica carregada por um único elétron. Esta carga é a razão das moléculas estarem empilhadas na direção “c”, formando a rede cristalina (Figura 2.3).

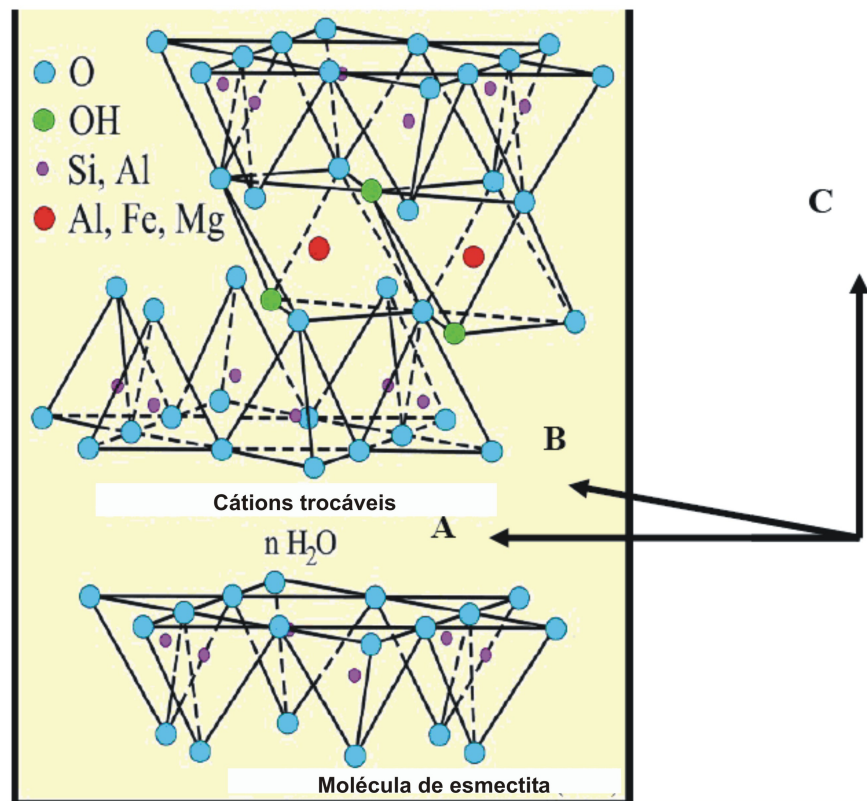


Figura 2.3: Esquema em três dimensões de uma molécula de esmectita, que consiste de uma folha de sílica tetraédrica na parte inferior e uma folha de alumina octaédrica na parte superior. Entre as camadas pode-se observar a região interlamelar onde pode acontecer a troca de cátions. O empilhamento ocorre no eixo “c”. (adaptado de Hunnur, 2006).

O cátion predominante (T, representado pela pequena esfera lilás na Figura 2.3), nas folhas de tetraedros, é o silício (Si^{4+}) podendo ser substituído por alumínio (Al^{3+}) e, ocasionalmente, por ferro (Fe^{3+}). A razão T/O para folha tetraédrica é T_2O_5 . Em cada tetraedro o átomo de silício (ou alumínio) está equidistante dos quatro átomos de oxigênio ou hidroxilas, necessários para balancear a estrutura. Podemos visualizar estas folhas como se estendendo infinitamente em duas dimensões. Neste contexto os tetraedros de silício são unidos de modo que cada tetraedro fique ligado a três outros tetraedros, formando uma figura hexagonal no espaço entre os tetraedros (Figura 2.4).

Visualizam-se as folhas octaédricas como dois planos de oxigênios empacotados ao máximo, onde os cátions podem ocupar os sítios octaédricos resultantes entre os dois planos desta estrutura. Há três sítios octaédricos e três sítios tetraédricos para cada hexágono definido por sete átomos de oxigênio (um deles fica no centro). A eletroneutralidade é alcançada quando todos os sítios octaédricos (3/3) são preenchidos por cátions divalentes (estrutura trioctaédrica) e quando dois terços (2/3) destes sítios são preenchidos por cátions trivalentes (estrutura dioctaédrica), no entanto isso depende da carga dos cátions presentes nos sítios octaédricos [14].

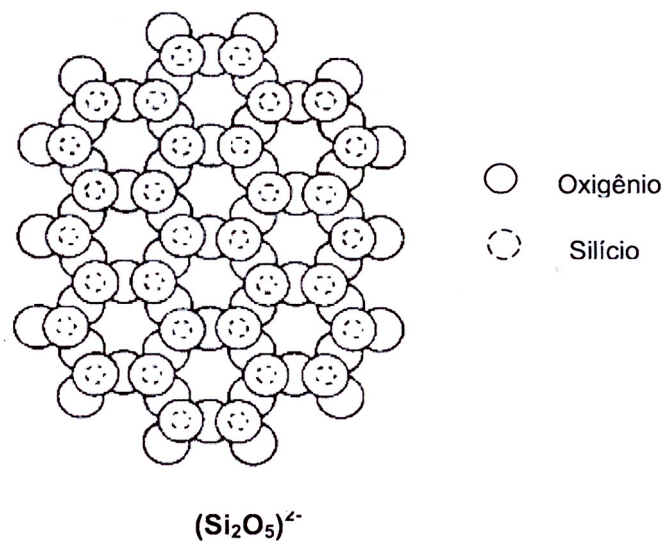


Figura 2.4: Visão superior da folha de unidades tetraédricas de SiO_4 , evidenciando o aspecto hexagonal do arranjo. (adaptado de Aranha 2007)

Substituições isomórficas podem ocorrer tanto nas posições tetraédricas quanto nas octaédricas, definindo o mineral e suas propriedades físico-químicas. Nos tetraedros, a substituição mais comum é a do íon Si^{4+} por Al^{3+} , enquanto os octaedros podem ser ocupados por Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} e/ou Fe^{2+} [15, 30].

Um desbalanceamento elétrico é provocado por este tipo de substituição, que é compensado por cátions, como Na^+ e Ca^{2+} (e mais raramente H_3O^+ , K^+ , Mg^{2+} e outros), que se posicionam entre as lamelas, gerando forte potencial repulsivo na sua superfície. Assim, um dos fatores que contribui para o aumento da distância entre as camadas quando em presença de água é o desbalanceamento elétrico gerado por substituições isomórficas, compensado pela presença dos cátions interplanares. A principal característica da esmectita é possuir uma rede

capaz de sofrer expansão, na qual todas as superfícies das camadas estão disponíveis para a hidratação e troca dos cátions interplanares [14, 31].

O alumínio pode substituir até metade do silício, levando a um aumento destas dimensões, pois a distância Al-O (1,77 Å) é maior do que Si-O (1,62 Å) [31]. Um dos fatores que permitem o compartilhamento de átomos de oxigênio entre as folhas são as dimensões e simetrias dos tetraedros e octaedros, podendo uma folha octaédrica compartilhar átomos de oxigênio com uma ou duas folhas tetraédricas. A combinação de uma folha octaédrica com uma ou duas tetraédricas é denominada lamela (ou camada unitária). As lamelas são empilhadas para formar a rede cristalina. Espaçamento basal (Figura 2.5B) é a distância entre o plano de uma lamela e o plano correspondente da lamela seguinte. Na lamela, as folhas são ligadas por ligações covalentes e, portanto, estáveis. As lamelas da rede cristalina são mantidas unidas por forças de Van der Waals, o que favorece a clivagem no plano basal, Figura 2.5 [14].

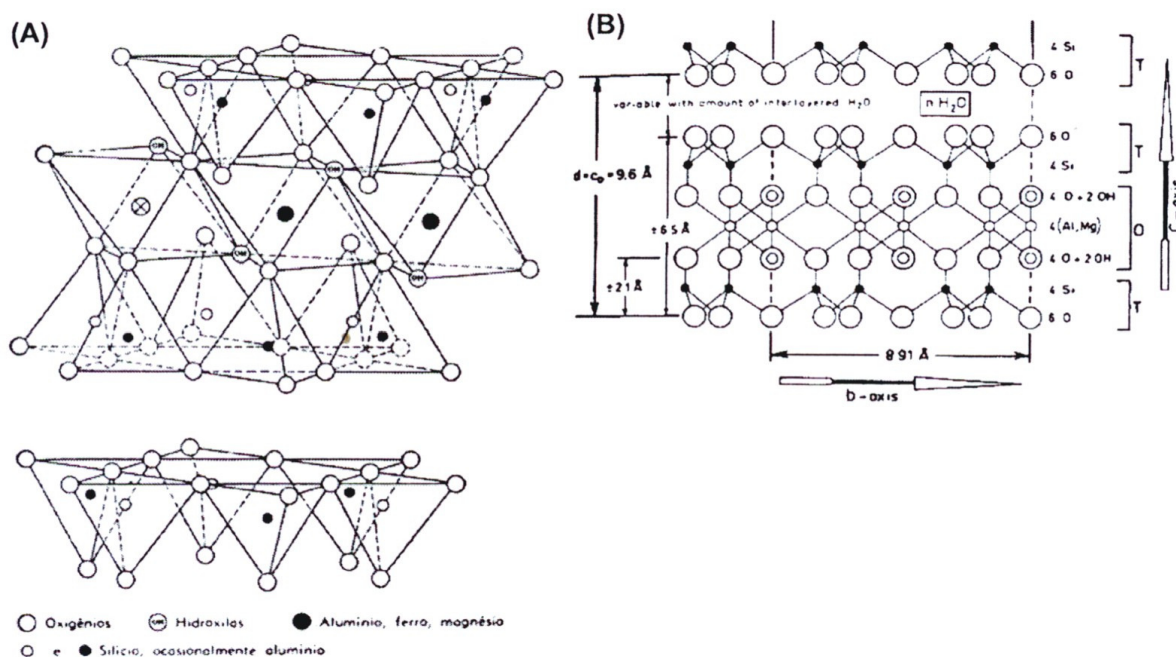


Figura 2.5: Esquemas estruturais de uma montmorilonita (filossilicato 2:1 dioctaédrico do grupo das esmectitas). (adaptado de A: Dana, 1983; e B: van der Marel & Beutelspacher, 1976)

Adicionalmente, a facilidade em trocar os cátions interplanares reflete-se numa capacidade de troca catiônica (CTC) na faixa de 60 a 170 meq/100 g, e as principais propriedades tecnológicas das esmectitas completam-se com as elevadas áreas superficiais, que podem atingir 800 m²/g [14].

O fator mais importante da capacidade de inchamento costuma ser a natureza do cátion interplanar. Uma vez que íons, como o cálcio ou o potássio, forem predominantes, o número de camadas de águas de hidratação será menor, com menor separação das camadas, enquanto que se o íon for sódio, esta se hidrata muito facilmente, e se estiver presente em quantidades apreciáveis, a esmectita apresenta alta capacidade de inchamento [14, 33].

2.2.1 Transformação esmectita – ilita

A molécula da ilita é obtida facilmente a partir da molécula de esmectita, após um tratamento térmico envolvendo potássio, e sua estrutura é de interesse para o presente trabalho. A pressão ambiente e em temperaturas próximas a 100°C, na presença do íon potássio, a transformação da esmectita para ilita tem início. A Figura 2.6 ilustra esta transformação. Pode ser observado na figura a molécula de esmectita em um meio aquoso rico em K^+ , este meio (e seu respectivo cátion) é representado pelo sinal positivo nesta figura. Na Figura 2.6B, após tratamento térmico, é visto o início da transformação esmectita para ilita, mostrando um inter-estratificado destes dois minerais. A ilita está representada pelo colapso da estrutura em torno da molécula de potássio, este cátion “prensado” pode ser visualizado pelos dois círculos pontilhados. Finalmente, a Figura 2.6C ilustra a completa transformação quando só há molécula de ilita no arranjo cristalino.

Freed e Peacor (1989) estudaram grande número de amostras retiradas do Golfo do México, tabularam a temperatura e a profundidade observadas no início e na conclusão da transformação. Eles determinaram que o início da transformação varia de 58 até 92°C e a transformação completa varia de 88 a 142°C. Como houve profundidade no processo, concluiu-se que também há pressão envolvida. Logo, esta variação de temperatura encontrada é em função da pressão.

Experimentos usando cloreto de potássio documentam que a extensiva transformação da esmectita para ilita aparece, mas em temperaturas na ordem de 300°C [23].

A molécula de ilita possui uma estrutura similar à molécula esmectita. A ilita se diferencia da esmectita na deficiência de carga que é o dobro da esmectita e que sua estrutura unitária é feita por uma folha octaédrica de alumina “prensada” entre duas folhas tetraédricas de sílica sob a molécula de potássio. Devido à posição da deficiência de carga da estrutura da ilita ser fixa (a deficiência é grande na folha de sílica, na esmectita é na folha octaédrica) os íons polares não podem entrar no espaço interlamelar. Assim, não há expansão da molécula

de ilita. Adicionalmente, os cátions que fazem o balanço da carga interlamelar não podem ser trocados [23]. A Figura 2.7 mostra a estrutura da ilita, podendo ser notada grande semelhança com a estrutura da esmectita (Figura 2.2).

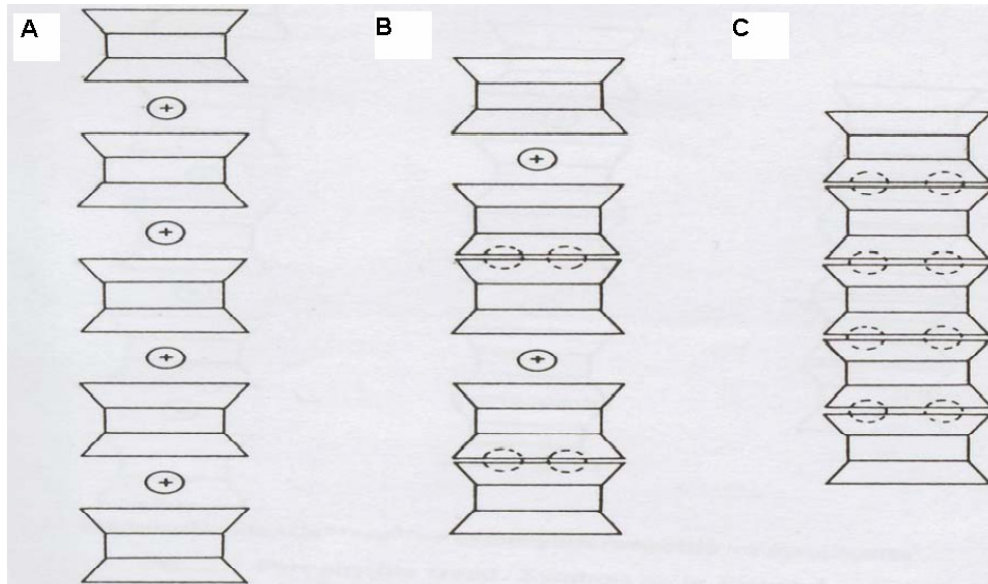


Figura 2.6: Ilustração da geração da molécula de ilita a partir da molécula de esmectita. A: molécula de esmectita em ambiente aquoso rico em K^+ , representado pelo sinal positivo. B: inter-estratificado de esmectita e ilita. C: molécula de ilita. (adaptado de Hunnur 2006)

As esmectitas dioctaédricas são muito reativas e se transformam em Ilita (ou mica) através de uma série de camadas mistas I/S (Ilita/Esmectita) [41, 42]. Temperaturas de cerca de $400^{\circ}C$ correspondem a tempos de síntese muito curtos (poucos dias). Para tempos mais longos e na presença do íon K^+ , as esmectitas se transformam em minerais I/S e depois em mica. A cinética (tempo) tem um efeito que prevalece na síntese de altas temperaturas.

Muitos estudos têm sido feitos para entender a transformação da esmectita para a ilita. Como essas transformações são ligadas a regiões de geração de hidrocarbonetos, a indústria de petróleo tem acompanhado com interesse o desenvolvimento nesses campos de pesquisa com interesse. Perry e Hower (1970) observaram que, no Golfo do México, as zonas apresentaram significantes regiões pressurizadas onde ocorriam muitas transformações de esmectita para ilita. Eles concluíram que essa transformação era o principal motivo para a geração de pressurização (*overpressure*). A esmectita possui capacidade de reter água superior se comparado com a ilita, é lógico supor que a transformação da esmectita para ilita resultasse em liberação de molécula de água. Em função disso, tem sido verificada e estudada a extensa

geração de água em algumas regiões e a causa de regiões pressurizadas correlacionadas a transformações esmectita-ilita têm sido tópicos de debates.

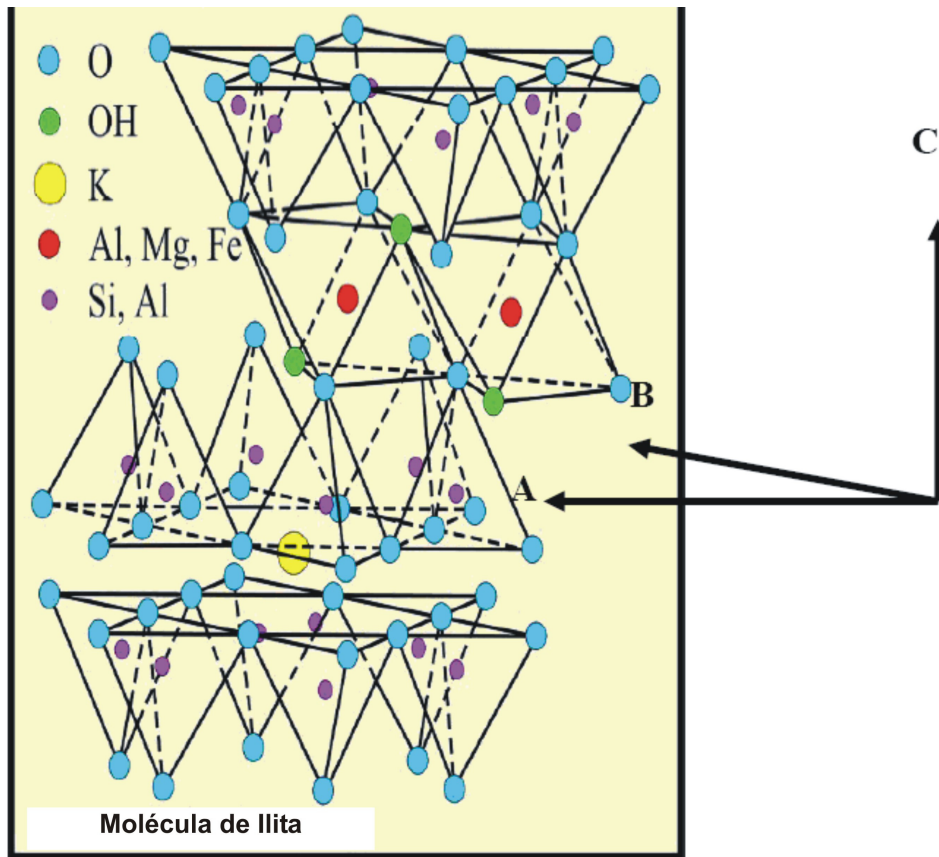


Figura 2.7: Esquema dimensional da molécula de illita. A molécula apresentada é uma illita rica em potássio, K. (adaptado de Hunnur 2006)

2.3 ESMECTITA SOB ALTAS TEMPERATURAS

Nesta e nas próximas seções (2.3, 2.4 e 2.5) será apresentada uma revisão bibliográfica relativa aos objetivos do trabalho. Começando pelos efeitos térmicos na estrutura da esmectita, quando analisados, observa-se a completa perda das camadas de água entre 100 e 250°C, mas, em alguns casos, isto é visto somente a 300°C. Em tal temperatura, uma lenta perda de água constitucional (OH) começa a aparecer. Rápida perda de água (OH) começa em torno de 500°C e isso se completa a 750°C. A desidratação da montmorilonita é reversível até a última parte deste processo se não chegar a sua conclusão, isto é, a montmorilonita pode readquirir a água perdida se não chegar à temperatura limite de transformação de fase. Mesmo com um aquecimento de 600°C, alguma água interlamelar pode ser re-obtida

lentamente [35]. O efeito da temperatura na esmectita será discutido novamente no capítulo de análise térmica.

2.4 ESMECTITA SOB ALTAS PRESSÕES

Situações da natureza onde as esmectitas podem se encontrar sob altas pressões são as regiões de subducção. De acordo com a literatura especializada, quanto maior a pressão, maior a temperatura necessária para expelir a água do espaço interlamelar [44]. Isso seria a explicação de observações que dizem que a esmectita sobrevive a um enterramento profundo em uma zona de subducção [45].

A abundância de esmectitas em sedimentos carregados pela subducção estão muito relacionados com atividade vulcânica que lança cinzas na atmosfera. O vidro é rapidamente alterado na água e forma bentonita que pode ou constituir camadas contínuas ou ser espalhadas em turbiditos (rocha sedimentar, *turbidites*) [12].

Sedimentos ricos em esmectita comportam-se como um lubrificante na zona de descontinuidade sísmica. O soterramento causa necessariamente uma diagênese (mudança química ou física sofrida pelo sedimento) liderando a transformação da esmectita para ilita [22]. A transição esmectita para ilita realiza-se em profundidades maiores que 10 km (Figura 2.8). Esta transição dos sedimentos entra em ruptura subitamente, causando sismos (frente sísmica).

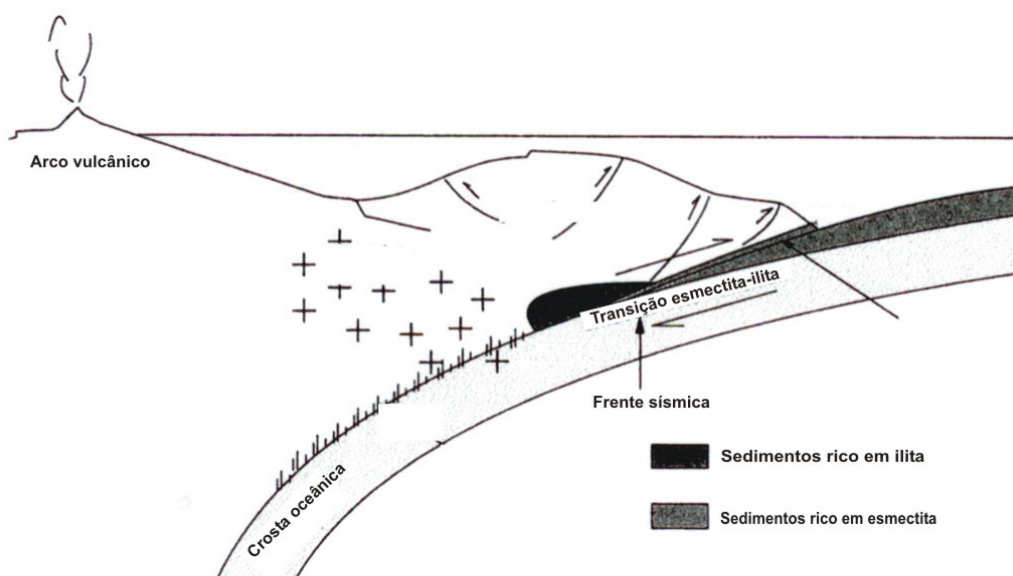


Figura 2.8: Argilas em zonas de subducção, local onde ocorre a transformação da esmectita para ilita. Esta transição causa uma frente sísmica. (adaptado de Meunier, 2005)

Para fins de visualização das ordens de grandeza da pressão em função da profundidade, inclusive para visualizar as que foram empregadas nesta dissertação, a Tabela I apresenta valores de pressão em diversas unidades e suas respectivas profundidades na Terra.

Tabela I: Valores de pressão versus profundidade.

Conversão de unidades de pressão e respectiva profundidade na Terra							
GPa (10^9N/m^2)	Lbf/in ²	atm	kbar ($\text{N/m}^2 \cdot 10^5$)	cm de Hg	m de H ₂ O	kgf/cm ²	Profundidade (km)
1	145.000	9.869	10	750.000	102.100	10.194,677	30
2	290.000	19.738	20	1.500.000	204.200	20.389,354	60
3	435.000	29.607	30	2.250.000	306.300	30.584,031	90
4	580.000	39.476	40	3.000.000	408.400	40.778,708	120
5	725.000	49.345	50	3.750.000	510.500	50.973,385	150
6	870.000	59.214	60	4.500.000	612.600	61.168,062	180
7,7	1.116.500	75.991,3	77	5.775.000	786.170	78.499,013	270

2.5 ESMECTITA SOB ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS

A síntese da esmectita tem sido realizada com sucesso em condições específicas [46]:

1. Na pressão ambiente e a baixas temperaturas ($< 100^\circ\text{C}$);
2. Sob moderadas condições hidrotermais ($100 - 1000^\circ\text{C}$, pressão da ordem de GPa); e
3. Sob extremas condições hidrotermais ($> 1000^\circ\text{C}$ ou pressões > 1 GPa).

No entanto, segundo Kloprogge *et al.* (1999), esmectitas com alta cristalinidade podem ser obtidas quando altas pressões ou altas temperaturas são utilizadas, mas outras impurezas cristalinas estarão sempre presentes.

Nakazawa *et al.* (1992), com vistas a encontrar aplicação industriais, utilizando-se lamelas dos minerais, sintetizou montmorilonitas com excepcional cristalinidade sob altas pressões e altas temperaturas. O material inicial utilizado, vidro (material silicático) com a composição da montmorilonita desidratada, foi tratado na presença de água por 10 - 50 min a pressões menores ou iguais a 5,5 GPa e temperaturas na faixa de $700 - 1600^\circ\text{C}$. Nessas

sínteses foram criados alguns minerais: montmorilonita, coesita, jadeita, cianita e alguma quantidade de uma fase de um material não identificado. Sob estas condições, a quantidade de montmorilonita gerada cresceu continuamente com o aumento da temperatura. Em torno de 1400°C, montmorilonita e coesita eram as fases dominantes; cianita e jadeita estavam presentes em menor quantidade. Em temperaturas abaixo de 1000°C e mesmas condições de altas pressões, nenhuma esmectita foi formada, mas clinopiroxênio e uma fase não conhecida foram encontradas em adição à coesita, jadeita e cianita.

Bai *et al.* (1993), menciona que as montmorilonitas identificadas no experimento de Nakazawa *et al.* (1992) não se formaram simultaneamente com os outros minerais, mas um pouco depois da descompressão. Bai *et al.* (1993) notou que na “reação de volta”, isto é, durante o resfriamento de síntese sob altas pressões e altas temperaturas e na presença de vapor de H₂O, tal condição, em um experimento similar, promoveu o crescimento de grandes tamanhos de grãos nas amostras e sugere que um processo similar pode ter acontecido para as esmectitas cristalizadas produzidas por Nakazawa *et al.* (1992).

O diagrama de fases das esmectitas dioctaédricas (Figura 2.9a), evidencia que, quanto mais baixa é a carga da esmectita dioctaédrica, mais altas são as temperaturas nas quais as mesmas são formadas [22]. Pode ser observado na Figura 2.9a que na pressão de 0,1 GPa, o máximo de temperatura alcançado é 450°C para uma carga tetraédrica de 0,1 por Si₄O₁₀.

Na Figura 2.9b observa-se a curva pressão-temperatura de rochas metamórficas, ou seja, aquelas que são formadas por transformações físicas e/ou químicas sofridas por outras rochas, quando submetidas ao calor e à pressão, num processo denominado metamorfismo. Nesta figura, pode-se observar quais minerais são formados no metamorfismo retrógrado, isto é, que minerais serão formados quando for diminuída a pressão e temperatura de seu estado inicial. A área escura representa o domínio ao qual a esmectita dioctaédrica pode ser cristalizada durante o metamorfismo retrógrado, vemos que ela é formada, dentre outros, a partir da cianita (*kyanite*) [50, 51].

De acordo com a literatura, ainda sob síntese a montmorilonita e a beidelita são formadas abaixo de 400°C em 0,1 GPa [22]. Yamada *et al.* (1991) conseguiu sintetizar essas fases em um puro estado a partir de géis tendo uma razão variável de Si/Al. No entanto, a formação regular montmorilonita/beidelita em camadas mistas apenas ocorre para particulares valores desta razão. Isso indica que a montmorilonita teria uma carga fixa. Para pressões de 0,2 GPa, essas camadas mistas de minerais são formadas com cristobalita a altas temperaturas [49].

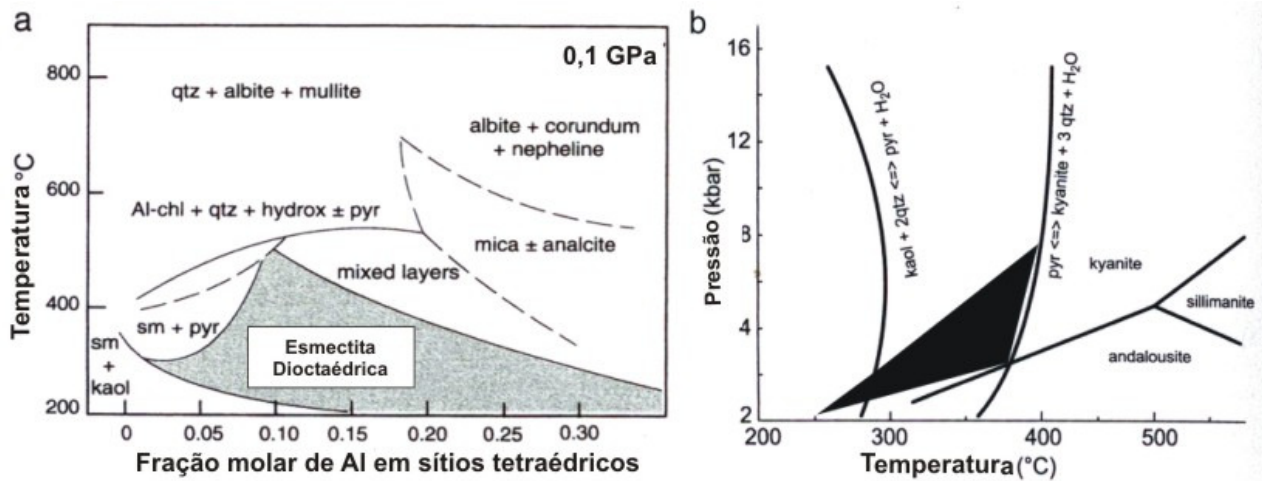


Figura 2.9: a) Diagrama de fase sob pressão de 0,1 GPa mostrando que o campo de estabilidade da esmectita dioctaédrica depende da quantidade de Alumínio presente no sistema; b) Curva pressão-temperatura de rochas metamórficas de alta pressão. A área escura representa o domínio ao qual a esmectita dioctaédrica pode ser cristalizada durante o metamorfismo retrógrado. (adaptado de Meunier, 2005)

Sand *et al.* (1953) observaram que a temperatura máxima para síntese de montmorilonitas foi de 250 – 450°C, no entanto em pressões de aproximadamente 0,1 GPa.

Baseado no trabalho de Koizumi e Roy (1959), Harward e Brindley (1966) sintetizaram esmectitas com várias substituições de composição em 300 – 350°C e 0,1 GPa.

Finalmente, sempre na mesma faixa, ou muito próximo, de temperatura e pressão que os últimos autores trabalharam, Nakazawa *et al.* (1991) sintetizou montmorilonitas por hidratação com Na, vidros de Mg-aliminosilicatos sob pressões hidrotermais de 0,1 GPa com várias razões água/sólido. Em temperaturas de 250 – 400°C, montmorilonitas mal cristalizadas foram formadas como único produto cristalino. Altas temperaturas resultam na formação adicional de cristobalita ou cristobalita e quartzo. Resumindo, esmectitas na série (M)montmorilonita-(B)beidelita foram sintetizadas a partir de vidro a 250 – 500°C e 0,1 GPa. Montmorilonita foi obtida como única fase abaixo de 375°C na composição de faixa $M_{100}B_0$ para $M_{78}B_{22}$.

Não foi encontrado trabalho específico algum sobre a estabilidade da esmectita em APAT.

2.6 CARACTERIZAÇÃO

Nesta seção serão apresentadas as características da bentonita segundo diferentes técnicas analíticas.

2.6.1 Difração de raios X

A DRX é a melhor maneira de identificar a composição de argilominerais. As esmectitas são minerais expansivos e dependem de fatores como carga da camada, localização da carga, cátion interlamelar, umidade e natureza das moléculas polares entre as camadas. Assim, esse é o melhor caminho para determinar a presença da esmectita [24].

A caracterização das esmectitas normalmente é feita observando-se o plano de difração 001, pois estas possuem estrutura lamelar. O valor de espaçamento d correspondente ao pico 001 de uma esmectita pode variar de 12 a 15 Å, em função da substituição isomórfica e dos tipos de cátions de troca [14].

O estudo da DRX de pós permite a identificação de argilominerais e um refinamento na classificação qualitativa. Devido à dimensão de célula b ser mais sensível ao tamanho do cátion e à ocupação do sítio em folhas octaédricas do que as dimensões a e c , a reflexão 060 é utilizada para distinguir entre os tipos dioctaédricos e trioctaédricos. Utilizando-se tempos de contagem longos e velocidades do goniômetro baixas pode-se observar estes picos, que são fracos. Os valores $d(060)$ dependem da quantidade de alumínio na coordenação tetraédrica e da composição da folha octaédrica, logo variam para cada espécie de mineral. Entretanto, podem-se identificar claramente os tipos octaédricos e os dioctaédricos, que possuem valores de $d(060)$ muito próximos. As esmectitas dioctaédricas apresentam $d = 1,49$ Å e as trioctaédricas $d = 1,53$ Å, aproximadamente [34].

Um procedimento para determinar qualitativamente a esmectita entre os tipos dioctaédricos e trioctaédricos é em termos do *parâmetro-b*, que é obtido pelo produto do algarismo 6 pelo espaçamento $d(060)$, onde se b é aproximadamente igual a 9 a esmectita é dioctaédrica e se b for aproximadamente 9,2 a esmectita é trioctaédrica. O plano $d(060)$ situa-se em um ângulo 2θ em torno de 62° [35].

A caracterização dos argilominerais pertencentes ao grupo das esmectitas deve seguir algumas etapas [14]:

- a) Identificação das fases presentes e da distância interlamelar em baixo ângulo, em uma análise preliminar de DRX pelo método do pó;
- b) Identificação da distância interlamelar em baixo ângulo pelo método da lâmina orientada, após fracionamento;
- c) Confirmação da esmectita por meio do teste de troca de cátions por Mg^{2+} seguida de glicolação; e por troca de cátions K^+ e aquecimento a $300^{\circ}C$; e
- d) Identificação de esmectita dioctaédrica ou trioctaédrica, pela observação da reflexão 060.

A glicolação consiste em saturar a amostra com etilenoglicol, este procedimento faz com que etilenoglicol entre nas camadas da estrutura, na região aquosa com cátions trocáveis, fazendo com que a estrutura permaneça com um espaçamento interplanar máximo constante e característico.

A Figura 2.10 apresenta um padrão de difração obtido para uma amostra de esmectita.

A identificação da esmectita é obtida pela comparação dos difratogramas da amostra seca ao ar (pico em aproximadamente $d = 15 \text{ \AA}$) e da amostra trocada com cátion magnésio após glicolação (pico em $d = 18 \text{ \AA}$), obtidos pela técnica da lâmina orientada. A confirmação da identificação é acompanhada pela saturação com potássio e aquecimento a $300^{\circ}C$; neste tratamento, que colapsa a estrutura, tem-se a distância interplanar de 10 \AA [14].

O espaçamento basal medido na amostra natural quando está saturada com etilenoglicol, usualmente varia entre $16,6 \text{ \AA}$ e $17,8 \text{ \AA}$ (para a reflexão 001) respectivamente. O pico distinguido sobre condições glicoladas pode ser observado para um ângulo 2θ ao redor de 5° . Outra importante característica do cristal de esmectita é observada em resultados após tratamento térmico (calcinação). Depois de aquecido, o primeiro pico aparece em torno de 8° que é próximo do pico apresentado pela illita, aproximadamente 10 \AA . A amostra não tratada apresenta reflexão em 2θ para 7° , que é diferente do pico observado na illita sobre as mesmas condições [23].

Nas esmectitas, o espaçamento basal pode variar a partir de um valor mínimo, que corresponde ao estado colapsado da estrutura, de $9,6 \text{ \AA}$. O número de camadas de água da estrutura é influenciado pela natureza do cátion interlamelar; montmorilonitas cálcicas (a mais comum na natureza e a utilizada neste trabalho) geralmente possuem duas camadas por célula e um espaçamento de $15,5 \text{ \AA}$ enquanto que as variedades sódicas (Na) apresentam uma ($d_{001} = 12,8 \text{ \AA}$), duas ($d_{001} = 15,5 \text{ \AA}$) ou três ($d_{001} = 19 \text{ \AA}$) camadas por célula. Os espaços interlamelares da esmectita podem ser penetrados não somente por água e cátions trocáveis, mas também por certos cátions orgânicos e uma variedade de líquidos orgânicos [35].

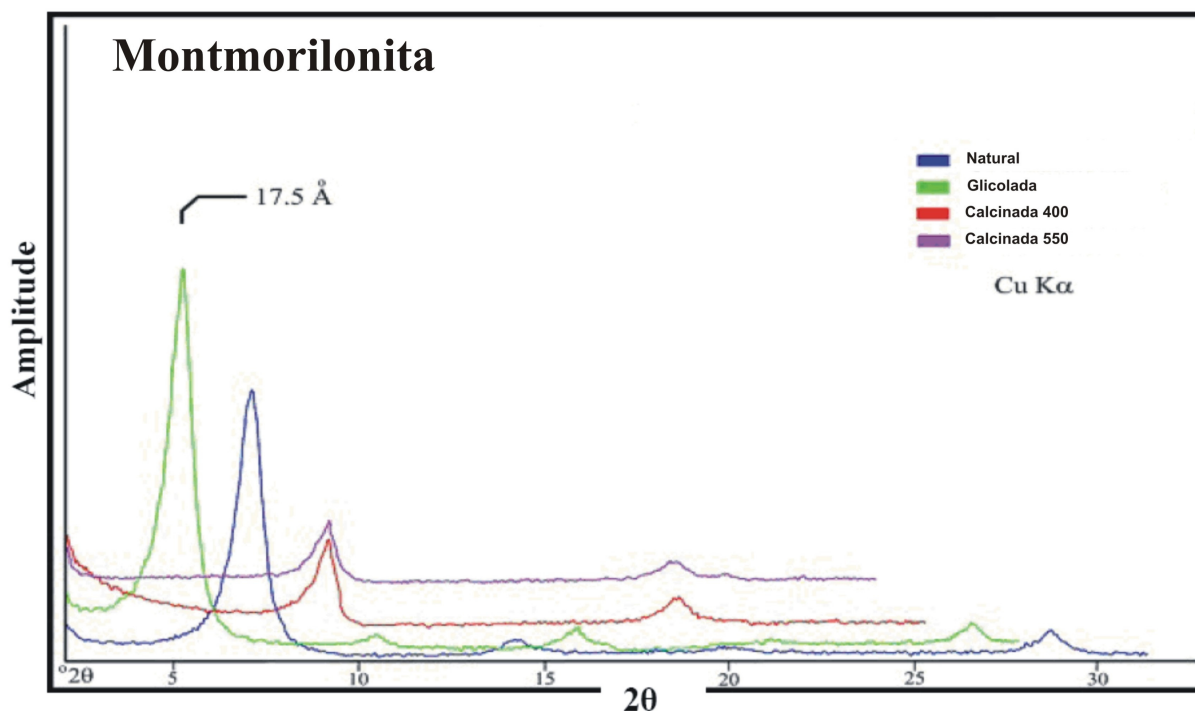


Figura 2.10: Difratoograma da esmectita, onde a amplitude é apresentada em função do ângulo de difração (2θ). O primeiro pico quando glicolado aparece em 5° e espaçamento (d) de $17,5 \text{ \AA}$. Sobre condições extremas de calor (calcinadas a 400 e 550°C) e excesso de K^+ o pico aparece em 8° (ilita). Na amostra não tratada (natural) aparece um pico em 2θ igual 7° . (adaptado de Hunnur 2006)

Quando em tratamento térmico entre 100°C e 200°C , as esmectitas perdem sua camada interlamelar de água (reversível) e o espaçamento basal que pode variar de 12 e 15 \AA chega, após o aquecimento, a 10 \AA . Com aquecimento em 500°C , este espaçamento pode ser reduzido a distâncias entre $9,6$ e 10 \AA , dependendo da natureza do cátion interlamelar [35].

2.6.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho mostra-se como uma ferramenta importante para a caracterização das substituições isomórficas e, conseqüentemente, para a classificação do tipo de argilomineral, levando em conta que os argilominerais são filossilicatos e que diferem entre si pela estrutura cristalina e pela composição. É possível analisar materiais cristalinos ou amorfos, pois esta é uma técnica baseada na frequência de vibração das ligações entre os

átomos. A frequência de vibração depende das massas atômicas dos átomos envolvidos na ligação, da energia da ligação e de outros átomos localizados próximos [14].

À temperatura e umidade ambientes, a água é o único composto polar presente no espaço interplanar das esmectitas [14].

A água adsorvida pelas esmectitas está intimamente relacionada ao tipo de cátion interplanar, assim, existem dois tipos de água interplanar e a existência destes dois tipos de água em esmectitas tem sido observada pela espectroscopia de infravermelho [14]:

- Tipo I - refere-se a uma primeira camada de água ligada ao cátion trocável e está aparentemente envolvida em ligações de hidrogênio fracas, que podem ser detectadas como uma banda ou ombro entre 3650 e 3570 cm^{-1} , além de uma forte absorção próxima a 1630 cm^{-1} ;
- Tipo II - camada de hidratação secundária (mais externa), estando indiretamente ligada ao cátion, possuindo maior mobilidade que a do tipo I, e apresentando uma banda principal larga na região de 3430 e 3350 cm^{-1} e um ombro em baixa frequência em 3230 cm^{-1} e, ainda, uma absorção mais fraca relativa à vibração angular da ligação H-O-H a 1630 cm^{-1} .

O espectro de infravermelho da água interlamelar na região de estiramento da ligação O-H é complexo devido à superposição das bandas destes dois tipos de água. Além disso, na montmorilonita os grupos O-H estruturais também absorvem em 3600 cm^{-1} .

O espectro infravermelho de argilominerais pode ser dividido em quatro regiões [36]:

- I) 4000 a 3200 cm^{-1} – estiramento da ligação OH;
- II) 1200 a 950 cm^{-1} – estiramento da ligação Si-O-Si e Si-O-M (M = Al, Mg, Fe);
- III) 950 a 600 cm^{-1} – vibração angular de grupos OH;
- IV) Abaixo de 600 cm^{-1} – vibração angular de Si-O-Si e Si-O-Al.

As frequências das vibrações de estiramento e angular dos grupos hidroxila são especialmente úteis no estudo da estrutura da esmectita, porque elas refletem o arranjo dos átomos nas folhas octaédricas.

2.6.3 Análise térmica

A análise térmica envolve a observação de uma propriedade física de uma amostra e como esta propriedade varia com a mudança de temperatura. As propriedades que refletem as variações de estrutura e de composição do argilomineral podem ser observadas nas

temperaturas em que ocorre a desidroxilação de argilominerais, utilizada para uma identificação qualitativa. Filossilicatos dioctaédricos, por exemplo, desidroxilam em temperaturas mais baixas do que os trioctaédricos [14].

As técnicas termoanalíticas distinguem entre a água livre adsorvida (H_2O) e as hidroxilas estruturais (OH) com base na energia dos sítios. Denomina-se a água ligada fracamente de *água de desidratação* e a ligada fortemente de *água de desidroxilação* [37].

Após o aquecimento dos filossilicatos a água liberada origina-se dos grupos OH (estruturais fortemente ligados) e das moléculas de água. Os grupos hidroxila estão presentes na junção entre as folhas tetraédricas e as octaédricas. As moléculas de água, que estão fracamente ligadas à estrutura, estão localizadas no espaço interplanar como uma camada de hidratação em torno dos cátions, ou na superfície externa [35].

Pode-se descrever três processos térmicos específicos para as esmectitas [38]:

1. Efeito endotérmico acentuado, na faixa de 100 a 250°C, corresponde à perda de massa da remoção da água adsorvida. A desidratação é reversível se a temperatura não ultrapassar 250°C. A quantidade de água adsorvida depende da umidade relativa e do tipo de cátion interplanar. Este evento térmico não fornece informação suficiente para a identificação do tipo de argilomineral. O que se pode concluir é que a energia de hidratação do cátion interplanar influencia no formato do pico que surge na curva da análise termodiferencial.
2. Efeito também endotérmico; resulta da perda de massa da remoção dos grupos hidroxilas estruturais, presentes na junção entre as folhas tetraédricas e as octaédricas, na forma de vapor de água. Para esmectitas este efeito pode ocorrer na faixa de temperaturas de 400 a 900°C. Um primeiro evento, mais acentuado, nesta região refere-se à perda das hidroxilas ligadas aos octaedros, em seguida um evento mais suave refere-se à perda gradual das hidroxilas ligadas aos tetraedros e que se estende até 900°C. A faixa de temperatura onde ocorre a desidroxilação pode variar em função da estrutura e da composição do argilomineral.
3. Efeito endotérmico seguido de efeito exotérmico, sem perda de massa; e refere-se a uma reorganização estrutural, aproximadamente a 850°C.

3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1 TÉCNICA DE ALTA PRESSÃO

3.1.1 Fundamentos gerais

A capacidade para processar amostras de grande volume a pressões maiores que 5 GPa é uma parte importante da tecnologia das altas pressões [57]. As condições da combinação de alta pressão e grande volume são procuradas em muitas experiências da Física, Geociências e Ciências dos Materiais [56, 62].

Aplica-se o termo “alta pressão” para pressões acima de 1 GPa (aproximadamente 10.000 atm). A geração de alta pressão pode ser estática ou dinâmica [60, 61]. Na estática, ela pode ser obtida pela aplicação direta de força mecânica sobre uma dada superfície por meio de uma prensa.

Para produzir a força necessária à geração de altas pressões, são usadas prensas hidráulicas. Existem vários tipos de câmaras de alta pressão, dentre os quais o pistão-cilindro é sistema mais simples de aplicar alta pressão a uma amostra [56, 60, 61, 62].

No sistema pistão-cilindro, para produzir altas pressões, são empregadas câmaras do tipo bigornas. Nestas, altas pressões são obtidas pela diminuição do volume onde situa-se a amostra, pela aproximação de bigornas cujas faces estão colocadas em lados opostos [56, 62].

No sistema de pressão em câmaras do tipo bigornas, temos o dispositivo de Bigornas de Bridgman, que se constituem de duas bigornas opostas com forma de cone truncado (Figura 3.1). Essas bigornas são construídas com material duro, especialmente “metal duro” (WC+Co), mas extremamente frágil, com resistência à tração significativamente inferior à resistência sob compressão [60, 61].

O funcionamento das Bigornas de Bridgman baseia-se no princípio de “suporte massivo”, onde uma área pequena pode ser submetida a uma tensão maior que o limite de resistência mecânica usual do material, se houver um suporte grande de material atrás de si. Esse limite depende fortemente, no caso das bigornas, do ângulo cônico usado, podendo ser da ordem de 4 vezes o limite de resistência usual do material, para ângulos em torno de 5°.

Usando esse tipo de geometria e construindo bigornas em metal-duro, pré-comprimidas pelo cintamento com anéis de aço, podem ser geradas pressões da ordem de 20 GPa [56, 59, 60, 61, 62].

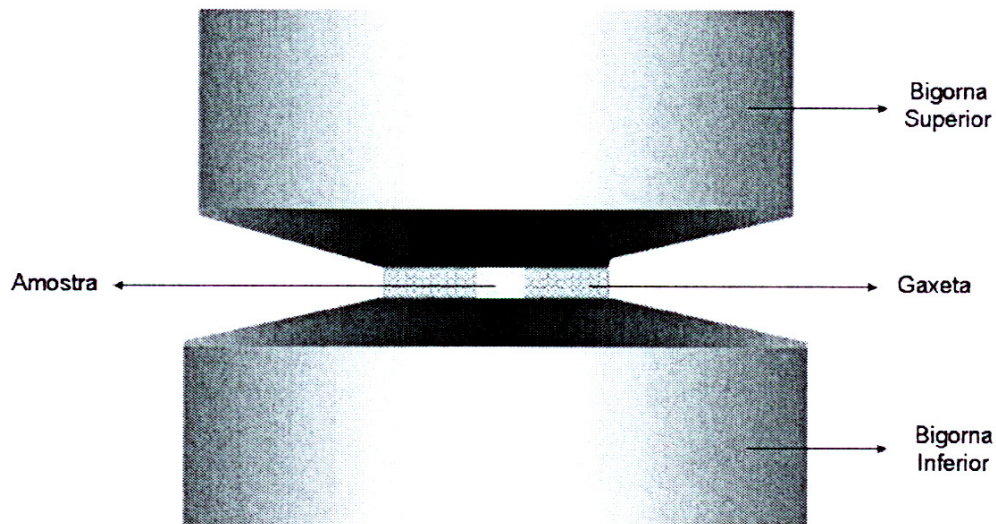


Figura 3.1: Bigornas de Bridgman.

Um fator de grande importância para produção de pressões tão elevadas, além do suporte massivo e da compressão produzida pelos anéis de cintamento, é a sustentação lateral adicional fornecida às bigornas pelo material da gaxeta quando esta é deformada [56, 62].

A gaxeta, neste tipo de configuração, é um elemento chave, que além das funções de selo mecânico e suporte, atua como limitador da espessura e, portanto, do volume, do material a ser comprimido. Esta limitação será determinada pelo coeficiente de atrito interno do material da gaxeta e pelo atrito entre a gaxeta e as bigornas [56, 62].

As principais limitações para a utilização das bigornas de Bridgman são o pequeno volume de processamento associado ao baixo nível de hidrostaticidade a que a amostra é submetida [56, 62].

As evoluções no “design” original das bigornas de Bridgman, redundaram nas câmaras de bigornas com perfil. Nessas câmaras, as bigornas possuem reentrâncias, que permitem um aumento do volume útil de processamento e uma maior homogeneidade da pressão aplicada sobre a amostra. O comportamento das mesmas sob compressão é similar, sendo fundamental para o seu desempenho as propriedades do material usado para construção da gaxeta, que usualmente é feita a partir de pedra litográfica [56, 61, 62]. A câmara de perfil toroidal foi a

utilizada no presente trabalho para realizar os processamentos em altas pressões e altas temperaturas.

A câmara de alta pressão utilizada neste trabalho é composta de duas metades simétricas, cujas bigornas de metal duro (WC sinterizado com Co) apresentam um perfil que é a combinação de uma calota esférica central circundada por um semi-toróide. Se comparado com câmaras similares que usam pistões planos como a bigorna de Bridgman, este perfil permite um aumento do volume de material processado. Entre as duas metades simétricas é colocado um componente fundamental nesse tipo de sistema, a gaxeta, que será detalhada mais adiante [60, 61].

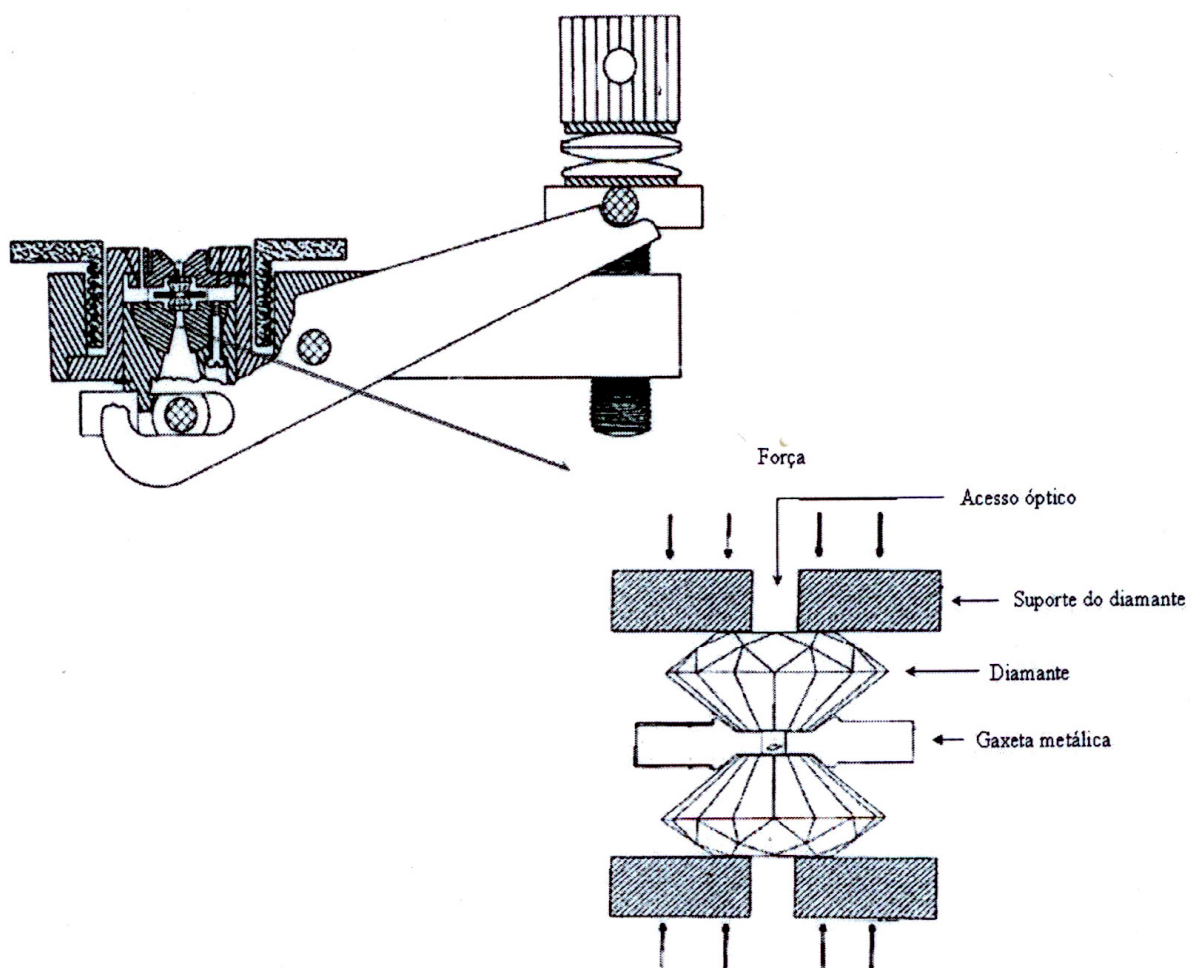


Figura 3.2: Câmara de Bigorna de Diamante. (adaptado de Tavares, 2008)

A Câmara de Bigornas de Diamante (Diamond Anvil Cell – DAC, Figura 3.2) de grande importância para estudos de ciência básica, utiliza bigornas feitas em diamante e permite atingir pressões acima de 400 GPa. Na DAC, a alta pressão é gerada pela aplicação de força sobre uma área muito pequena. O diamante é usado como pistões devido a sua alta

resistência mecânica à compressão e dureza. Além disso, o diamante é transparente a muitas radiações, incluindo radiação eletromagnética na faixa do visível e de raios X de alta energia, o que permite o uso de diversas técnicas de análise *in situ*. Apesar de ser o dispositivo que permite gerar as mais altas pressões estáticas que podem ser obtidas em laboratório, a DAC só permite o processamento de amostras extremamente pequenas ($\sim 10^{-12} \text{ m}^3$) [56, 57, 61, 62].

3.1.2 Sistema experimental utilizado

Neste trabalho, bentonitas foram processadas usando: câmaras toroidais para processamento a pressões da ordem de 8 GPa e temperaturas de até 1000°C, forno para tratamento da amostra a pressão ambiente (1 atm) e temperaturas de até 1000°C e câmaras de bigornas de diamante (DAC) para análises de FTIR *in situ* a pressões de até 12 GPa e à temperatura ambiente (25°C).

3.1.2.1 Câmaras toroidais

As câmaras toroidais são, basicamente, dois pistões construídos em metal-duro, com um cintamento feito com anéis concêntricos (Figura 3.3). O cintamento é feito para submeter os pistões a um estado de tensões compressivo suficientemente alto, para que eles não atinjam seu limite de ruptura à tração, mesmo sob altas pressões de processamento. Os pistões possuem uma reentrância no centro com a forma de uma calota esférica, circundada por uma semitoroidal e concêntrica à primeira. Esse perfil permite uma distribuição mais homogênea da pressão dentro da câmara e um maior volume de processamento comparado com outros desenhos que empregam pistões planos [56, 60, 62]. Com o uso de câmaras toroidais, pode-se atingir pressões até 8 GPa.

Como representado na Figura 3.4, quando as bigornas são deslocadas uma contra a outra, devido à força aplicada, uma pressão P_2 é produzida sobre o material comprimido na cavidade toroidal, enquanto a pressão perto da região central é P_1 , sendo $P_1 > P_2$ [56, 62].

A pressão P_2 , na região toroidal, causa tensões normais e tangenciais na bigorna perto do toróide. As tensões tangenciais na região de reentrância toroidal são menores, mas com sinal oposto àsquelas que atuam na parte central da bigorna, que está sujeita à pressão máxima

P_1 . Em função dessas tensões, a parte central da bigorna é suportada com eficácia e esse suporte aumenta com o aumento da pressão [56, 62].

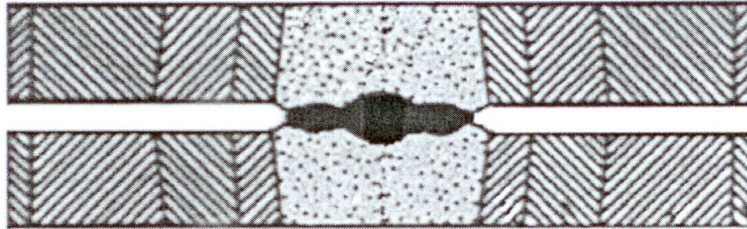


Figura 3.3: Câmara toroidal usada no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados.

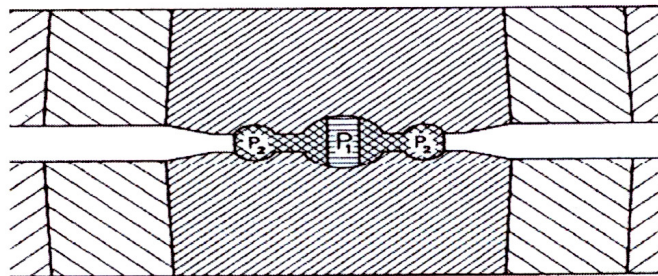


Figura 3.4: Distribuição de pressão na gaxeta durante o processo. (adaptado de Villanueva, 2003)

3.1.2.2 Conjunto gaxeta/célula de reação

O uso de gaxetas compressíveis, que permitem o movimento de bigornas, pistões cônicos ou outros componentes nos aparatos de alta pressão, foi bem estabelecido, desde os trabalhos de P.W. Bridgman com bigornas [56, 62, 63]. Existem diferentes variáveis que permitem à gaxeta cumprir com suas funções [56, 60, 61, 62]:

- Transmissão e distribuição da força externa aplicada: que ocorre pelo movimento do material da gaxeta, ocasionado por sua simples compressão, pelo seu escoamento plástico, ou pela combinação da compressão e escoamento.
- Atuação como selo mecânico: confinamento do material que está sendo comprimido pelas bigornas que avançam. Sendo as forças de compressão e confinamento antagônicas, estas devem ser equilibradas.

- Fornecimento de suporte lateral adequado para as bigornas: adequando-se à borda interna da gaxeta, as superfícies dos componentes do aparato de alta pressão estão sujeitas a toda pressão gerada no interior da câmara. Por outro lado, as superfícies que não estão em contato com a gaxeta estão expostas só à pressão atmosférica. Idealmente, a pressão exercida pela gaxeta contra os componentes do aparato deveria decrescer gradualmente, desde um valor máximo, na superfície em contato com o material a se comprimido, até a pressão atmosférica na borda da gaxeta. Dessa forma, seria evitada uma linha demarcadora rígida entre a pressão no interior da câmara e a pressão atmosférica, não acontecendo um gradiente abrupto de tensão sobre o material das bigornas.

Os componentes do aparato podem suportar maiores concentrações de carga quando o diâmetro da gaxeta e o gradiente de pressão são convenientemente escolhidos. Os padrões para o gradiente de pressão podem ser alterados pela escolha do material da gaxeta, ou pela mudança no perfil da sua seção transversal desde a região central até a borda exterior. A gaxeta deve ter um desenho que permita cumprir com as funções acima especificadas e operar sem absorver uma parcela significativa do trabalho mecânico que é realizado para operar o dispositivo. Qualquer absorção de energia deveria ser usada para fornecer um gradiente de pressão mais gradual desde o interior até as bordas da gaxeta, fornecendo uma componente de suporte adequada para as bigornas [56, 62].

Logo, para cumprir esse tipo de função solicitada, o material de que é feita a gaxeta deveria ser extremamente compressível ou deveria escoar com muita facilidade. Essa última condição é cumprida pelos materiais que tem baixo coeficiente de atrito interno. Por outro lado, para confinar o material no interior da câmara, o material da gaxeta não pode ser expelido ou demasiadamente extrudado pelas altas componentes laterais da tensão imposta sobre ela. Para tanto, a gaxeta não deveria ser construída com um material que apresenta baixo coeficiente de atrito interno, ou baixo coeficiente de atrito contra as componentes do aparato de pressão, ou os dois casos. Assim, boa parte do esforço de desenvolvimento da tecnologia de câmaras de alta pressão de bigornas reside na obtenção de um compromisso adequado entre as exigências de propriedades antagônicas para o material da gaxeta [56, 62].

Um dos aspectos fundamentais no desenvolvimento da geometria da gaxeta é a definição da melhor altura inicial. Em princípio, quanto maior a altura da gaxeta maior o volume a ser processado. A altura final da gaxeta sob alta pressão será função dos coeficientes de atrito interno e externo envolvidos no sistema. Assim, quanto maior for a altura inicial

maior será a deformação lateral necessária e, portanto, maior a área sobre a qual estará sendo aplicada a força. Isso possui um efeito de diminuir a eficiência na geração de altas pressões [60].

As gaxetas, usadas nas câmaras toroidais do Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados da UFRGS, são fabricadas usando como matéria base CaCO_3 misturando com Al_2O_3 . Tomando como referências o peso destes materiais, agrega-se PVA. Esse PVA é adicionado na forma de solução aquosa com concentração de 10%.

Depois de passar por um processo de secagem numa temperatura, até atingir uma determinada umidade em relação à massa da matéria seca contida na solução, é pesada uma quantidade de material que permita compactar, numa matriz apropriada. A pressão de compactação usada é de 140 kgf/cm^2 . Depois deste passo, as gaxetas são submetidas a uma temperatura de 100°C durante uma hora à pressão ambiente. No interior das gaxetas é montado um conjunto de elementos especiais, que permitirá o processamento adequado do material escolhido. A configuração dessa célula de reação/processamento permite o isolamento do material do meio externo e a transmissão da pressão para a amostra. Além disso, ela dará condições para o aquecimento da amostra, pela passagem de corrente elétrica através de um elemento resistivo em carbono.

As formas e dimensões da configuração devem permitir uma montagem apropriada e um ajuste tal em seu encaixe no lugar adequado que elimine movimentos de acomodação durante a aplicação da pressão. Com exceção da amostra, todos os materiais que fazem parte da configuração são usinados em torno mecânico.

A configuração usada neste trabalho (Figura 3.5A, observando da direita para esquerda) é formada por um cilindro oco com suas bases circulares separadas, feito em grafite onde, em contato com cada uma das bases de grafite, e na parte interna, encontram-se dois discos de pirofilita, coloca-se um cilindro oco feito em nitreto de boro hexagonal (h-BN) com suas bases circulares livres. No interior desse cilindro de h-BN é que é colocada a amostra a ser processada. Ainda dentro do cilindro de h-BN, existe a possibilidade de ser colocado, dependendo da configuração e dos objetivos do experimento, uma cápsula de metal (comumente chamada de caneca). A Figura 3.5 mostra duas fotografias ilustrando a configuração interna utilizada dentro da gaxeta, na Figura 3.5A temos a configuração vista em perfil e na Figura 3.5B temos a configuração vista de cima, isto é, vista superior.

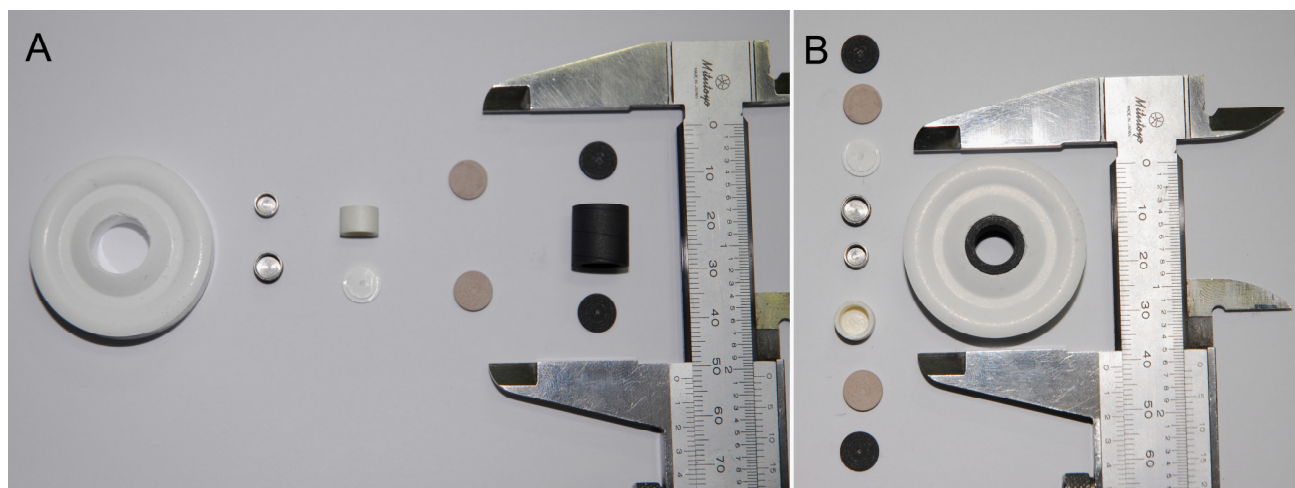


Figura 3.5: Fotografia da configuração interna da gaxeta. A: vista de perfil, B: vista superior.

O cilindro de grafite, que pode ser observado na Figura 3.5B no interior da gaxeta, participa como elemento aquecedor do material confinado no interior da configuração devido a sua alta condutividade elétrica e térmica. O aquecimento é feito eletricamente pela passagem de uma corrente elétrica alternada através deste cilindro. O h-BN é usado por ser um sólido macio (garantindo boas condições de hidrostática sobre a amostra), que adicionalmente possui uma alta inércia química, boa condutividade térmica e ser estável em altas temperaturas (até 2200°C). Isso evita a contaminação da amostra e permite uma distribuição homogênea de temperatura e pressão sobre a mesma até um valor limite em torno de 9 GPa [56, 60, 61, 62].

A pirofilita, que tem uma dureza razoável quando queimada em 1000°C, melhora as condições de hidrostática e a eficiência na geração de altas pressões, pois diminui a variação total do volume do conjunto. Ao mesmo tempo, sua baixa condutividade térmica facilita o isolamento térmico, melhorando a eficiência de aquecimento e a homogeneidade da temperatura sobre o material confinado dentro do h-BN [56, 61, 62].

3.1.2.3 Prensa hidráulica e sistema de aquecimento

Para o processamento das amostras neste trabalho, foi utilizada uma prensa hidráulica com capacidade de atingir 1000 tonf (Figura 3.6). A força aplicada pela prensa, que é proporcional à pressão de óleo, é obtida a partir do sinal de um transdutor tipo LVDT, acoplado ao sistema hidráulico. Por razões de segurança, a pressão de óleo também é monitorada diretamente através de um manômetro [56, 61, 62].

O sistema de acionamento da prensa permite o controle da força aplicada. É possível ajustar a taxa de aumento e diminuição da força, bem como manter uma força constante sobre câmara durante o período de tempo necessário ao processamento em alta pressão [56, 62].

O sistema de aquecimento é controlado mediante um controlador de potência tiristorizado que controla a tensão que alimenta o primário de um transformador de potência. O secundário do transformador de potência é conectado, através dos pistões da prensa à câmara de alta pressão [62].

Os valores de voltagem e da corrente registradas no secundário do transformador de potência são usados para cálculo da potência elétrica requerida para o aquecimento. Na Figura 3.7 observa-se o sistema elétrico utilizado. Esse sistema de aquecimento permite atingir temperaturas da ordem de 2000°C. Para minimizar o aquecimento dos pistões da prensa, emprega-se um sistema de refrigeração que usa, além de 4 ventiladores direcionados para a câmara, um fluxo de água refrigerada permanente durante os processamentos que envolvem temperatura.

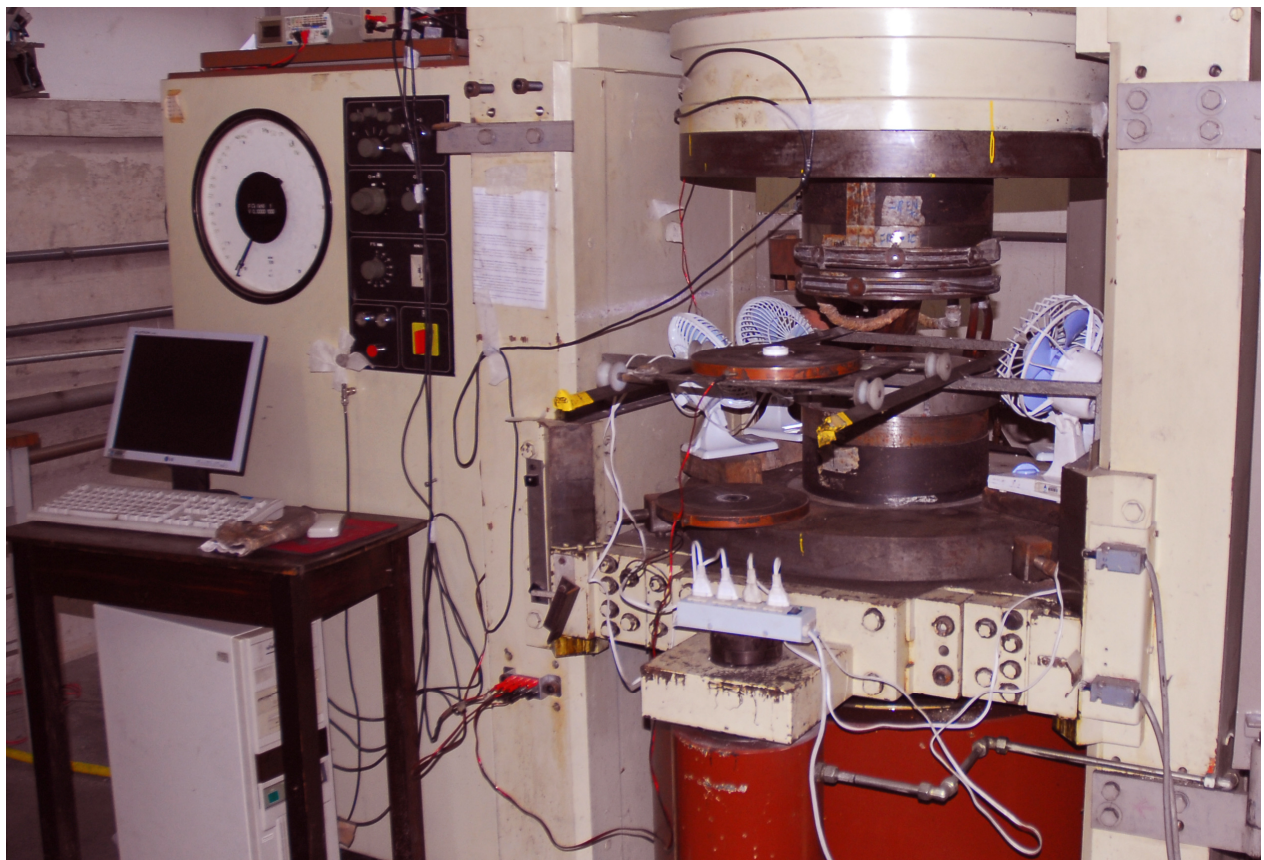


Figura 3.6: Fotografia da prensa hidráulica de 1000 tonf.

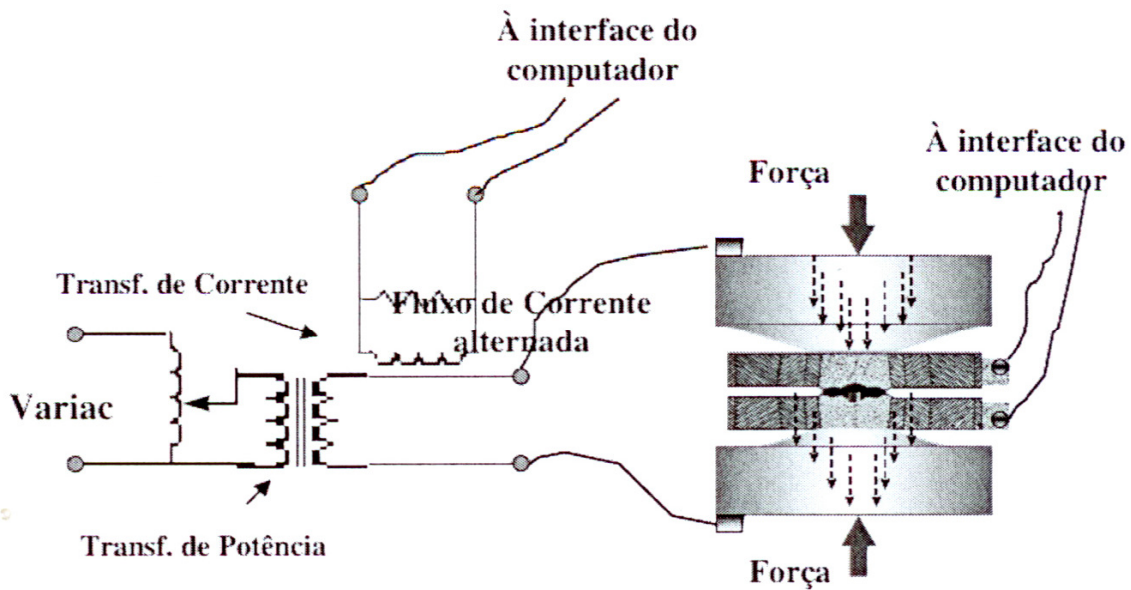


Figura 3.7: Diagrama elétrico do sistema de aquecimento. (adaptado de Villanueva, 2003)

3.1.2.4 Calibração de pressão e temperatura

A medida da pressão a que a amostra está submetida não pode simplesmente ser obtida a partir de uma razão simples entre a força e a área em que é aplicada, isto em função da geometria da câmara toroidal. Assim, é feita uma calibração de pressão com materiais apropriados, que vão formar parte da configuração para o processamento para cada conjunto de gaxetas fabricadas.

O material empregado como calibrante deve ter a característica de apresentar mudanças bruscas na resistividade elétrica pelo efeito da pressão, como consequência de uma transição de fase. A idéia da calibração é estabelecer uma correlação entre a força aplicada e a pressão gerada no interior da câmara, que possa ser usada em processamentos posteriores [56, 60, 61, 62].

Assim, neste trabalho, foi usado o bismuto (Bi) como calibrante de pressão. Os valores de pressão de transformação polimórfica do Bi são, respectivamente, 2,55 GPa e 7,7 GPa [56, 58, 60, 61, 62]. A forma da configuração da célula usada para monitorar a resistência elétrica do calibrante é mostrada na Figura 3.8.

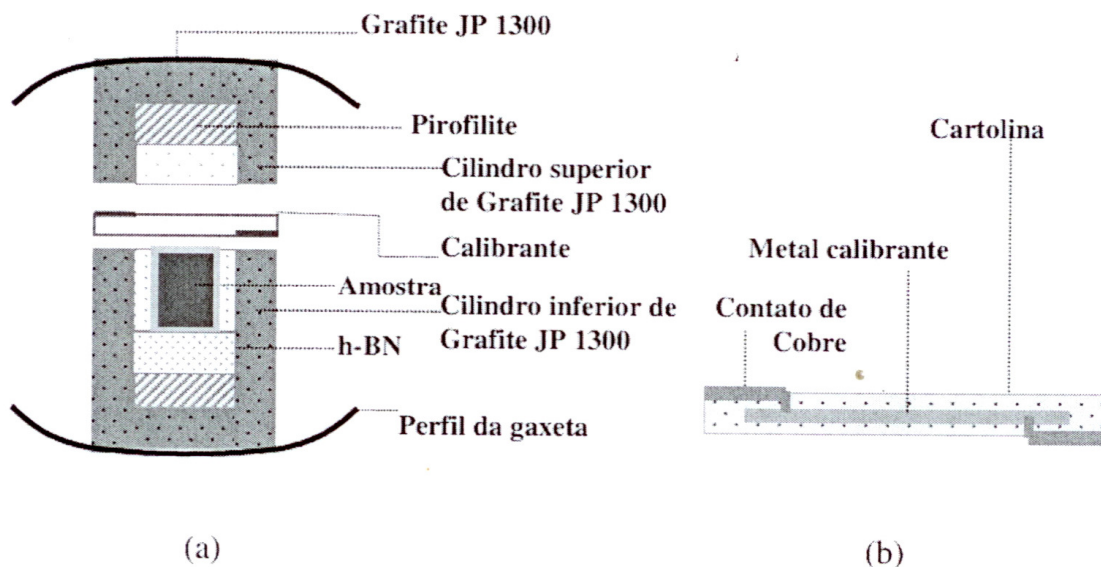


Figura 3.8: a) Vista da montagem para calibração de pressão e b) detalhe do isolamento elétrico do calibrante. (adaptado de Villanueva, 2003)

Para realizar a calibração de pressão, é necessário fazer a medida elétrica da resistência no Bi quando em altas pressões. Sendo o calibrante um condutor, é necessário construir um sistema de medida isolado eletricamente, deixando dois terminais de cobres livres para contato com as metades superior e inferior do cilindro de grafite. Assim, é passada uma corrente elétrica constante gerando uma tensão V_1 neste circuito, que vai variar com a mudança da resistência elétrica do calibrante. A mudança na resistência é um indicador formal das transições de fase, que ocorrerão em pressões características [56, 60, 61]. A Figura 3.9 mostra um gráfico da variação do potencial elétrico no bismuto durante a calibração de pressão. A curva se divide em duas partes, a primeira de 0 a 1500 s representa a variação do potencial no aumento da pressão e, a segunda, de 1750 até o 2000 s a variação na diminuição da pressão.

Para a calibração de temperatura, é usado um termopar tipo Pt-PtRh13%, que é inserido diametralmente no interior do conjunto gaxeta-célula de reação. O termopar é confinado em um tubo fino de alumina, que assegura o isolamento elétrico [56, 60, 61, 62]. A Figura 3.10 mostra a montagem para a calibração de temperatura.

A leitura da tensão gerada pelo termopar, permite que seja estabelecida uma correlação entre potência elétrica fornecida para o aquecimento e a temperatura na região central da amostra, onde fica a junção de medida do termopar. Após a obtenção de curvas de calibração de pressão e temperatura, as amostras podem ser processadas, mantendo-se o

controle somente da força e da potência elétrica aplicadas [56, 60, 61, 62]. A Figura 3.11 apresenta uma curva de calibração de temperatura.

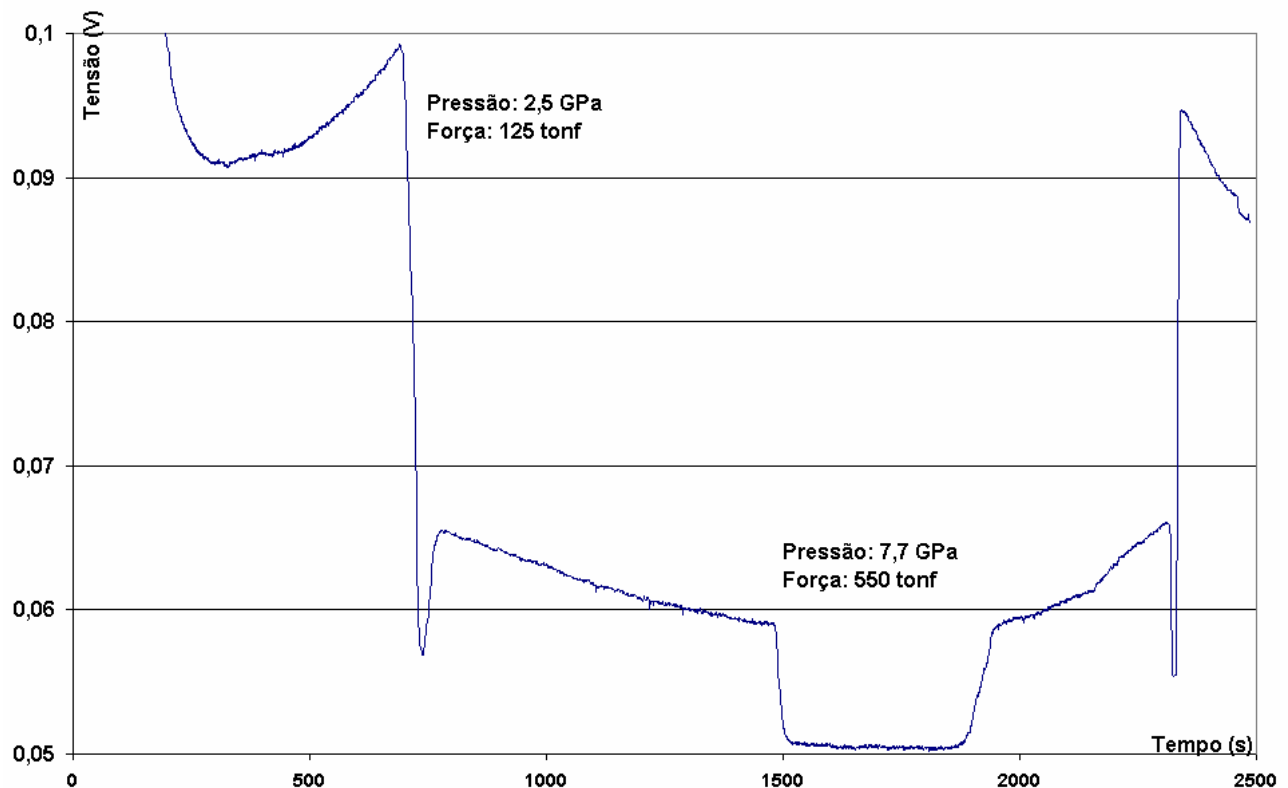


Figura 3.9: Variação do potencial elétrico no bismuto durante a calibração de pressão. De 0 a 1500 s: variação do potencial no aumento da pressão; e de 1750 até o 2000 s: a variação na diminuição da pressão.

É recomendável realizar calibrações de pressão e temperatura para cada partida de gaxetas fabricadas. Isso garante que os processamentos sejam feitos com confiabilidade.

3.1.2.5 Preparação de Amostras

A amostra de bentonita foi doada por pesquisadores em argilominerais do Instituto de Geologia da UFRGS. Foram coletadas na fronteira do Brasil com o Uruguai, região de Aceguá (Br) e Melo (Ur). A Figura 3.12 mostra da região onde a amostra foi retirada. Tais bentonitas, e a região aonde foram coletadas, foram extensamente caracterizadas por Calarge (2001) e Albarnaz (2009). Essa jazida de bentonita foi escolhida tanto em função de sua localização estratégica como em função dos estudos nela já realizados.

As amostras, tanto para caracterização como para processamento, foram moídas em almofariz com pistilo até passar por peneiras (200 mesh). Antes do processamento o pó foi compactado. As dimensões das amostras processadas na prensa de 1000 tonf foram de 6 mm de diâmetro e 4 mm de altura. A massa média das amostras processadas foi de 260 mg.

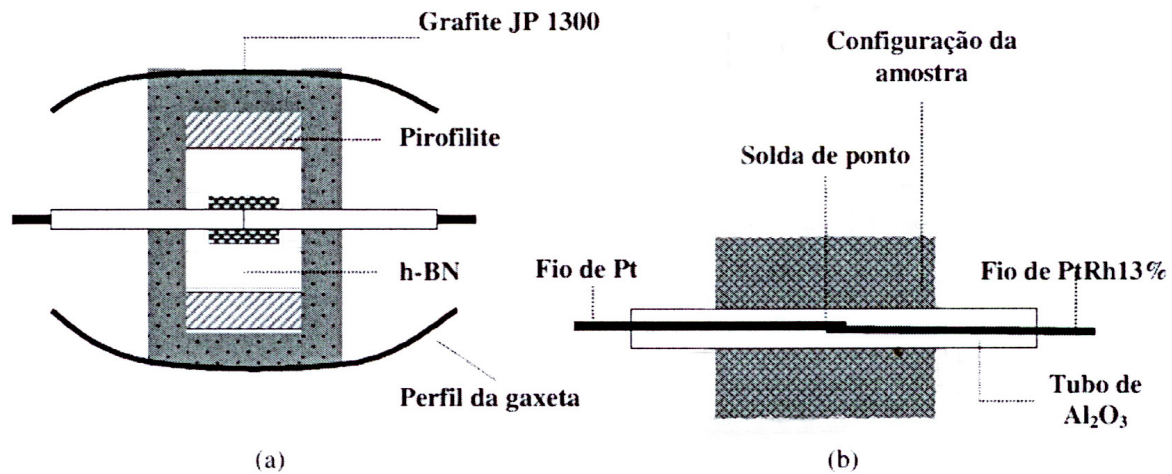


Figura 3.10: a) Montagem para calibração de temperatura. b) Detalhe do posicionamento do termopar. (adaptado de Villanueva, 2003)

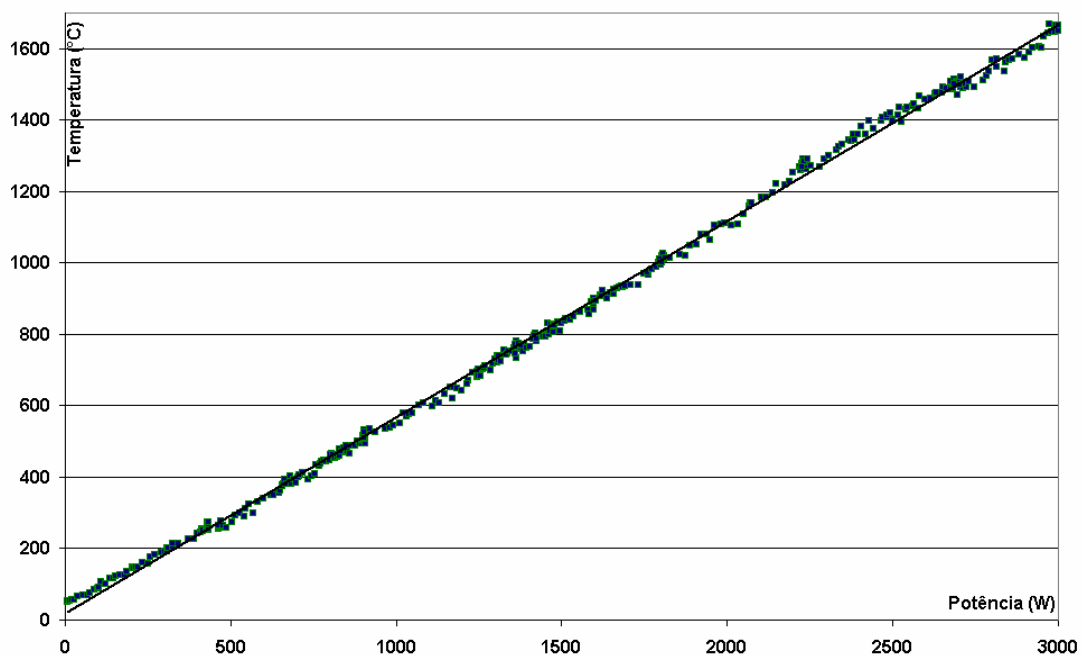


Figura 3.11: Curva de calibração entre potência e temperatura.

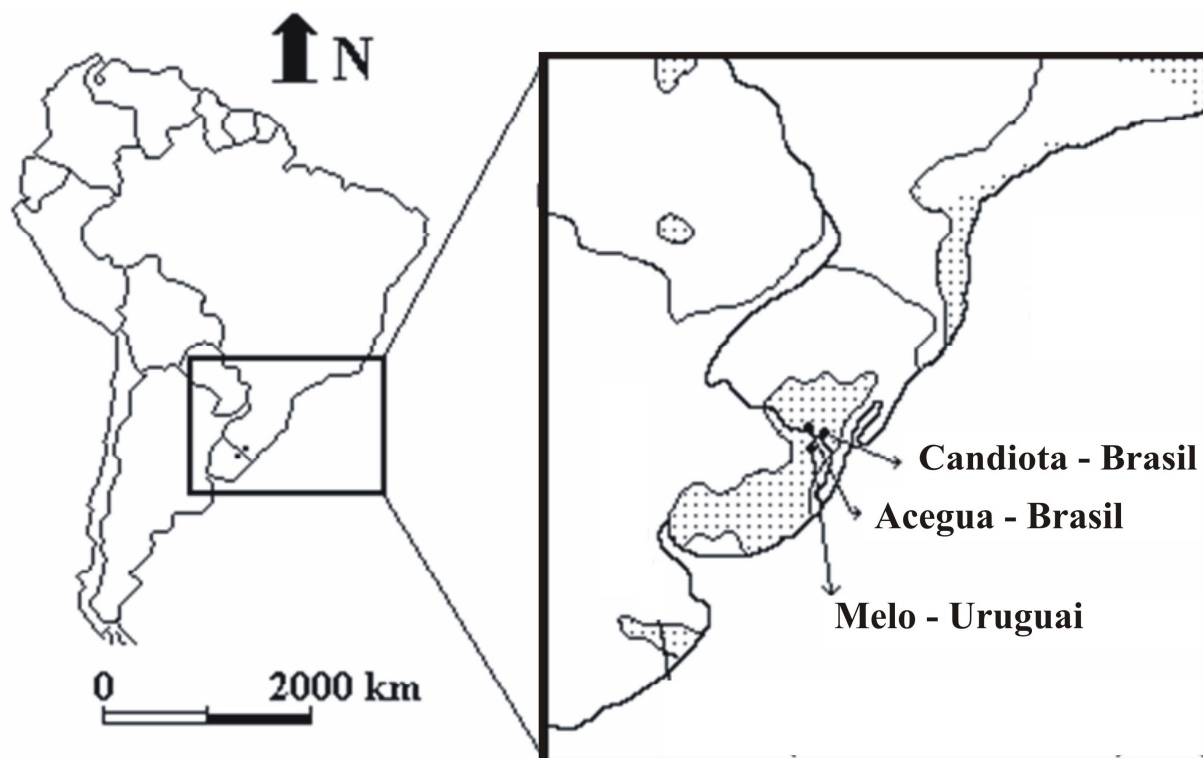


Figura 3.12: Mapa da região onde a amostra foi retirada. (adaptado de Calarge 2001)

3.1.2.6 Tratamentos em altas temperaturas

Tratamentos térmicos a 1 atm foram realizados em altas temperaturas para observar o comportamento da amostra nestas condições. Para tanto, foram utilizadas amostras na forma de pó tratadas em um forno marca Lavoisier colocadas em cadinhos de alumina. Foram realizados tratamentos na faixa de temperatura entre 0 a 1000°C, durante 24h cada amostra tratada.

3.2 TÉCNICAS DE ANÁLISE

Amostras de bentonitas original foram caracterizadas por DRX, FTIR, FRX, MEV, ATG/ATD e Área superficial. As amostras de bentonitas processadas foram analisadas por DRX, FTIR e MEV, dependendo do processamento envolvido: pressão, temperatura ou pressão e temperatura.

3.2.1 Difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica consolidada e usual em procedimentos experimentais de análise de minerais e fases presentes. Para este estudo, a aquisição de dados de difratometria foi feita usando um difratômetro Siemens D500, que foi operado com tubos com alvo de cobre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$). Os padrões de difração foram obtidos usando a geometria $\theta/2\theta$ na faixa de $2 - 80^\circ$ (2θ), com um passo de $0,05^\circ$, e com um tempo de aquisição de 2 s/passos. Para as análises de *parâmetro-b* (como descrito no capítulo 2.3.1) foram utilizadas a geometria $\theta/2\theta$ na faixa de $58 - 64^\circ$ (2θ), com um tamanho de passo de $0,02^\circ$, e com um tempo de aquisição de 8 s/passos.

Foi realizada identificação mineralógica por DRX da esmectita da amostra na forma orientada na fração $< 2 \mu\text{m}$, mineralogia total (não orientada), saturada com etilenoglicol (EG) e calcinada (tratamento de 550°C durante 2 h). Para o estudo da amostra orientada, a bentonita foi desagregada e dispersa em ultrassom com água deionizada. As frações menores que $20 \mu\text{m}$ e $2 \mu\text{m}$ foram separadas através de técnicas de decantação e centrifugação [66].

3.2.2 Análise química

A fim de determinar os elementos presentes nas amostras de argilominerais foi utilizada a FRX para determinação dos teores dos elementos maiores Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , MnO , Na_2O , P_2O_5 , SiO_2 e TiO_2 e para determinação dos teores dos elementos traços Y, Pb, Ni, Co, Cu, Ga, Sr, Zr, Zn, Nb, Rb, As, Cr e Ba. As análises de FRX foram realizadas no Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geologia da UFRGS.

O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X da marca/modelo RIGAKU RIX 2000 com tubo de Ródio (Rh) com anodo refrigerado, aceleração máxima de 60 kV, corrente máxima 80 mA, limite de potência: 3 kW, cristais analisadores planos: LiF200, LiF 220, Ge, TAP, PET e RX 35. Detectores de Cintilações e de Fluxo (contador proporcional com Argometa). Condições de análise para elementos pesados: 50 kV, 50 mA, cristal analisador LiF 200. Correção de matiz (absorção e *enhancement*) e de *overlap* de picos.

3.2.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Espectros de infravermelho por transmissão e por refletância foram obtidos em um espectrômetro Bomem FTIR model MB 100, numa faixa espectral de 350 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

As amostras medidas por transmissão foram preparadas misturando-se bentonita com KBr (brometo de potássio). Essa mistura é triturada e prensada a fim de se formar uma pastilha translúcida (“bolacha”), de $\sim 1\text{ mm}$ de espessura. O brometo de potássio não absorve radiação infravermelha, então as únicas linhas espectrais esperadas são da amostra a ser estudada, no caso a esmectita.

Para medida em condições ambientes, uma pastilha prensada a 35 Kg/cm^2 foi preparada com uma mistura com concentração de 1% de bentonita disperso em KBr (previamente seco numa estufa à 120°C por 3h).

Em alguns casos foi medido o espectro do pó de amostras puras utilizando a técnica de refletância difusa.

3.2.4 Análises de FTIR *in situ* em processamentos na DAC

Espectros de infravermelho por transmissão *in situ* em alta pressão da amostra de bentonita disperso em KBr foram obtidos com uma DAC, construída no Laboratório Altas Pressões e Materiais Avançados do Instituto de Física da UFRGS, tipo Piermarini-Block e um espectrômetro Bomem FTIR model MB 100, numa faixa espectral de 350 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . Para melhorar a razão sinal-ruído cada espectro foi feito com 512 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} . A Figura 3.13 mostra a DAC utilizada.

A amostra de bentonita foi carregada na DAC, com meio transmissor de pressão KBr e um pequeno cristal de rubi como calibrante de pressão. A medida da pressão é feita a partir do deslocamento dos picos de fluorescência do rubi com pressão.



Figura 3.13: Fotografia da câmara de bigorna de diamantes. A: vista lateral, B: vista superior, e C: referência de tamanho.

3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada como técnica complementar a fim de se caracterizar a amostra original e as amostras processadas. O EDS é uma espectrometria de raios-X que se difere pelo meio usado para excitar a radiação característica dos elementos na amostra: excitação por elétrons. Neste método, a amostra é bombardeada por elétrons de alta energia em uma câmara de vácuo [61].

As análises foram realizadas num microscópio JEOL JSM 5800 do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS, e permitiu identificar o tamanho de partículas das amostras resultantes do processamento e, pela análise de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), para obter uma avaliação da composição química semi-quantitativa elementar do produto do processamento. A voltagem de aceleração do microscópio é de 0,3 a 30 kV, com resolução para imagem de ponto: 3,5 nm, faixa de magnificação: 18 X a 300.000 X, estágio goniométrico motorizado de 5 eixos, eucêntrico em todas as posições ($X=125$ mm, $Y=100$ mm, $Z=43$ mm), inclinação de amostras de -10° a $+90^\circ$ e rotação de 360° , pré-câmara de vácuo, com análise de raios X (EDS): sistema de dispersão em energia com capacidade de detecção de elementos entre B e U.

3.2.6 Análise Termogravimétrica e Termodiferencial

As análises termogravimétricas (ATG) foram realizadas em equipamento TGA-50 Shimadzu Thermogravimetric Analyzer, utilizando-se cadinhos de platina, a uma taxa de aquecimentos de 20°C/min até 800°C, em atmosfera de N₂ com vazão de 50 ml/min. A partir dos dados coletados na análise termogravimétrica foi possível fazer a curva termodiferencial (ATD).

3.2.7 Área superficial

A área superficial específica A é definida como a quantidade de área superficial reativa disponível para a adsorção, por unidade de massa do material. Esta propriedade de uma fase sólida está relacionada ao tamanho e à forma das partículas. Materiais com alta área superficial consistem de partículas primárias muito pequenas, ligadas umas as outras para formar partículas secundárias que são denominadas agregados, se as partículas primárias não estão ligadas fortemente, e aglomerados se estão ligadas umas às outras rigidamente [14]. É esta propriedade que determina se tal material possui aplicabilidade tecnológica.

Por outro lado, tem-se que a informação da área superficial da amostra em estudo é um importante dado complementar, pois a reprodutibilidade de alguns experimentos em função da área superficial da esmectita utilizada deve ser tema de análise em trabalhos futuros.

A área superficial foi determinada por adsorção de N₂ pelo método BET *multipoint* (modelo de isoterma) [65]. Esse método é baseado nas isotermas de adsorção de nitrogênio, de sólidos previamente desgaseificados (*degassed*) a 150°C, durante 2 h. As isotermas foram determinadas no ponto de ebulição do nitrogênio líquido em um aparato volumétrico construído pelo laboratório de Sólidos e Superfícies do Instituto de Química, constantemente aferido com amostras padrão. O sistema de vácuo empregado é formado por uma bomba de vácuo tipo Edwards, a pressão foi medida com manômetro de Hg.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA ORIGINAL

4.1.1 Difração de raios X

A Figura 4.1 mostra o difratograma da bentonita original, a partir de amostras não orientadas. A amostra apresenta esmectita com uma pequena fração de quartzo. Pode-se observar na DRX os espaçamentos $d(\text{Å})$ com respectivos 2θ característicos da esmectita (montmorilonita, $d_{001}=15,359 \text{ Å}$). No detalhe da Figura temos a análise do *parâmetro-b*: esmectita dioctaédrica ($d_{060}=1,4989 \text{ Å}$). O Anexo A apresenta a ficha da DRX da montmorilonita.

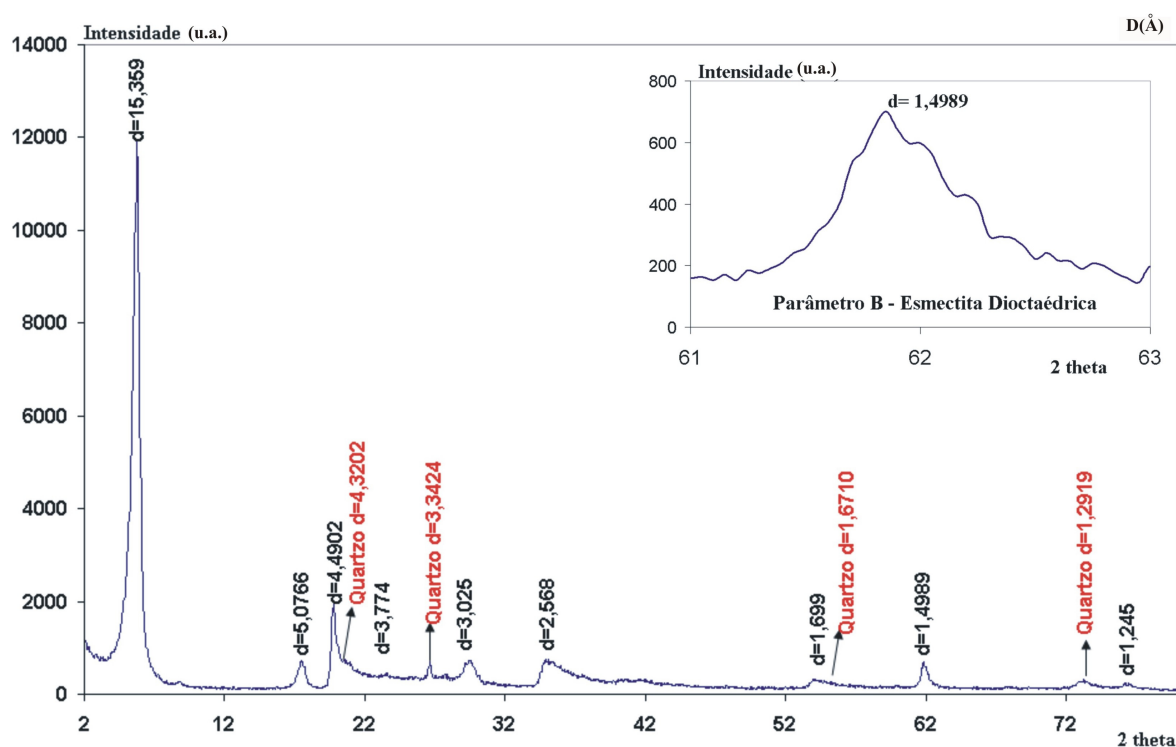


Figura 4.1: Difratograma da amostra de bentonita original, amostra total, modo natural, intervalo 2θ de 2 a 80° . O posicionamento do pico (060), *parâmetro-b* (apresentado no detalhe), é típico de esmectita dioctaédrica.

A reflexão 001 com espaçamento basal em torno de 15 Å é próprio de uma esmectita cujo cátion intercamada predominante é o cálcio [64]. Assim, a esmectita em estudo pode ser classificada como montmorilonita dioctaédrica cálcica. A composição química da montmorilonita e os tipos cátions interlamelares presentes foi confirmada com a análise química da amostra, discutido no item 4.1.2.

A Figura 4.2 mostra a identificação mineralógica da esmectita da amostra na forma orientada, na fração < 2 µm, mineralogia total (não orientada), saturada com etileno glicol (EG) e calcinada (tratamento de 550°C durante 2 h). A esmectita teve reação esperada nas difratometrias observadas: aumento da distância basal com etilenoglicol (16,57 Å) e colapso da estrutura quando calcinada (9,55 Å).

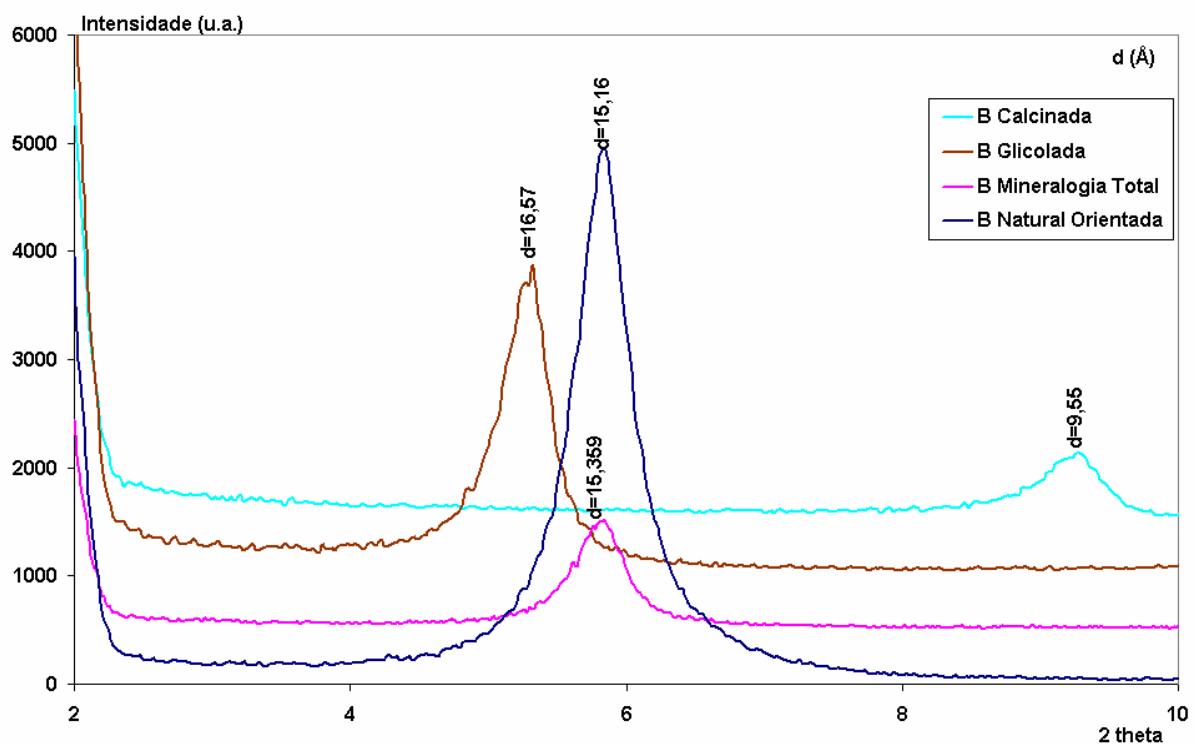


Figura 4.2: Identificação mineralógica da esmectita. Difratometria da esmectita na forma calcinada (550°C, 2 h), saturada com etilenoglicol (glicolada), mineralogia total (não orientada) e natural orientada.

A pureza do argilomineral pode ser constatada através da análise da fração menor que 2 µm, após saturação com Ca e submetidas à glicolação [64], como observado na Figura 4.3. A esmectita nesta condição assumiu um espaçamento basal de 16,57 Å, próprio de esmectitas que admitem duas camadas de glicol no espaçamento interfoliar, com um pico d_{001} intenso e simétrico, indicando um elevado grau de cristalinidade [64]. As demais reflexões basais

harmônicas ocorrem a 8,35 Å (d_{002}) e 5,56 Å (d_{003}) cuja comparação com o posicionamento teórico dos picos (Figura 4.3) evidencia uma série racional com posicionamentos muito próximos aos esperados para essas reflexões, caracterizando uma esmectita pura, sem evidência de interstratificado tipo I/S (ilita/esmectita).

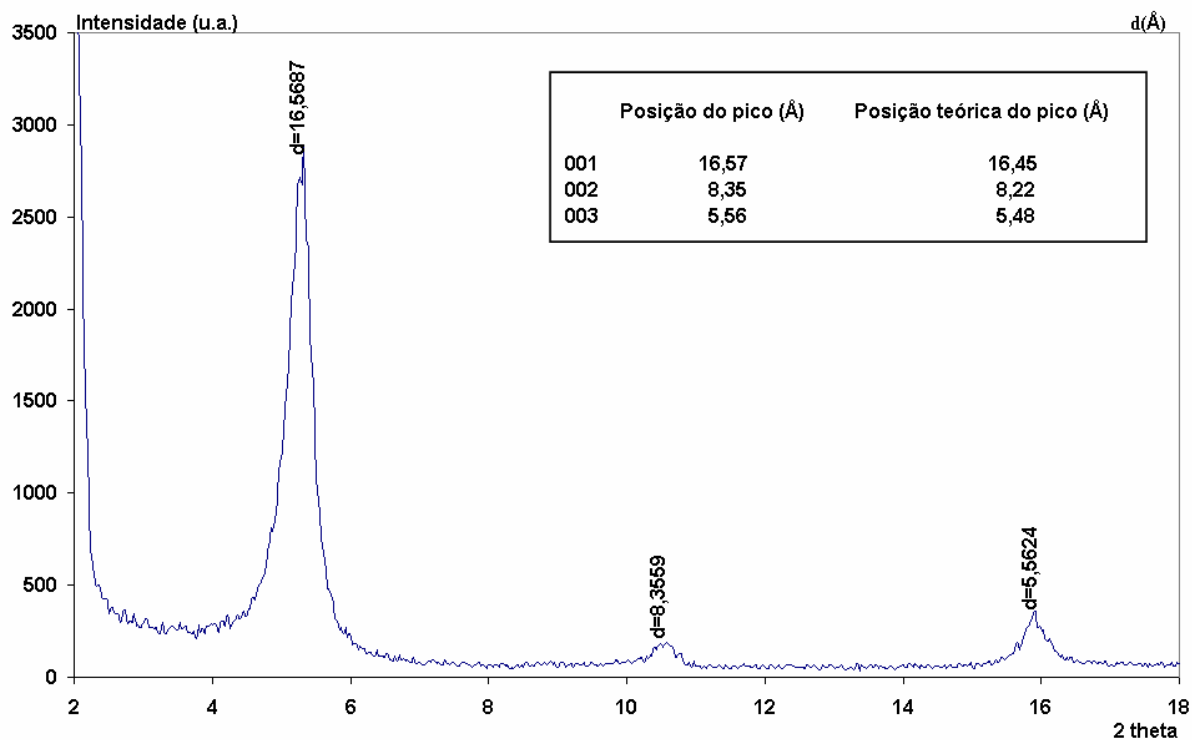


Figura 4.3: Difratoograma de raios X. Fração < 2 µm, saturado com Ca, modo glicolado. Intervalo 2θ de 2 a 18°.

4.1.2 Análise química

O resultado de análise química obtida por fluorescência de raios X (FRX), a partir de pastilhas fundidas, está indicado na Tabela II. Nessa mesma tabela também é apresentado a perda ao fogo, avaliada através da gravimetria.

A fórmula química da esmectita estudada foi calculada em estudo anterior [13]:



Com base nos resultados apresentados na análise química, verifica-se que a esmectita é cálcica. O alto valor de SiO_2 se deve a contribuição de quartzo na amostra. A Tabela III

apresenta alguns valores para a composição de bentonitas encontrados na literatura [14]. As amostras comparadas são provenientes da Paraíba (PB, Chocolate), Bahia (BA, Verde Lodo) e Estados Unidos (EUA, Wyoming).

Tabela II: Composição química, obtida por FRX, para elementos maiores da bentonita estudada. Valores em porcentagem.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PF**	Total
59,69	21,23	1,71	0,14	5,89	3,02	Nd*	0,29	0,31	0,02	7,66	99,96

(*) – Nd: Não detectado;

(**) – PF: Perda ao fogo, 1000°C.

Tabela III: Composição química de bentonitas para comparação. Valores em porcentagem.

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PF*	Total
PB1	54,30	15,80	10,40	0,01	2,80	0,63	0,75	0,42	0,80	0,23	12,68	98,82
PB2	62,10	14,70	9,80	0,03	2,60	0,65	0,53	0,49	0,72	0,26	7,85	99,73
PB3	64,90	14,70	7,50	0,01	2,00	0,47	0,79	0,24	0,71	0,05	8,35	99,72
PB4	53,60	20,50	9,20	0,04	2,30	0,43	0,45	1,30	1,20	0,05	10,03	99,10
BA1	52,20	22,00	7,90	0,01	2,80	0,07	0,00	0,12	0,38	0,01	13,41	98,90
BA2	52,60	23,60	7,30	0,20	2,90	0,07	0,30	0,05	0,37	0,00	12,25	99,64
BA3	51,50	23,30	7,20	0,10	2,40	0,08	0,00	0,05	0,37	0,00	13,81	98,81
EUA1	65,30	15,90	3,50	0,05	2,10	1,20	1,80	0,45	0,14	0,09	9,80	100,33

(*) PF – Perda ao fogo (1000°C)

A Figura 4.4 compara a composição química da bentonita deste estudo (B) com aquelas apresentadas na Tabela III. Pode-se observar que os valores da bentonita em estudo estão de acordo com os encontrados na literatura (Tabela III) com exceção do MgO, CaO e Fe₂O₃. O valor de MgO da bentonita em estudo foi o dobro do valor das amostras em comparação, o valor de CaO chegou a ser 6 vezes maior e o de Fe₂O₃ 2 vezes menor. No entanto, comparando-se os valores de MgO, CaO encontrados por Albarnaz (2009), respectivamente 6,54 e 2,46, que estudou a bentonita da mesma região proveniente da amostra deste estudo, observa-se que estes valores estão na faixa do esperado. Dessa forma, conclui-se que a bentonita em estudo é mais rica em Mg e Ca e possui baixo teor de Fe do que as da

literatura pesquisada. Observa-se, pela Tabela III, o quão variado podem ser os valores de composição química para a bentonita.

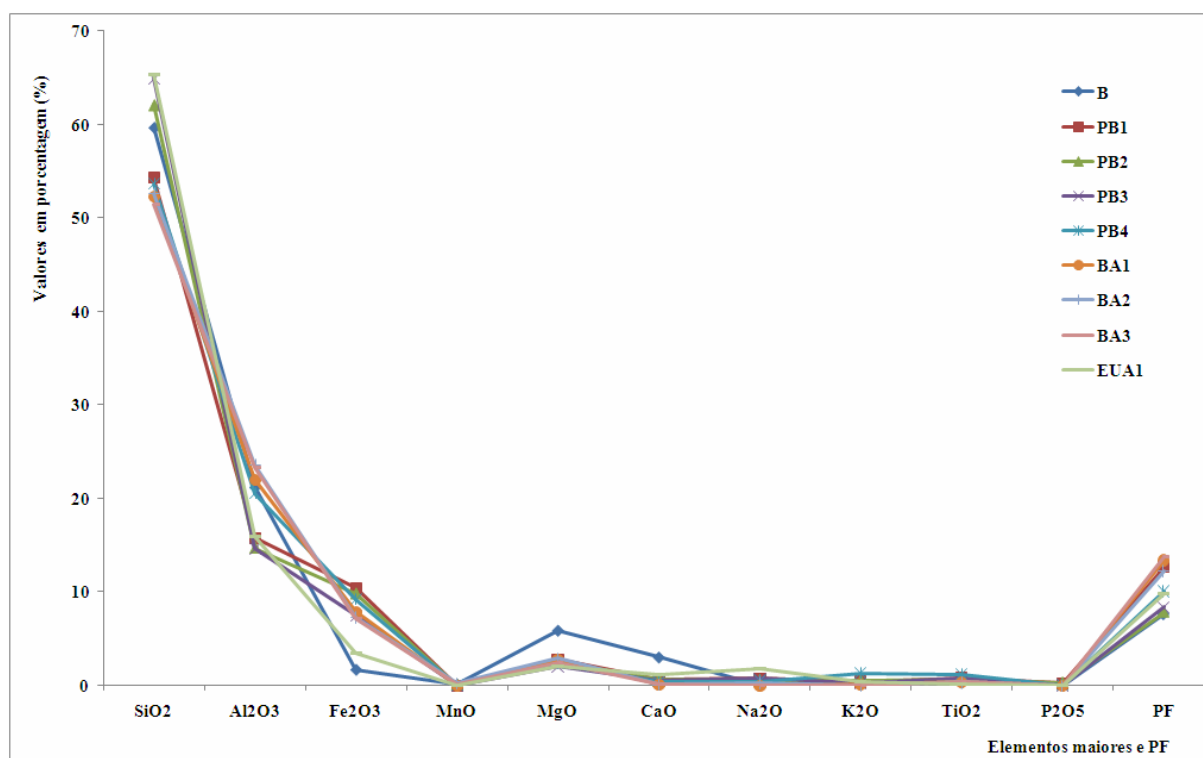


Figura 4.4: Comparação da composição química, para elementos maiores, entre a bentonita deste estudo e de outras regiões. Valores em porcentagem.

A análise química realizada também apresentou a composição química para elementos traços da amostra de rocha, determinada por espectrometria de fluorescência de raios X, Tabela IV. Os resultados das concentrações dos elementos estão apresentados em mg/kg (partes por milhão, ppm). Com base nos resultados apresentados na Tabela IV pode-se observar que a amostra possui altas concentrações de Pb, Sr, Zr e Ba.

Tabela IV. Composição química, obtida por FRX, para elementos traços em mg/kg.

Y	Pb	Ni	Co	Cu	Ga	Sr	Zr	Zn	Nb	Rb	As	Cr	Ba
20	225	23	Nd*	41	34	619	511	98	17	7	27	Nd*	513

(*) – Nd: Não detectado;

4.1.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

O espectro de absorção no infravermelho por transformada de Fourier da esmectita estudada (Figura 4.5) foi obtido com medidas por transmissão e as amostras foram preparadas a partir de mistura de bentonita e KBr (1% de bentonita disperso em KBr). O espectro apresenta os picos de absorção característicos da esmectita [14]. A banda (larga faixa de absorção) de 3621 cm^{-1} e o pico de absorção em 916 cm^{-1} são típicas de esmectitas dioctaédricas [13]. A região entre 3000 e 4000 cm^{-1} contém as frequências de estiramento de OH. A posição (pico) e a forma da banda (faixa de frequência) de estiramento dependem da natureza dos átomos octaédricos com os quais os grupos OH estão coordenados. A banda de 3670 cm^{-1} e o pico 848 cm^{-1} referem-se à ligação Al-OH-Mg. A banda em torno de 3621 cm^{-1} é típica de esmectitas com elevado teor de Al nas posições octaédricas. A banda em 3446 cm^{-1} , por outro lado, deve-se aos grupos OH da água de hidratação, assim como a banda em 1645 cm^{-1} deve-se à deformação angular H-O-H da água.

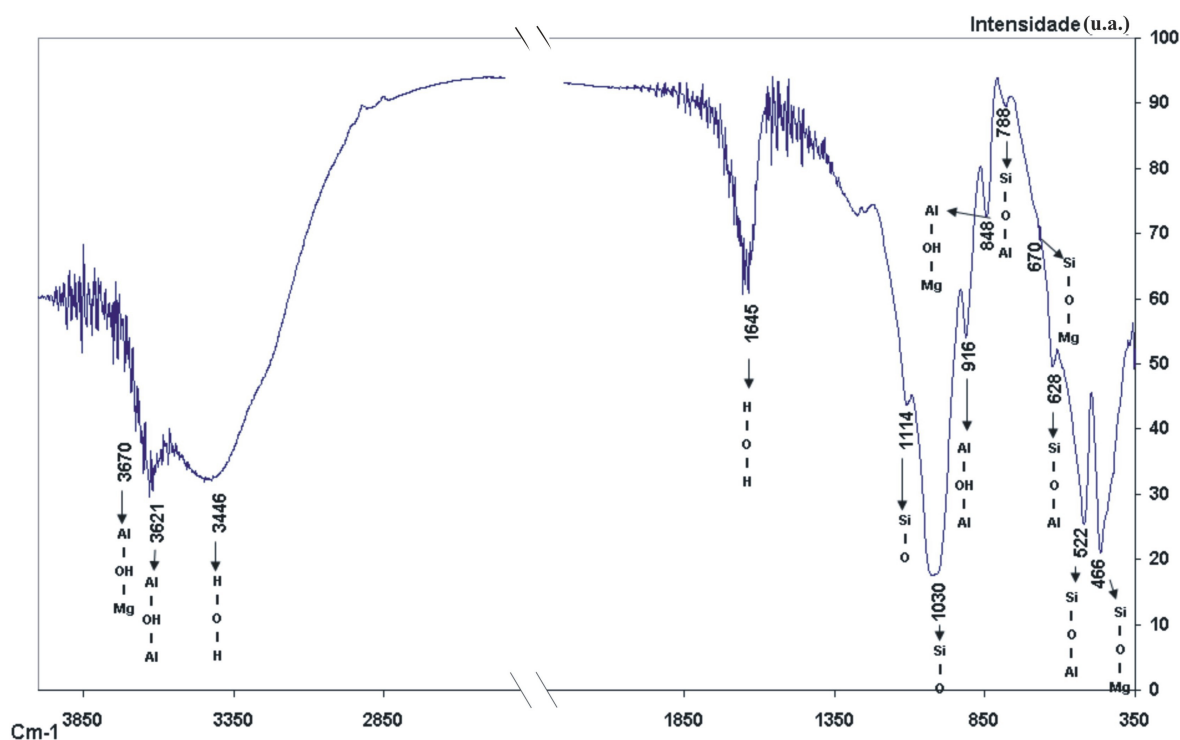


Figura 4.5: Espectro de infravermelho por transformada de Fourier da esmectita estudada.

Encontram-se na região entre 950 e 1200 cm^{-1} as vibrações de estiramento das ligações Si-O-Si e Si-O-M (onde M = Al, Mg, Fe). Teoricamente, ocorrem quatro picos de vibração nesta faixa, um do estiramento do oxigênio apical, compartilhado pelas folhas tetraédricas e octaédricas, portanto perpendicular ao plano formado pelas folhas, e outros três

de estiramento da ligação entre silício e os átomos de oxigênio da base dos tetraedros [67]. Um destes picos localiza-se em 1114 cm^{-1} (alta frequência, dentro do plano), e os outros dois são próximos à frequência de vibração de estiramento do oxigênio apical, a 1030 cm^{-1} (fora do plano).

Os picos observados entre 800 e 950 cm^{-1} referem-se às vibrações angulares dos grupos OH. O pico em 916 cm^{-1} , especificamente, deriva da ligação Al-OH-Al, e seu ombro em torno de 880 cm^{-1} de uma componente Al-OH-Fe, mostrando a substituição isomórfica de Al por Fe nos sítios octaédricos. No caso da amostra em estudo, o pico em 880 cm^{-1} não foi observado, indicando baixo teor de Fe. O pico em 848 cm^{-1} refere-se às ligações Al-OH-Mg, e em 788 cm^{-1} corresponde à frequência de estiramento das ligações Si-O-Al dos sítios tetraédricos.

Os picos de 628 e 670 cm^{-1} são atribuídos às ligações de Si-O-Al e Si-O-Mg, respectivamente.

A região abaixo de 600 cm^{-1} , por fim, é a das vibrações angulares das ligações Si-O-Si e Si-O-Al. O pico em 522 cm^{-1} refere-se à ligação Si-O-Al e mostra a substituição de Al por Si nos sítios tetraédricos. O pico em 466 cm^{-1} é devido à vibração angular de baixa frequência da ligação Si-O-Mg.

4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

Por meio de análise EDS, acoplado ao MEV, obteve-se uma análise semi-quantitativa complementar da composição química da amostra em estudo, Tabela V. A Tabela mostra a composição química para elementos maiores da amostra em estudo em duas regiões distintas da amostra, Região 1 (R1) e Região 2 (R2). Os valores foram normalizados em função da porcentagem de Pt que a análise apresenta (as amostras foram recobertas por um filme de Pt para a análise).

Tabela V: Composição química para elementos maiores da amostra em estudo, obtida pelo EDS. Valores em porcentagem.

Região	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	Total
R1	67,24	21,72	1,72	3,90	0,09	4,29	0,00	98,95
R2	67,20	21,45	1,93	4,25	0,00	4,02	0,00	98,85

A Figura 4.6 compara os valores de composição química para elementos maiores encontrados por EDS (R1 e R2, Tabela V) com os encontrados por FRX (B, Tabela II) da amostra em estudo. A análise obtida por EDS não mostra o percentual de água contida na amostra, sendo a porcentagem, em óxido, calculada à 100%. Assim, os valores em porcentagem da composição química para elementos maiores obtida por EDS devem ser levemente superiores se comparados com os obtidos por FRX, uma vez que os valores obtidos pela análise de FRX foram normalizados em função da porcentagem de perda ao fogo (PF). Isto é confirmado na comparação da Figura 4.6. Ainda assim, observa-se proximidade dos valores apresentados na análise de EDS. A análise de EDS complementa que a amostra é uma esmectita cálcica.

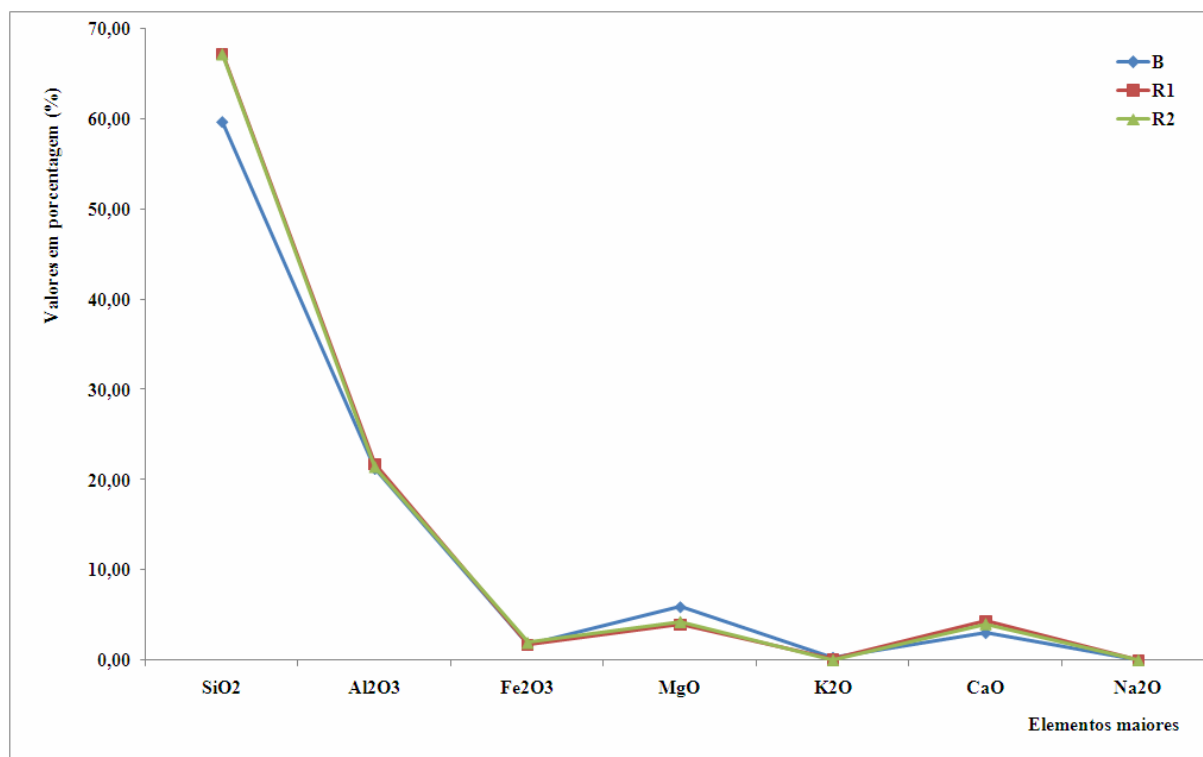


Figura 4.6: Comparação da composição química para elementos maiores obtida por EDS e FRX da amostra em estudo.

A Figura 4.7 mostra a imagem de MEV, por elétrons secundários (SE), onde observa-se a textura tipo “favo de mel” (*honeycomb*), típica da esmectita.

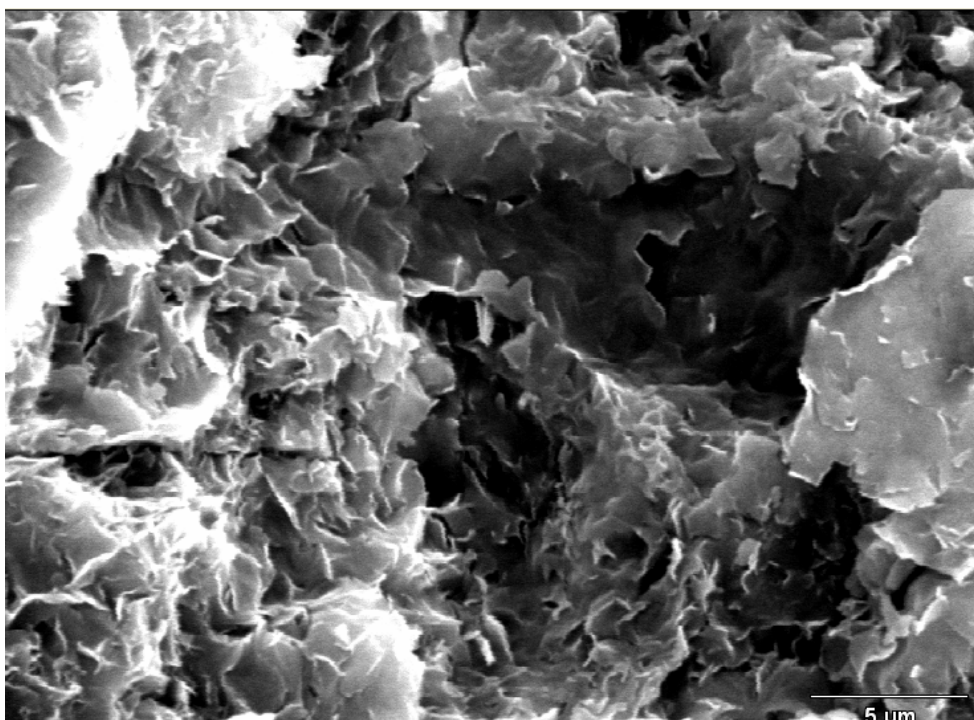


Figura 4.7: Imagem da amostra de bentonita em estudo, obtida por MEV. Tamanho de referência igual a 5 μm .

4.1.5 Análise Termogravimétrica e Termodiferencial

As curvas de análises térmicas estudadas estão apresentadas nas Figuras 4.8 e 4.9, respectivamente, análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial. A termodiferencial é obtida através da derivada da perda de massa percentual (%) pela temperatura ($^{\circ}\text{C}$) na curva da análise termogravimétrica.

A faixa de temperatura trabalhada na ATG foi de 50 a 800 $^{\circ}\text{C}$, onde a amostra perdeu, de seu total, o equivalente a 12,92 % de sua massa. Pode-se, através da ATG da figura 4.8, dividir a perda de massa em três faixas:

- (i) De 50 a 200 $^{\circ}\text{C}$ – 8,70 %;
- (ii) De 200 a 500 $^{\circ}\text{C}$ – 1,37 %;
- (iii) De 500 a 800 $^{\circ}\text{C}$ – 2,85 %.

A perda de massa abaixo de 200 $^{\circ}\text{C}$ corresponde à desidratação relativa à água que está nas camadas entre as folhas de silicato, somada à água adsorvida na superfície do material (umidade), nesta faixa ocorre a grande perda de massa do processo. O primeiro pico endotérmico (uma vez que para liberar água a esmectita absorve calor), observado na Figura

4.9, apresentou máximo de 105°C, seguido de um segundo pico endotérmico, ainda relativo à desidratação, em 165°C. Os picos apresentados na Figura 4.9 estão ilustrados pelas letras A, B e C na Figura 4.8, com suas respectivas temperaturas: 105°, 165° e 650°C.

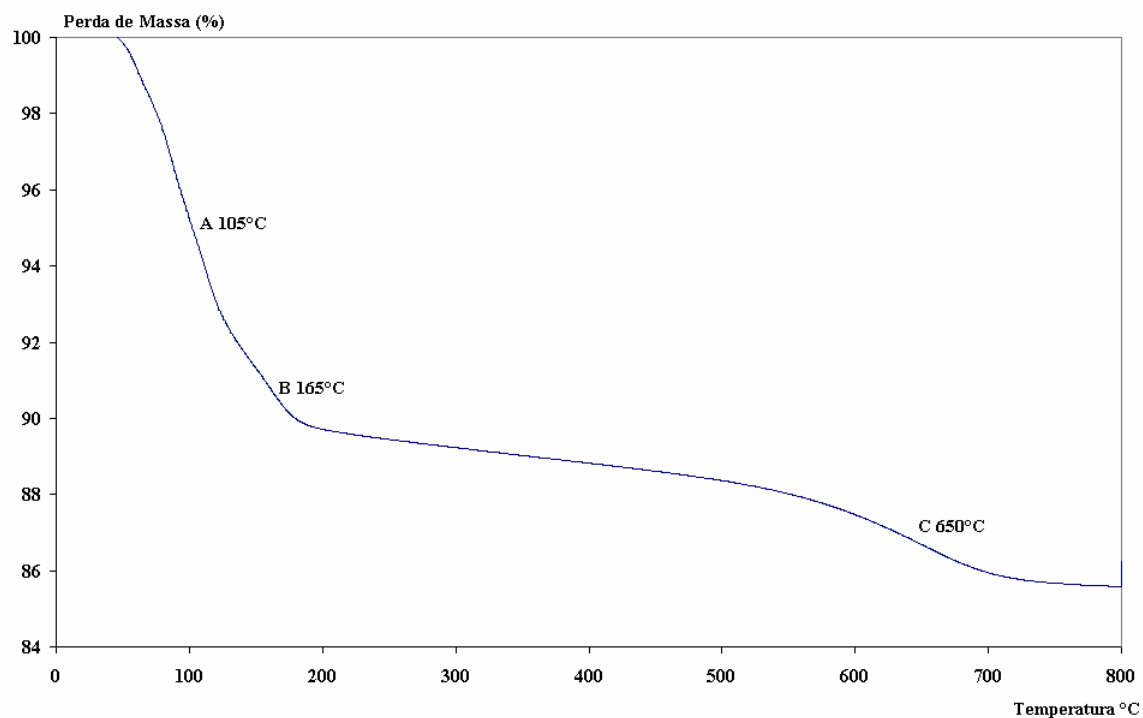


Figura 4.8: Análise Termo Gravimétrica da esmectita estudada.

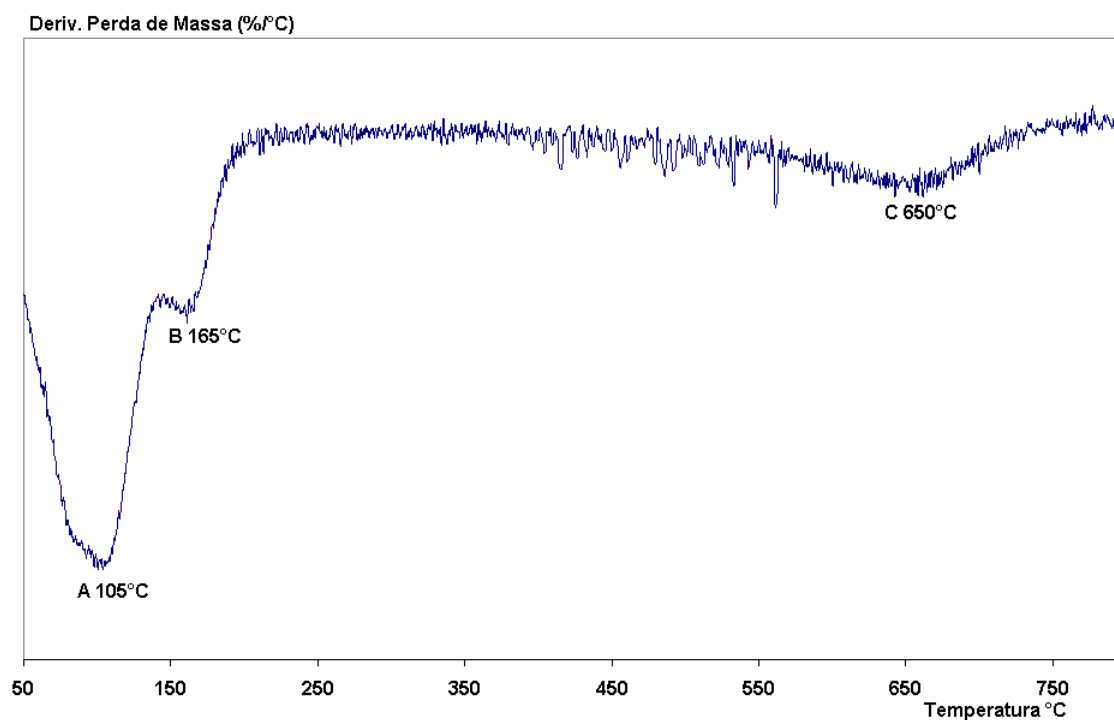


Figura 4.9: Curva termodiferencial da esmectita estudada.

A segunda grande perda de massa, porém não tão significativa quanto a primeira, tem justificativa pela substituição isomórfica. Esta pode ocorrer na estrutura das esmectitas e exerce grande influência no efeito térmico causado pela remoção dos grupos hidroxila e, conseqüentemente, no pico de temperatura correspondente a este efeito, podendo apresentar temperaturas de desidroxilação entre 400 e 900°C.

Na esmectita estudada, a perda das hidroxilas foi observada entre 450 e 750°C, com pico, também endotérmico, em 650°C. Esses resultados concordam com aqueles encontrados na literatura [68].

4.1.6 Área superficial

A área superficial, obtida pelo método BET *multipoint* (modelo de isoterma), para amostra em estudo foi de 67m²/g. Valores encontrados na literatura estão numa faixa de 51 a 98 m²/g [11]. Aranha (2007) observa uma grande variação para os valores encontrados na literatura e menciona que isto pode ser atribuído às diferentes condições de análise, pois a análise de área superficial por adsorção de nitrogênio é influenciada pela temperatura do pré-tratamento, pela homogeneidade do material e pela granulometria, assim como pelas variações de composição das argilas de uma mesma região e ainda pelo preparo da amostra (fracionamento, purificação).

No entanto, comparando-se com outras amostras, observa-se que a área superficial é baixa, pois valores de até 835 m²/g podem ser encontrados para esmectita [16].

4.2 ANÁLISE DA ESMECTITA EM ALTAS TEMPERATURAS

O objetivo deste estudo é analisar a estabilidade da estrutura da esmectita sob altas pressões e altas temperaturas (APAT). No entanto, para uma melhor compreensão do efeito das APAT na estrutura deste material, é necessário saber como este se comporta em cada uma dessas condições isoladamente, isto é, sob altas temperaturas em pressão ambiente e sob altas pressões em temperatura ambiente.

Assim, neste ítem e no próximo (4.3), serão mostrados os resultados de análise das mudanças estruturais da esmectita em estudo, quando submetidas às condições de extremas pressões e temperaturas de forma isolada e, principalmente, como a camada interlamelar

reage nessas condições. A água e os cátions presentes na camada interlamelar é de grande interesse, neste estudo, pois é nesta região da estrutura que ocorre a troca de cátions.

4.2.1 Análise da DRX da esmectita em altas temperaturas

O efeito da temperatura nas esmectitas já é conhecido e a primeira modificação estrutural (colapso da estrutura, calcinação) já faz parte do roteiro de análises, tanto na análise termogravimétrica como na técnica de calcinação em DRX. Como mencionado anteriormente (capítulo 2.4), o efeito térmico induz, inicialmente, a uma perda de água superficial (umidade), seguida da perda de água entre as lamelas, culminando com a perda de água constitucional (OH, fortemente ligados). A liberação de água é a principal ocorrência na transformação da estrutura durante o aquecimento.

A literatura menciona que a completa perda de água da estrutura ocorre a 750°C [35], após o qual acontece um efeito endotérmico seguido de um exotérmico, sem perda de massa e refere-se a uma reorganização estrutural, aproximadamente a 850°C.

Foram estudadas, por meio da análise de DRX e FTIR, algumas amostras submetidas a tratamentos térmicos diferentes. Quatro amostras foram tratadas com diferentes temperaturas a pressão ambiente (1 atm) durante 24 h. A Figura 4.10 compara, através da difratometria de raios X, as amostras tratadas, onde são apresentando os espaçamentos “d” de cada amostra.

Como previsto pela literatura, a estrutura perde inicialmente sua água lamelar e colapsada, como observado pela reflexão 001 à 9 Å, aproximadamente, até uma temperatura limite, de 700°C, onde a partir da qual, ocorre uma reorganização estrutural. Na temperatura em que foi identificada a transformação, 800°C, verifica-se que parte da estrutura fundiu, isto é observado pela larga banda de reflexão entre 17 e 32° (2 θ).

Os difratogramas da Figura 4.10, mostram picos de quartzo (d=3,3484 Å e d=3,2109 Å), que sobrevivem nesta temperatura, especialmente na amostra B6.

A fase observada pela reflexão a 3,43 Å não foi identificada. Futuros estudos devem ser realizados para interpretar quais são as novas fases que surgem a partir da esmectita acima de 800°C.

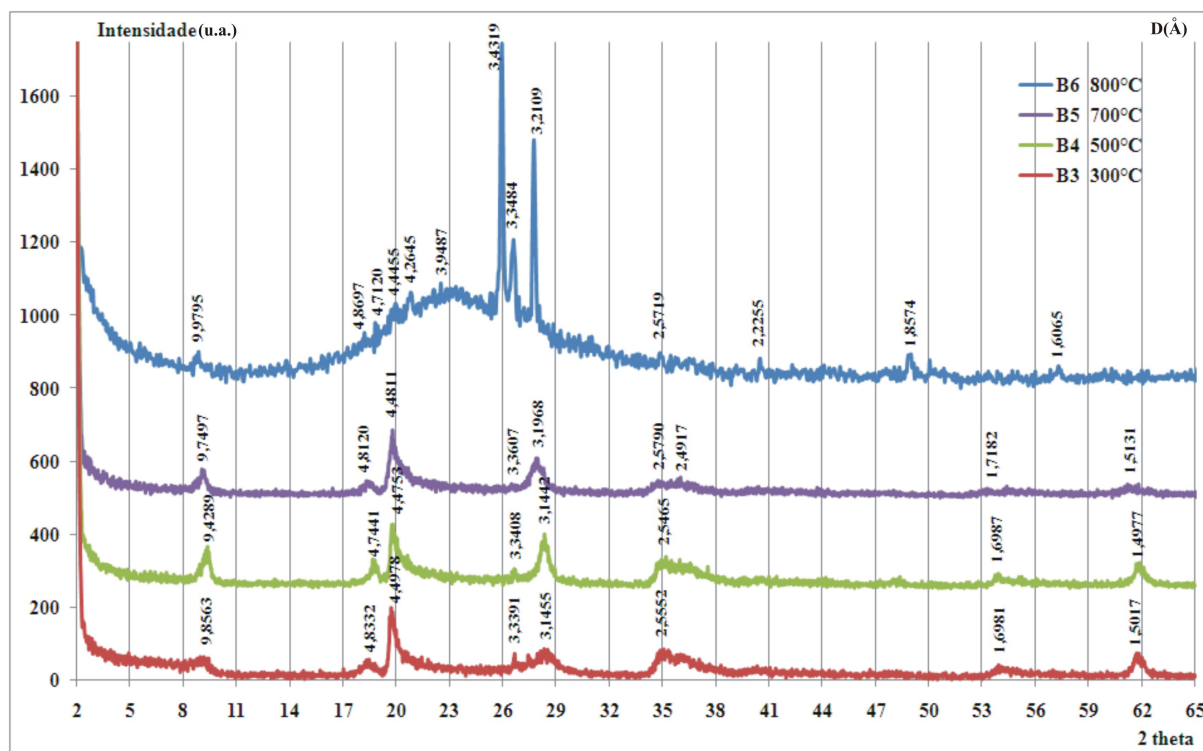


Figura 4.10: Difratoograma de raios X das amostras tratadas em altas temperaturas a 1 atm, durante 24 h. Intervalo 2θ de 2 a 65°.

4.2.2 FTIR da esmectita em altas temperaturas

Foi realizada análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, utilizando a técnica de refletância difusa, das amostras tratadas em diferentes temperaturas. A Figura 4.11 mostra o resultado obtido para 7 amostras tratadas de 100° a 1000°C comparada à amostra original (B1).

Pela Figura 4.11 pode-se observar que as bandas de água, 3446 e 1645 cm^{-1} , tendem a diminuir a intensidade de sua absorção. Em 800°C, temperatura em que parte da amostra torna-se fundiu, não é observada a absorção referente aos picos de água.

Além das bandas da água, observa-se, com o aumento da temperatura, a diminuição da intensidade de absorção de algumas bandas e picos da estrutura, principalmente a banda do grupo OH, entre 3000 e 4000 cm^{-1} , e das vibrações angulares abaixo de 600 cm^{-1} , respectivo às frequências de vibração do Si-O-Si e Si-O-Al.

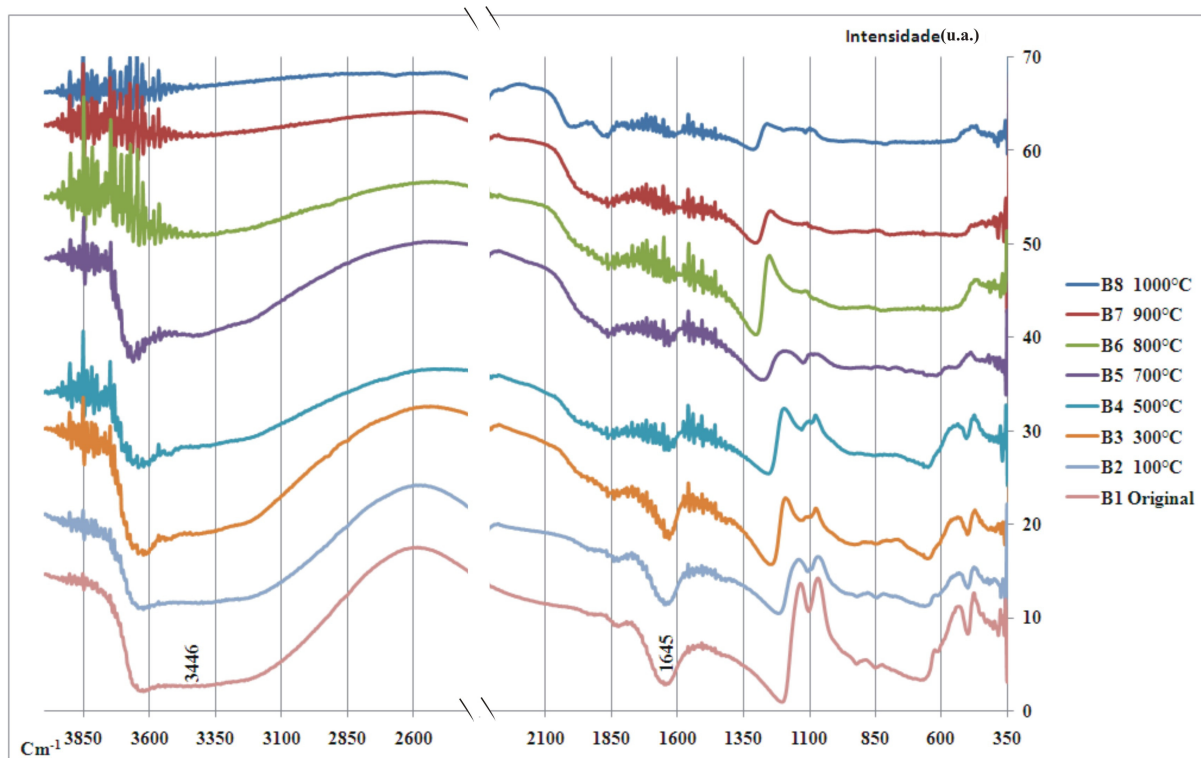


Figura 4.11: Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier das amostras tratadas em altas temperaturas comparada à amostra original (B1). Amostras tratadas em altas temperaturas a 1 atm, durante 24 h.

4.3 ANÁLISE DA ESMECTITA EM ALTAS PRESSÕES

4.3.1 DRX da esmectita em altas pressões

A estrutura da esmectita é sensível ao aumento da temperatura, isto é, sua estrutura se modifica rapidamente com o aumento da temperatura, perdendo água. Diferente do efeito da temperatura, na estrutura da esmectita, é o efeito da pressão. A Figura 4.12 apresenta a difração de raios X da amostra em estudo após processamento a 7,7 GPa, na temperatura ambiente (25°C), durante 30 min.

Na Figura 4.12, observa-se que, comparando com a DRX da amostra original, a amostra processada não apresentou diferença significativa em seus picos característicos após o processamento. No detalhe da Figura 4.12, verifica-se que a estrutura se mantém dioctaédrica após o processamento.

Pela posição do primeiro pico d_{001} , observa-se que a esmectita não perdeu água durante o processamento. Até 7,7 GPa, a estrutura da esmectita é estável à temperatura ambiente.

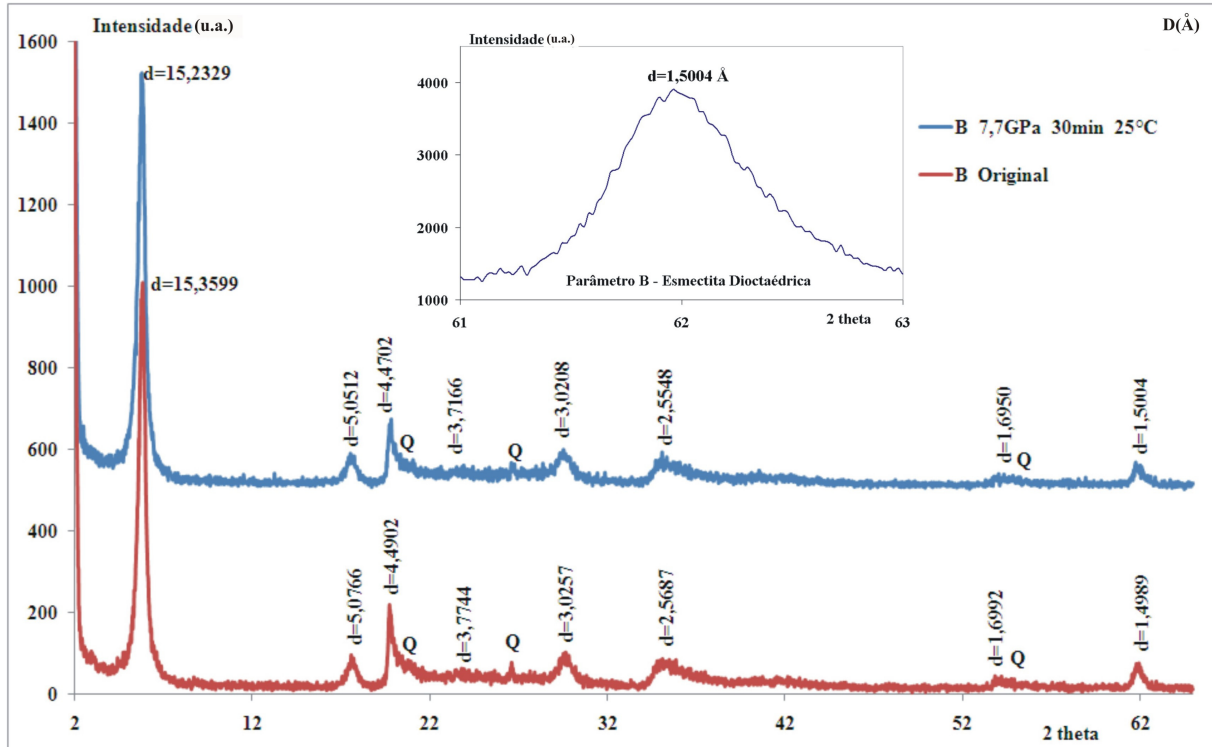


Figura 4.12: Difratometria de raios X, comparação entre a amostra original e a processada a 7,7 GPa na temperatura ambiente (25°C), durante 30 min. Intervalo 2θ de 2 a 65°. No detalhe o parâmetro-b da amostra processada: esmectita dioctaédrica.

4.3.2 Análise das medidas de FTIR *in situ* em processamentos na DAC

A esmectita é estável e não apresenta mudança estrutural até 7,7 GPa. Para observar o que ocorre com suas ligações em altas pressões, realizou-se a análise de medidas de FTIR *in situ* em processamentos na DAC até o mesmo valor de pressão estudado no item 4.3.1.

4.3.2.1 Altas pressões, 1% de bentonita em KBr

Foi realizada análise de medidas de FTIR por transmissão *in situ* na DAC, de uma mistura de 1% da amostra de bentonita dispersa em KBr, em pressões de até 7,6 GPa. A Figura 4.13 mostra o resultado das medidas de FTIR *in situ* na DAC.

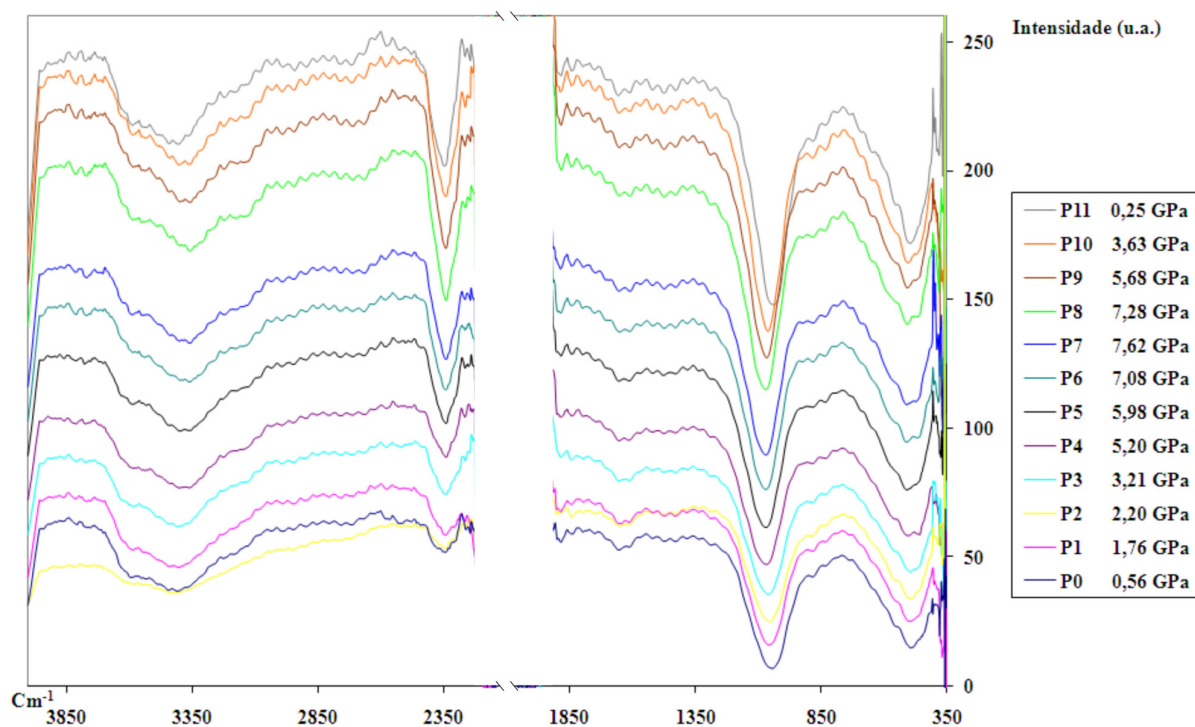


Figura 4.13: Análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier *in situ* na câmara de bigornas de diamante da amostra em estudo. Pressão até 7,6 GPa.

Na Figura 4.13 tem-se todo o espectro da análise realizada. Na legenda pode ser acompanhado o processo de aumento de pressão de P0 até P7 e o processo de diminuição de pressão de P7 até P11. Para facilitar a interpretação do efeito da pressão, separou-se o espectro em partes, por faixas de banda para melhor compreender e interpretar os efeitos envolvidos na análise. A faixa de 2000 até 2150 cm^{-1} se refere à absorção do diamante (bigornas).

Na Figura 4.14A tem-se a faixa de 3000 a 3800 cm^{-1} , referente às frequências de estiramento de OH. Nesta faixa tem-se a banda de 3670 cm^{-1} referente à ligação Al-OH-Mg e a banda de 3446 cm^{-1} relativa aos grupos OH da água de hidratação. Não ocorreu variação da posição desta banda com a variação da pressão.

Na Figura 4.14B tem-se a faixa de 400 a 800 cm^{-1} onde é possível observar as vibrações angulares da ligação Si-O-Al em 500 cm^{-1} nos sítios tetraédricos. Não ocorreu variação da posição deste pico de absorção com a variação da pressão.

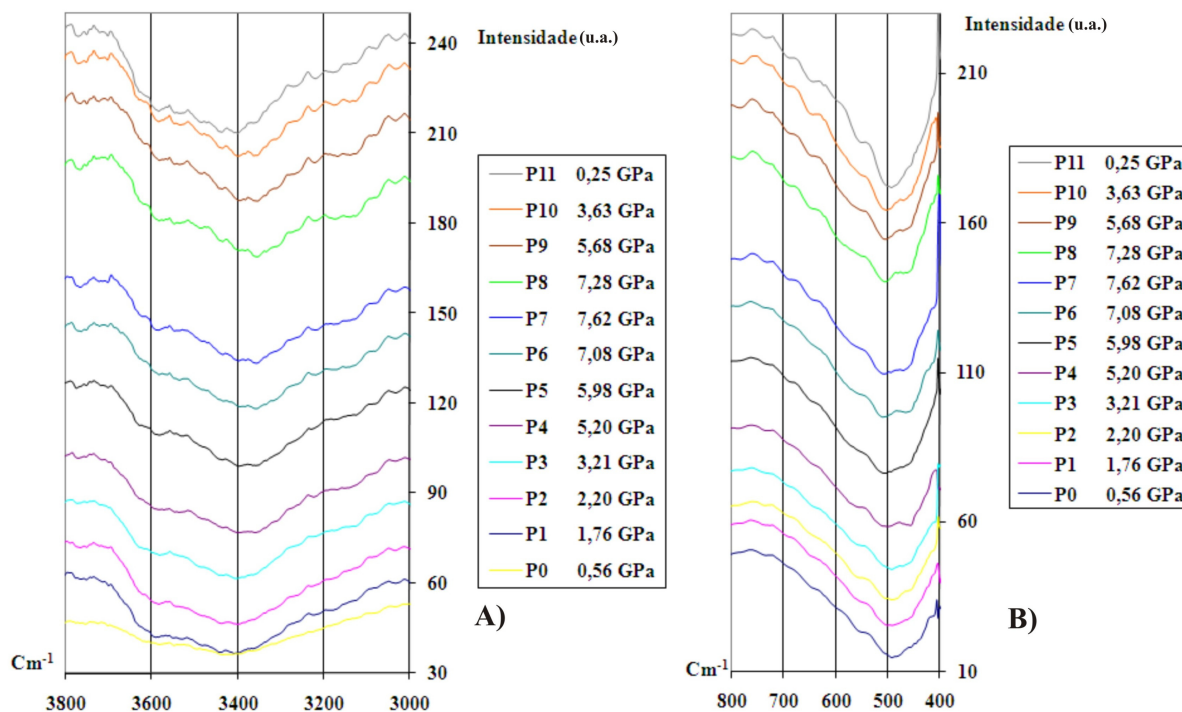


Figura 4.14: Análise de FTIR *in situ* na DAC da esmectita em 7,7 GPa. A) Freqüências de estiramento de OH; B) Vibrações angulares da ligação Si-O-Al em 500 cm^{-1} .

Na Figura 4.15 tem-se a faixa de absorção de 800 a 1300 cm^{-1} . Nesta faixa encontra-se a frequência da vibração de estiramento do oxigênio apical, banda de absorção em 1050 cm^{-1} (fora do plano), respectivo à ligação Si-O na base dos tetraedros. É possível observar uma variação da posição da banda de absorção em função da pressão durante o processo de aumento e diminuição de pressão.

A ligação Si-O foi a única que apresentou variação da frequência de vibração em função da pressão aplicada. Para uma melhor análise do efeito da pressão nesta ligação, construiu-se o gráfico da Figura 4.16. Esse gráfico mostra variação da frequência da ligação Si-O durante o aumento e diminuição da pressão, com base nos valores de pressão e respectiva variação das bandas de absorção. Observa-se que, com o aumento de pressão, a banda de absorção da ligação do Si-O apresentou um aumento da frequência de vibração. Com a diminuição da pressão a frequência de vibração diminui até um valor em torno do inicial. Praticamente, não houve histerese, ou seja, o comportamento foi reversível. A barra de imprecisão é $\pm 2,5 \text{ cm}^{-1}$.

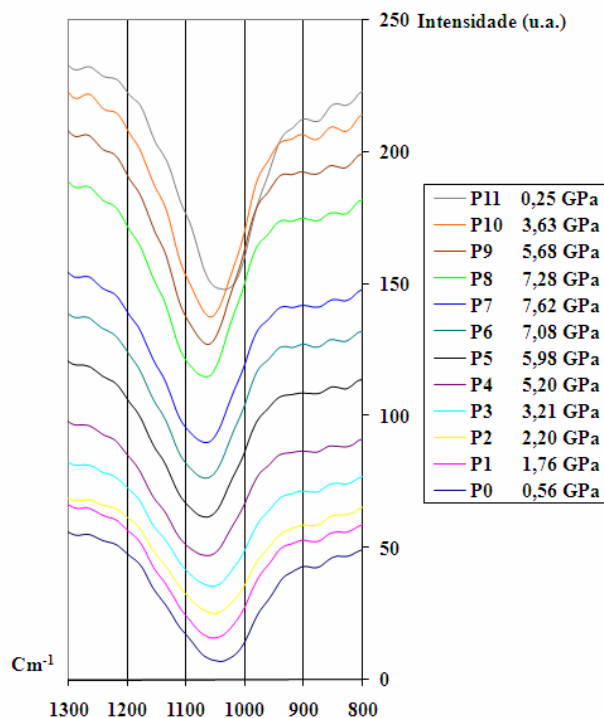


Figura 4.15: Análise de FTIR *in situ* na DAC da esmectita em 7,7 GPa. Ligação Si-O na base dos tetraedros. Frequência da vibração de estiramento do oxigênio apical, a 1050 cm^{-1} .

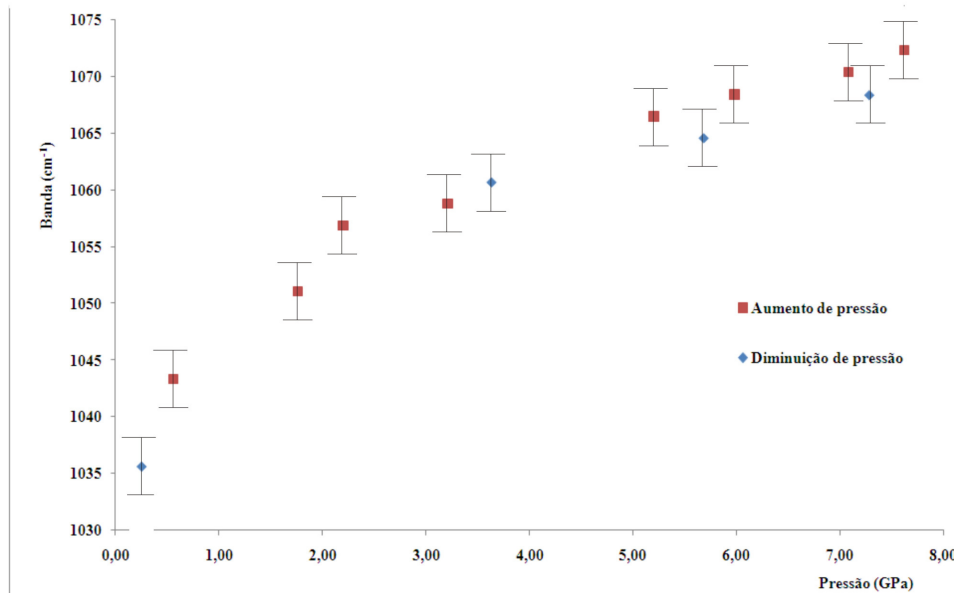


Figura 4.16: Análise da variação da frequência da ligação Si-O durante a subida e descida de pressão da análise de FTIR feita *in situ* na DAC. Imprecisão de $\pm 2,5\text{ cm}^{-1}$.

O grupo Si-O, analisado na Figura 4.16, se encontra no octaedro da estrutura. Observando os resultados da FTIR *in situ* na DAC, observa-se que somente este grupo

apresentou variação da frequência de ligação em função da pressão aplicada. A estrutura é estável e reversível até 7,6 GPa.

A camada tetraédrica da estrutura possui carga negativa, a carga se concentra na superfície dos tetraedros, mesmo local da ligação de Si-O que variou a frequência de vibração em função da pressão aplicada. Quando a estrutura é pressionada, as lamelas tendem a diminuir seu espaço interlamelar fazendo com que a camada de água fique mais fina e a superfície dos tetraedros mais próximos. O aumento da proximidade das cargas negativas contidas na superfície dos tetraedros gera um forte potencial repulsivo entre as lamelas. Em função deste forte potencial repulsivo, a ligação Si-O se deforma elasticamente durante o processo, onde ocorre uma diminuição do espaçamento entre as ligações do oxigênio apical e o átomo de Si, compensados no aumento da frequência de ligação entre estes átomos no tetraedro.

4.3.2.2 Altas pressões, bentonita pura

Foi realizada análise de medidas de FTIR por transmissão *in situ* na DAC, da amostra de esmectita pura, ou seja, não dispersa em KBr, com finalidade de se analisar bandas não identificadas no item 4.3.2.1, em pressões de até 12 GPa. A Figura 4.17 mostra o resultado das medidas desta análise de FTIR *in situ* na DAC. Na legenda o aumento de pressão é de P1 até P16 e o processo de diminuição de pressão é de P16 até P11.

A análise da Figura 4.17 foi subdividida em duas faixas: de 2600 a 4000 cm^{-1} (Figura 4.18A) e de 1500 a 1800 cm^{-1} (Figura 4.18B). Na Figura 4.18A tem-se a faixa de frequência de absorção de 3000 a 3800 cm^{-1} , referente às frequências de estiramento de OH. Nesta faixa tem-se a banda de absorção em 3670 cm^{-1} referente à ligação Al-OH-Mg e a banda de absorção em 3446 cm^{-1} relativa aos grupos OH da água de hidratação. Observa-se que nesta banda (Figura 4.18A) não ocorreu transmissão do feixe de infravermelho. Também é observado um alargamento no início desta banda, em torno de 3000 cm^{-1} , com o aumento de pressão, porém esse comportamento é reversível.

Na Figura 4.18B, tem-se a banda de absorção em 1645 cm^{-1} que se deve à deformação angular H-O-H da água. Pode-se observar que não houve variação da posição da frequência de vibração durante o processo de aumento e diminuição de pressão. No entanto, observa-se que esta banda se torna menos evidente, porém, novamente, de forma reversível.

Em altas pressões as lamelas diminuem o espaço interlamelar, tornando estreito o espaço para a vibração da molécula de água. Que se reflete num congelamento de seu modo vibracional.

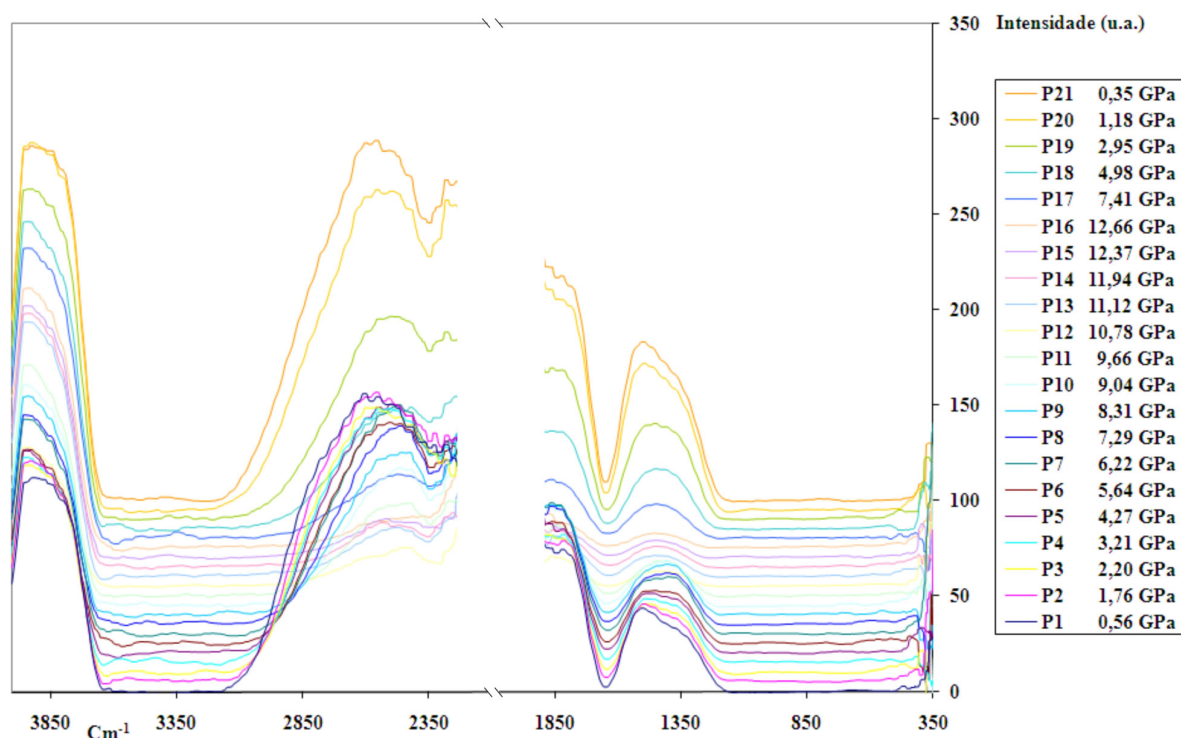


Figura 4.17.: Análise de FTIR *in situ* na DAC da esmectita em 12,66 GPa.

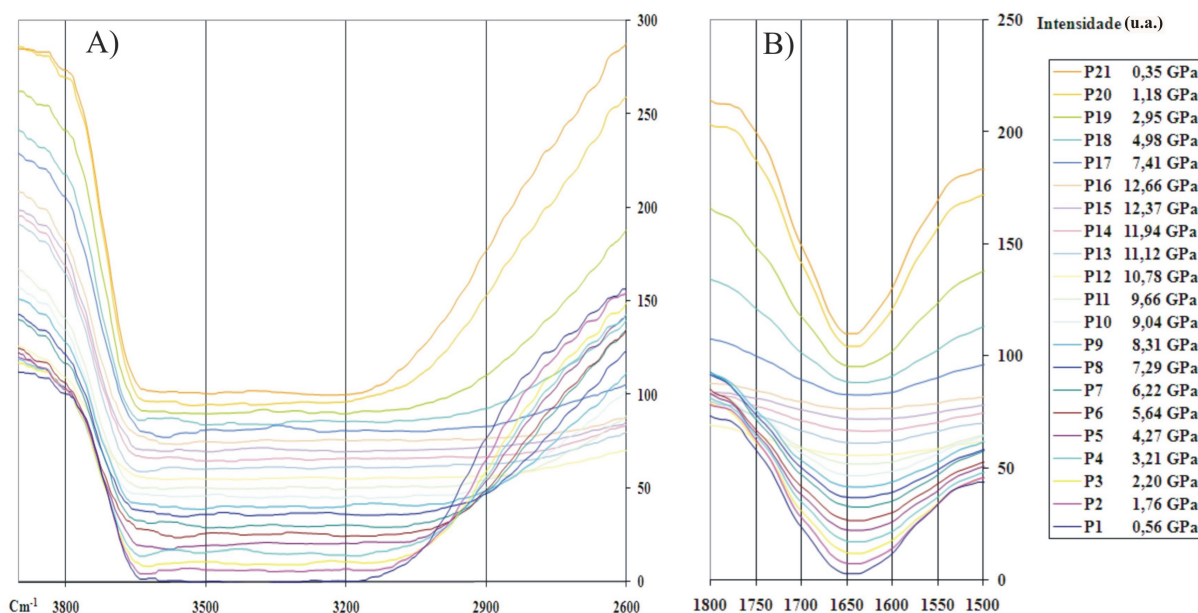


Figura 4.18: Análise de FTIR *in situ* na DAC da esmectita em 12 GPa. A) Frequências de estiramento de OH; B) Vibrações angulares da ligação de H-O-H em 1645 cm^{-1} .

Com experimentos em altas pressões à temperatura ambiente verifica-se que a amostra é estável e as alterações observadas nos modos vibracionais são reversíveis.

4.4 ANÁLISE DA ESMECTITA EM ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS

4.4.1 Bentonita processada a 7,7 GPa a 250°C durante 3,5 h

Uma das questões que esta pesquisa se propõe a analisar, visando uma aplicação específica, é sobre a estabilidade da esmectita sob as elevadas temperaturas dos rejeitos radioativos em condições de pressão extrema, quando num cenário de impacto ambiental de carácter negativo ecologicamente.

Os rejeitos radioativos podem atingir temperaturas tão altas quanto 200°C (capítulo 2.1). Foi realizado um experimento na temperatura de 250°C (visando cobrir a temperatura máxima dos rejeitos) e em altas pressões, 7,7 GPa, durante 3,5 h. A pressão de 7,7 GPa foi escolhida por ser a pressão mais elevada alcançada com precisão pela prensa hidráulica utilizada, pois é nesta pressão que é observado a segunda transição de fase do bismuto durante o processo de calibração de pressão da configuração do material utilizado.

O parâmetro tempo de 3,5 h foi determinado em função da identificação das fases euédricas observadas no produto da bentonita após processamento em APAT, que indica que este tempo é o suficiente para observar os minerais formados após processamentos.

4.4.1.1 DRX da bentonita após processamento em altas pressões e 250°C

A Figura 4.19 mostra a difratometria de raios X comparativa entre a amostra processada (amostra B12: 7,7 GPa a 250°C durante 3,5 h) e a amostra original, com o *parâmetro b* da amostra processada no detalhe.

Observando a Figura 4.19, conclui-se que a estrutura da esmectita não se alterou após o processamento. No detalhe da Figura 4.19 verifica-se que a estrutura se mantém dioctaédrica após o processamento.

4.4.1.2 FTIR da bentonita após processamento em altas pressões e 250°C

Para avaliar, de forma adicional, o processamento realizado, tem-se na Figura 4.20 as análises de FTIR da amostra processada (B12) comparada à amostra original.

Pela comparação entre as análises da Figura 4.20, observa-se que todas as bandas permaneceram nas mesmas posições, não ocorrendo deslocamento. Avalia-se, tanto pela posição do primeiro pico na DRX da Figura 4.19 (não houve deslocamento), como pelas bandas de absorção da água na análise de FTIR da Figura 4.20, respectivamente 3446 e 1645 cm^{-1} , que a amostra não perdeu quantidade de água significativa no processamento.

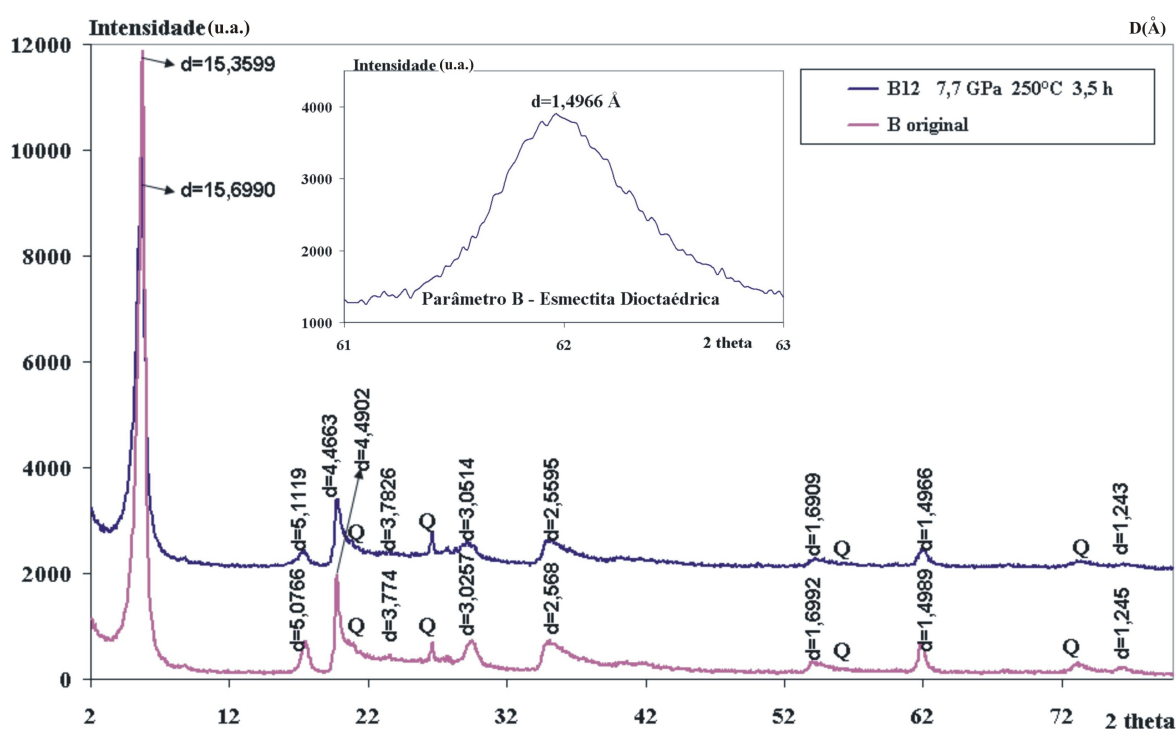


Figura 4.19: Difratomia de raios X, comparação entre a amostra original e a processada em 7,7 GPa a 250°C durante 3,5 h. *Parâmetro-b* da amostra processada no detalhe: esmeclita dioctaédrica. Intervalo 2θ de 2 a 80°.

O resultado apresentado no experimento da amostra B12 reforça o constatado na literatura (capítulo 2.4): quanto maior a pressão, maior a temperatura necessária para expelir a água do espaço interlamelar. Assim, tanto pela análise de ATG (capítulo 4.1.5) como as análises de FTIR dos experimentos envolvendo apenas temperatura (capítulo 4.2.2), tem-se que até temperaturas de 200°C (análise de ATG), a esmeclita perde 8,70% de sua massa, que corresponde à perda de água.

A temperatura de 250°C sob 7,7 GPa não foi alta o suficiente para retirar a água interlamelar da estrutura.

Conclui-se que a estrutura da esmectita é estável nas condições de 7,7 GPa a 250°C durante 3,5 h. Isto aponta para que em um cenário de impacto ambiental envolvendo pressões extremas e nas temperaturas dos rejeitos radioativos, a esmectita manterá suas propriedades estruturais.

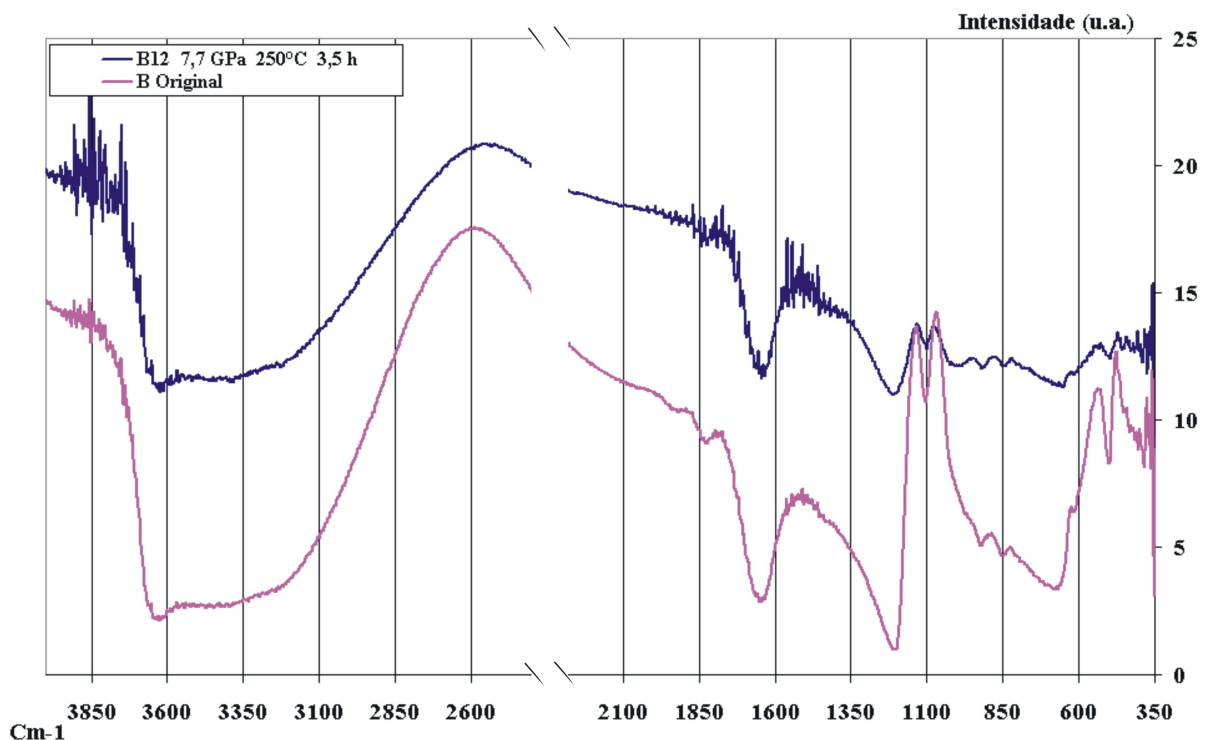


Figura 4.20: Análise de FTIR, comparação entre a amostra original e a processada em 7,7 GPa a 250°C durante 3,5 h – B12.

4.4.2 Bentonita após processamento a 7,7 GPa a 1000°C durante 3,5 h

Para a deposição final dos rejeitos radioativos, por milhares de anos, é importante conhecer qual a estabilidade das AE a diferentes pressões e em temperaturas superiores aos encontrados nos RAN (acima de 200 °C), assim como identificar quais seriam os novos minerais formados nessas condições e se esses possuem características adequadas para serem empregados como barreira de engenharia. Há ainda, o interesse sobre a estabilidade da estrutura da esmectita sob APAT em zonas de subducção.

Novos minerais podem se formar a partir da esmectita em altas pressões e altas temperaturas. Por exemplo, a 1 atm e em torno de 800°C a esmectida passa por um rearranjo

estrutural (capítulo 4.2.1). Logo, supõe-se que, em uma temperatura acima desta, ocorra formação de novos minerais.

Foi realizado um experimento a 1000°C sob 7,7 GPa durante 3,5 h (amostra B15) para observar quais seriam os minerais que seriam gerados a partir da esmectita nestas condições. A Figura 4.21 mostra a imagem de microscopia por luz refletida da amostra B15, neste experimento a temperatura é rapidamente reduzida para se observar a amostra nas condições especificadas. É possível observar que houve crescimento de grãos com formas e, supostamente (em função das diferentes tonalidades), composições diferentes. Observa-se a presença de vidro nos interstícios dos grãos, indicando que a amostra fundiu.

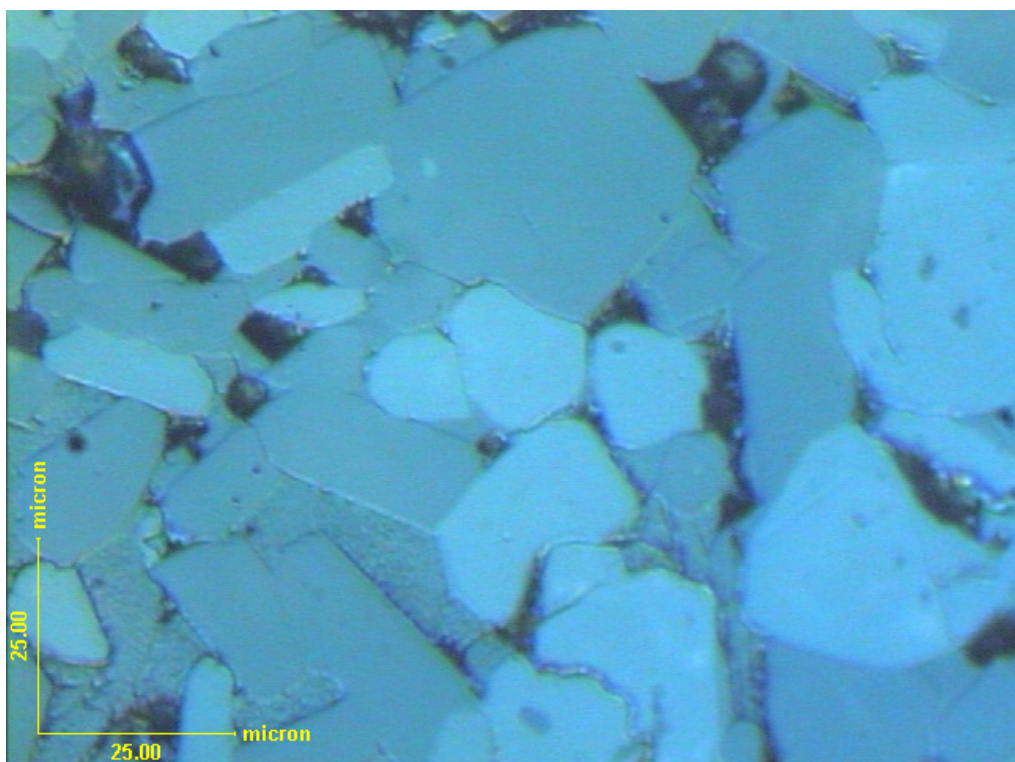


Figura 4.21: Imagem de microscopia por luz refletida da amostra após processamento a 1000°C em 7,7 GPa durante 3,5 h – amostra B15. Referência de tamanho de 25 μm .

4.4.2.1 DRX da bentonita após processamento em APAT

Figura 4.22 se refere a DRX da amostra B15. O resultado auxiliou na identificação dos minerais e mostra um padrão de difração com material parcialmente amorfizado. É possível identificar a formação de quatro minerais: coesita, cianita, quartzo e piropo. A Tabela VI apresenta os minerais encontrados no experimento em função de seus índices hkl, ângulo 2θ ,

intensidade e, nas duas últimas colunas, uma comparação entre o espaçamento teórico de cada pico (d_{teo}) e o espaçamento “d” da amostra processada (d_{amo}) da DRX realizada. Os Anexos B, C, D e E apresentam, respectivamente, as fichas de DRX destes minerais: coesita, cianita, quartzo e piropo.

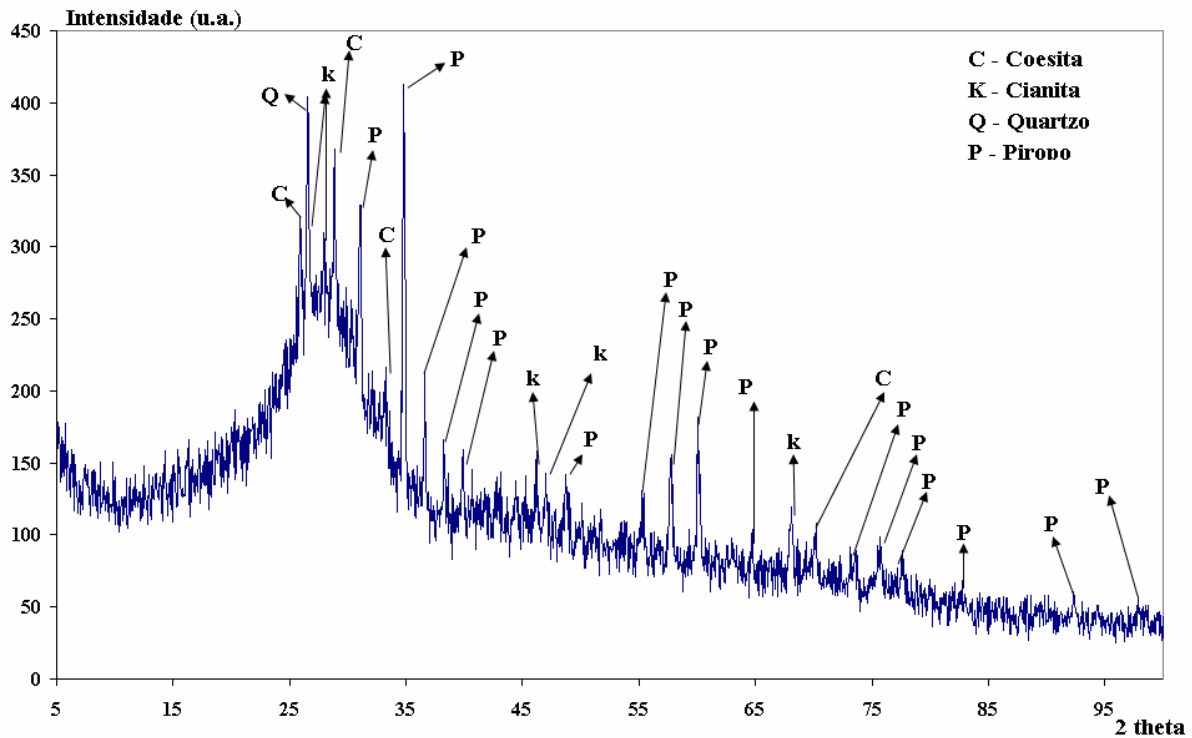


Figura 4.22: DRX da amostra de bentonita após processamento a 1000°C em 7,7 GPa durante 3,5 h – amostra B15. Intervalo de 2 a 100° 2θ

Observa-se que em um experimento em APAT de uma mistura inicial que contenha a composição química da esmectita (montmorilonita) o resultado encontrado apresentado na DRX da Figura 4.22 (coesita, cianita, quartzo e piropo) é parcialmente similar ao encontrado por Nakazawa *et al.* (1992). Nakazawa *et al.* (1992), sintetizou montmorilonitas com alta cristalinidade sob altas pressões e altas temperaturas. O material inicial utilizado naquela síntese foi vidro com a composição da montmorilonita desidratada, tratado na presença de água por 10 - 50 min a pressões menores ou iguais a 5,5 GPa e temperaturas na faixa de 700 - 1600°C. Nessas sínteses foram criados vários minerais: montmorilonita, coesita, jadeita, cianita e alguma quantidade de uma fase de um material não identificado. Como Nakazawa *et al.* (1992), foi encontrado a coesita e a cianita e alguma quantidade de vidro fundido.

No entanto, diferentemente de Nakazawa *et al.* (1992) que tinha como objetivo sintetizar a montmorilonita, o presente experimento visou verificar se a esmectita estaria estável no regime aplicado e quais seriam os novos minerais criados.

Observando a Figura 2.9 do capítulo 2.5, que apresenta os minerais que são formados quando a pressão e a temperatura diminuem, a cianita e o quartzo estão no campo de estabilidade que ocorre a esmectita. O polimorfo de SiO₂, coesita, ocorre com quartzo e vidro de material silicático fundido, é uma fase densa de alta pressão, logo o resultado é esperado [69].

Tabela VI: Dados da DRX dos minerais encontrados no processamento da amostra B15 em função de seus índices hkl, ângulo 2θ, intensidade e espaçamento d teórico (d_{teo}) e da amostra processada (d_{amo}).

Mineral	h	k	l	2θ	I	d _{teo} (Å)	d _{amo} (Å)
Coesita	1	3	0	26,03	388	3,4201	3,4243
Coesita	1	1	1	26,03	388	3,4201	3,4243
Quartzo	0	1	1	26,56	999	3,3526	3,3545
Cianita	2	0	0	26,59	65	3,3500	3,3545
Cianita	-2	1	1	28,04	100	3,1800	3,1840
Coesita	0	4	0	28,85	999	3,0923	3,0919
Coesita	-2	2	1	28,85	999	3,0923	3,0919
Piropo	4	0	0	31,02	495	2,8808	2,8778
Coesita	1	3	1	33,23	116	2,6941	2,6923
Piropo	4	2	0	34,79	999	2,5767	2,5757
Piropo	3	3	2	36,54	193	2,4568	2,4533
Piropo	4	2	2	38,23	240	2,3522	2,3482
Piropo	4	3	1	39,86	186	2,2599	2,2575
Cianita	1	-4	0	46,23	55	1,9620	1,9633
Cianita	1	3	1	46,92	50	1,9350	1,9318
Piropo	6	1	1	48,67	178	1,8693	1,8682
Piropo	4	4	4	55,18	130	1,6632	1,6640
Piropo	6	4	0	57,64	321	1,5980	1,5939
Piropo	6	4	2	60,03	492	1,5399	1,5394
Piropo	8	0	0	64,66	96	1,4404	1,4366
Cianita	4	-4	1	68,03	75	1,3770	1,3765
Coesita	1	9	0	70,09	48	1,3414	1,3404
Coesita	1	1	4	70,09	48	1,3414	1,3404
Piropo	8	4	0	73,44	97	1,2883	1,2874
Piropo	8	4	2	75,56	139	1,2573	1,2575
Piropo	6	6	4	77,67	69	1,2284	1,2300
Piropo	9	4	1	82,86	38	1,1640	1,1630
Piropo	10	4	0	92,10	111	1,0699	1,0699
Piropo	8	8	0	98,27	68	1,0185	1,0168

4.4.2.2 MEV da bentonita após processamento em APAT

Como análise complementar ao resultado da DRX da Figura 4.22, utilizou-se do EDS e do MEV com o objetivo de se investigar e confirmar, através da composição química aproximada, o resultado apontado pela DRX.

A Figura 4.23 apresenta a imagem de *backscattered* obtida por MEV, mostrando três regiões (A1, A2 e A3) nas quais as respectivas composições foram estudadas. A Tabela VII apresenta o resultado das composições químicas das três regiões, adquiridas pela análise de EDS. Os valores foram normalizados em função da porcentagem de Pt que a análise apresenta.

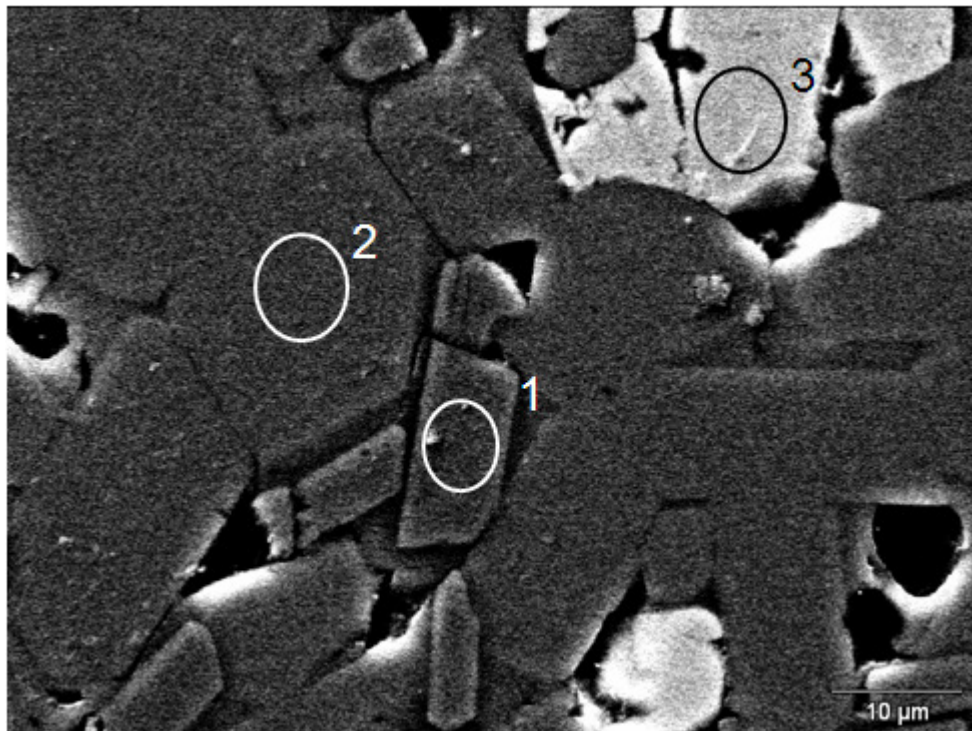


Figura 4.23: Análise de MEV da amostra B15. As três regiões da imagem 1 (A1), 2 (A2) e 3 (A3), são, respectivamente: cianita, coesita/quartzo e o piropo. Tamanho de referência igual a 10 μm .

Para possibilitar a identificação, a partir da composição química apresentada na Tabela VII, das três regiões mostradas na Figura 4.23, a Tabela VIII apresenta, para fins de comparação, as composições químicas da cianita, coesita/quartzo e o piropo dadas pela literatura [69].

Tabela VII: Composição química para elementos maiores das três regiões apresentados na Figura 4.23. Aquisição por análise EDS. Valores em porcentagem.

Região	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	Total
A1	0,00	2,18	58,38	37,96	0,00	0,15	0,00	0,00	98,65
A2	0,49	0,09	3,41	95,39	0,12	0,00	0,00	0,00	99,49
A3	0,61	14,50	20,71	42,27	0,10	8,31	0,72	11,88	99,11

Tabela VIII: Composição química para elementos maiores da cianita, coesita/quartzo (Coe/Qz) e piropo. Valores em porcentagem.

Mineral	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	Total
Cianita	0,03	0,03	61,52	37,46	0,01	0,02	-	0,71	99,78
Coe/Qz	0,0011	-	0,0008	98,00	0,0002	-	-	0,0216	98,02
Piropo	-	19,60	21,83	41,33	-	4,40	0,44	10,33	97,93

Para comparar os valores de referência da Tabela VIII com os encontrados pela análise de EDS na Tabela VII, tem-se os gráficos da Figura 4.24. Essa figura apresenta a comparação do resultado da composição química analisada por EDS com a literatura para a cianita (Figura 4.24A), coesita e quartzo (Figura 4.24B) e piropo (Figura 4.24C). Observa-se grande coerência em torno dos valores de composição química mencionados pela literatura.

O coeficiente de partição (Kd), utilizado para descrever a forma pela qual um elemento se distribui entre duas fases, dos ETR's pesados é alto para o piropo (granada) em baixas pressões (abaixo de 1 GPa) e altas temperaturas, 1100°C [70]. Sabe-se que o Kd varia em função da pressão, temperatura e composição das fases existentes. Estudos futuros devem analisar se o Kd dos ETR's pesados continua alto para o piropo em altas pressões e altas temperaturas. A confirmação desta hipótese sugere que em uma situação envolvendo alguma concentração de ETR's pesados nas AE, sob APAT, os ETR's pesados se concentrariam, após a transformação desta argila para nas fases identificadas neste estudo, preferencialmente no mineral piropo, onde ficam confinados com difícil mobilidade. Por analogia (capítulo 1), o mesmo pode acontecer com os elementos da série dos actínídeos.

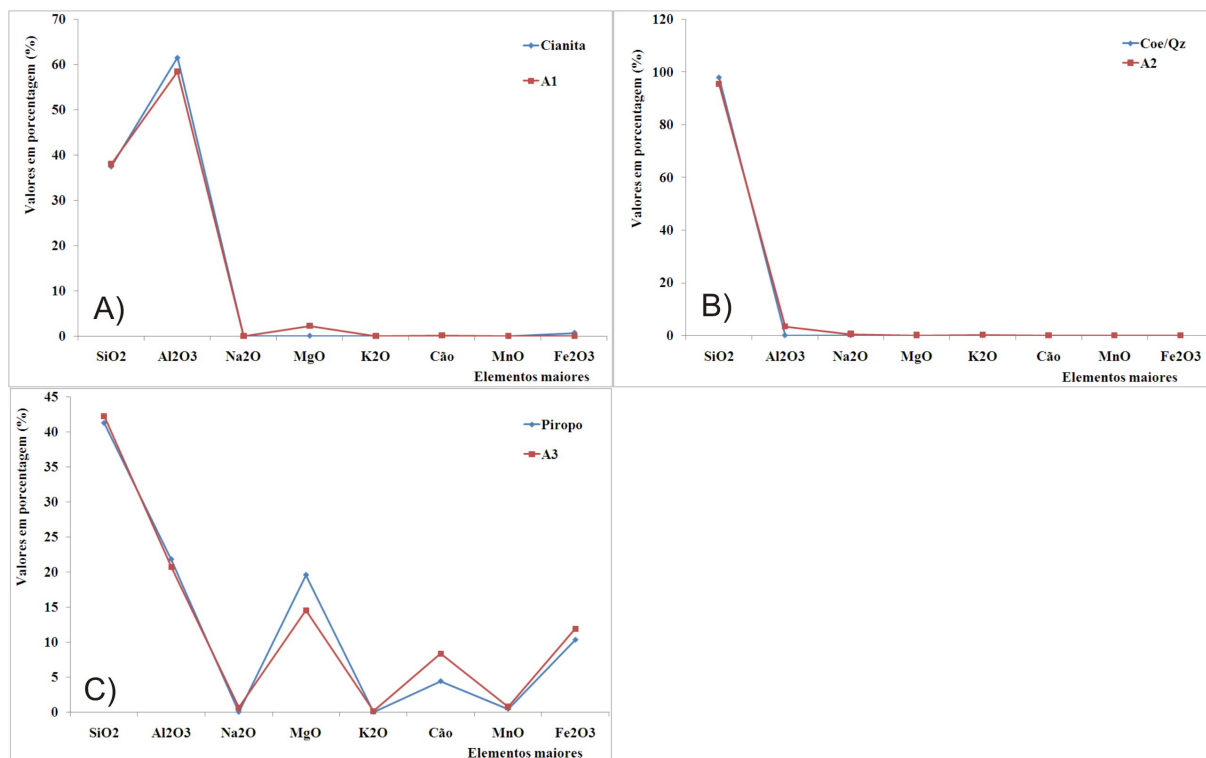


Figura 4.24: Comparação da composição química da amostra obtida por EDS com a literatura.

4.4.2.3 Análise Termogravimétrica e Termodiferencial da bentonita após processamento em APAT

Com vistas a caracterizar as novas fases encontradas em altas pressões realizou-se análises térmicas na amostra de esmectita processada sob 7,7 GPa a 1000°C durante 3,5 h – amostra B15. As curvas de análises térmicas estudadas estão apresentadas nas Figuras 4.25 (ATG) e 4.26 (termodiferencial). A faixa de temperatura trabalhada na ATG foi de 50 a 800°C, onde a amostra B15 perdeu, de seu total, o equivalente a 9,66% de sua massa. A Tabela IX apresenta os dados da perda de massa (%) em função da faixa de temperatura da amostra processada B15 e a amostra de esmectita original.

Tabela IX: Percentual da perda de massa em relação à inicial. Comparação entre a amostra original e a amostra processada (B15) por faixa de temperatura.

Amostra	50 a 200°C	200 a 500°C	500 a 800°C	Total
Esmectita Original	8,70%	1,37%	2,85%	12,92%
Amostra B15	0,34%	6,10%	3,22%	9,66%

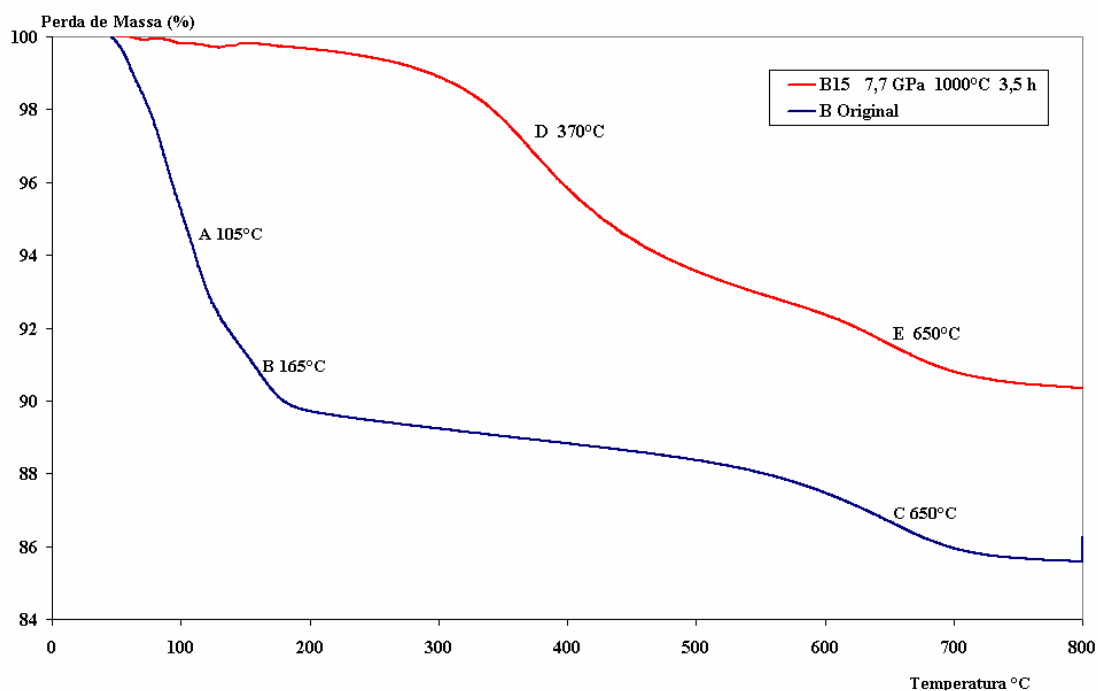


Figura 4.25: ATG da bentonita após processamento – amostra B15, comparação com a amostra de esmectita original.

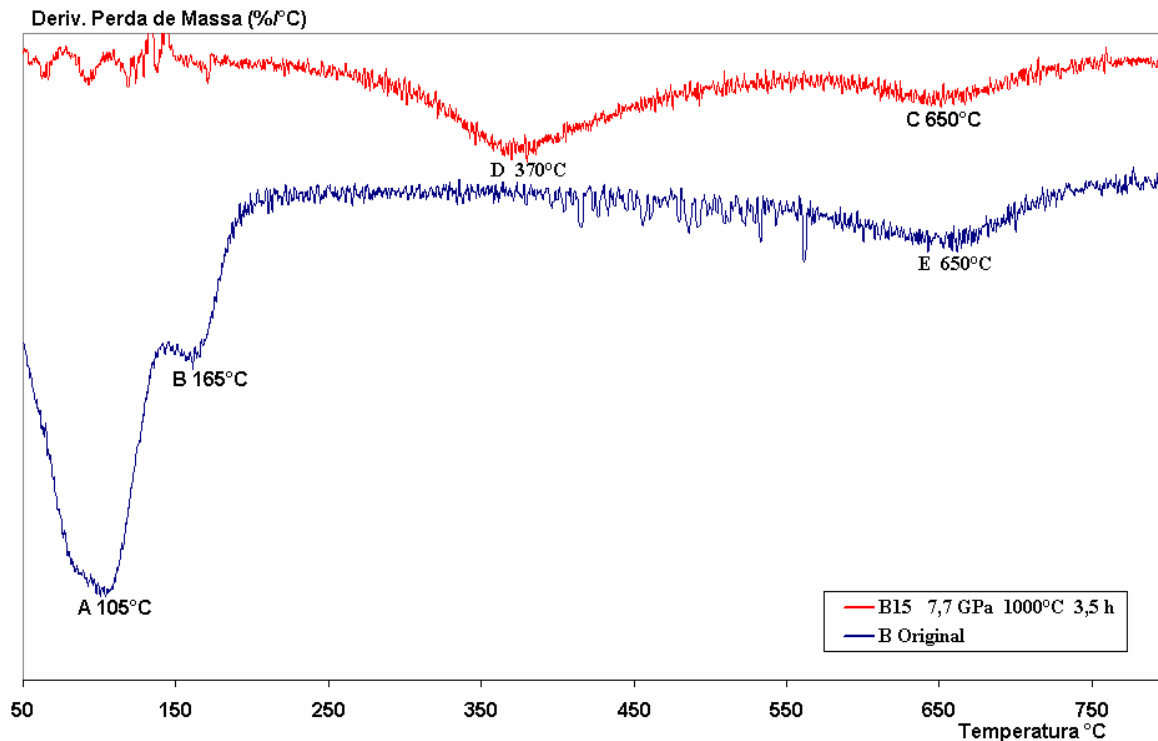


Figura 4.26: Curva termodiferencial da bentonita após processamento – amostra B15, comparação com a amostra de esmectita original.

A perda de massa abaixo de 200°C corresponde à desidratação relativa à água adsorvida na superfície do material (umidade). Observando a Figura 4.25 e os resultados apresentados na Tabela IX, observa-se que muito pouca massa foi perdida nesta faixa de temperatura pela amostra B15. Surge uma questão: o que aconteceu com a água contida no sistema?

Pelos resultados apresentados na Tabela IX, no caso da esmectita ocorre uma grande perda de massa na faixa entre 50 e 200°C e uma pequena perda de massa entre 200 e 500°C e o inverso acontece na amostra processada B15. Nas duas amostras ocorre uma quantidade semelhante de perda de massa na última faixa, entre 500 e 800°C.

Na amostra B15, o primeiro pico, como observado na Figura 4.26, apresentou máximo de 370°C (ponto D), seguido de um segundo pico, em 650°C (ponto E). Os picos de máximo também estão ilustrados na Figura 4.25 pelos pontos D e E, com suas respectivas temperaturas: 370 e 650°C.

Na esmectita tem-se uma significativa perda de massa, na faixa entre 500 e 800°C, justificada pela substituição isomórfica, que exerce grande influência no efeito térmico causado pela remoção dos grupos hidroxila e conseqüentemente no pico de temperatura correspondente a este efeito, podendo apresentar temperaturas de desidroxilação entre 400 e 900°C. Na esmectita original, a perda das hidroxilas foi observada entre 450 e 750°C, com pico, também endotérmico, em 650°C.

Tanto na amostra processada (B15) como a amostra de esmectita original o ponto de máximo coincidiu em 650°C, sugerindo uma justificativa semelhante à da amostra de esmectita original.

4.5 ANÁLISE DA REAÇÃO DA ESMECTITA COM ÓXIDO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS

Como mencionado anteriormente (capítulo 1), os Lantanídeos (4f) e os Actinídeos (5f) se encontram na mesma coluna da Tabela Periódica dos Elementos (Coluna 3), logo possuem as mesmas características e propriedades químicas, como volume atômico, energia de coesão e módulo de compressão volumétrica. Ambos são elementos de transição mais internos. Os Lantanídeos (Ln^{3+}), principalmente os ETR pesados, podem ser usados como elementos análogos aos Actinídeos trivalentes, tais como Am^{3+} . Portanto, a opção por trabalhar com o grupo dos Lantanídeos é mais atraente por não requerer cuidados com a proteção radiológica,

pois os Actinídeos são materiais radioativos, e, do ponto de vista estrutural, os resultados obtidos devem ser semelhantes.

Os RAN de encontram na forma de óxido. Assim, objetiva-se analisar a reação da estrutura da esmectita quando em contato com estes óxidos.

4.5.1 DRX da esmectita com óxido de ETR's

Foram feitas análises das reações de ETR's com a esmectita a fim de avaliar, em função da concentração, numa reação sólido-sólido, como seria incorporado este óxido na estrutura da esmectita.

A Figura 4.27 apresenta a DRX do óxido de gadolínio (Gd_2O_3), utilizado neste experimento. O Anexo F apresenta a ficha da DRX do óxido de gadolínio.

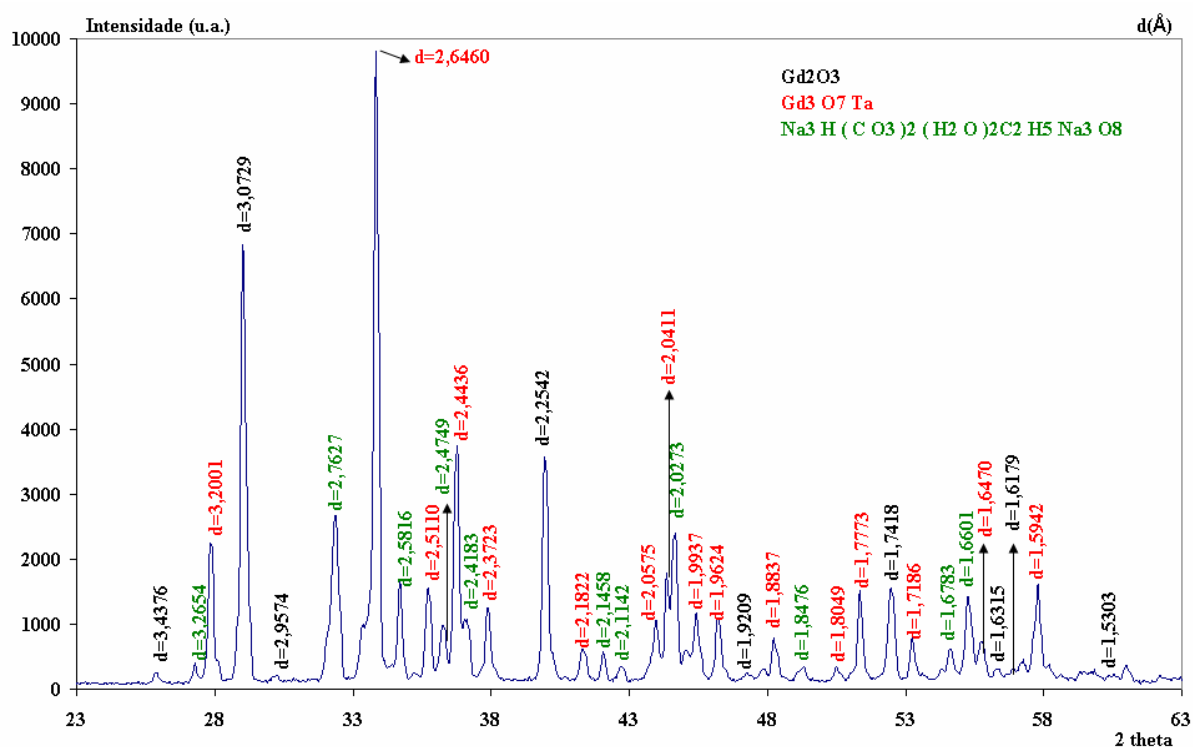


Figura 4.27: DRX do Gd_2O_3 . Intervalo 2θ de 3 a 80° .

Pela DRX da Figura 4.27 temos que a amostra de Gd_2O_3 possui alguma quantidade de óxido de gadolínio tântalo e uma pequena fração de trona (*Sodium Hydrogen Carbonate Hydrate trisodium hydrogen dicarbonate dihydrate*) como contaminante.

Foram misturadas, utilizando método de moagem de pistilo e almofariz, a amostra de Gd_2O_3 com a esmectita em três concentrações principais, esmectita com o equivalente a 5%, 10% e 15% de sua massa em Gd_2O_3 . O resultado está apresentado na Figura 4.28 que mostra a DRX comparativa da amostra de esmectita original, as três misturas realizadas e, por fim, a DRX do Gd_2O_3 .

Pode-se observar, pela Figura 4.28, que nas duas primeiras concentrações (5 e 10%), não ocorre alteração na estrutura da esmectita, controlada pelo primeiro pico d_{001} , referente à distância interlamelar, que possui a região hidratada e cátions trocáveis.

No entanto, observa-se que o primeiro pico d_{001} da estrutura da esmectita, na mistura com 15% de Gd_2O_3 , aparece deslocado para direita, que indica uma diminuição da distância interplanar, devido à aproximação das camadas.

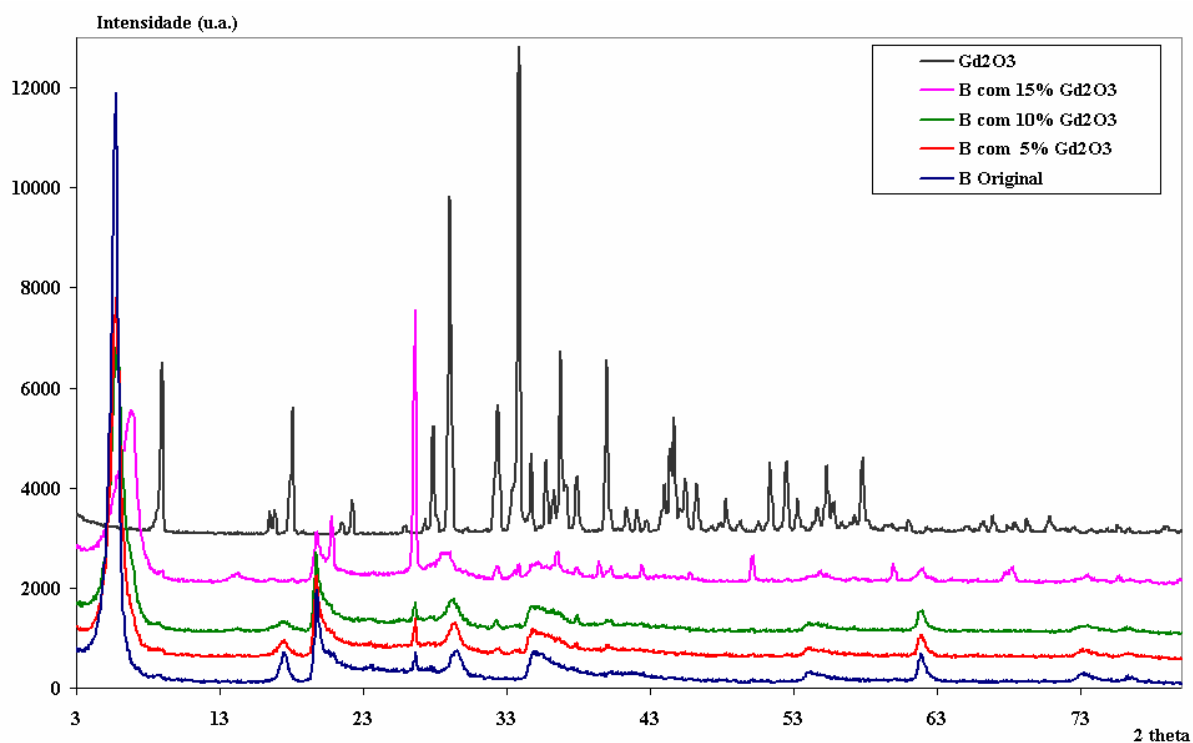


Figura 4.28: DRX, comparação da esmectita original com misturas envolvendo três concentrações de Gd_2O_3 e a DRX do Gd_2O_3 . Intervalo 2θ de 3 a 80° .

Para uma melhor visualização do primeiro pico d_{001} da Figura 4.28, observa-se na Figura 4.29, uma ampliação, no intervalo 2θ de 4 a 8° , mostrando a esmectita original e as três misturas estudadas. Pela Figura 4.29 é possível acompanhar o deslocamento para direita e a diminuição do espaçamento basal para $12,66 \text{ \AA}$, em função do aumento da concentração de Gd_2O_3 .

Este resultado pode ser interpretado de duas maneiras:

- (i) após reagir o Gd_2O_3 com a estrutura da esmectita, por alguma razão, a distância entre as camadas tetraédricas estão mais próximas; ou
- (ii) a interação deste óxido na estrutura, de certa forma, retirou água do espaçamento interlamelar da esmectita.

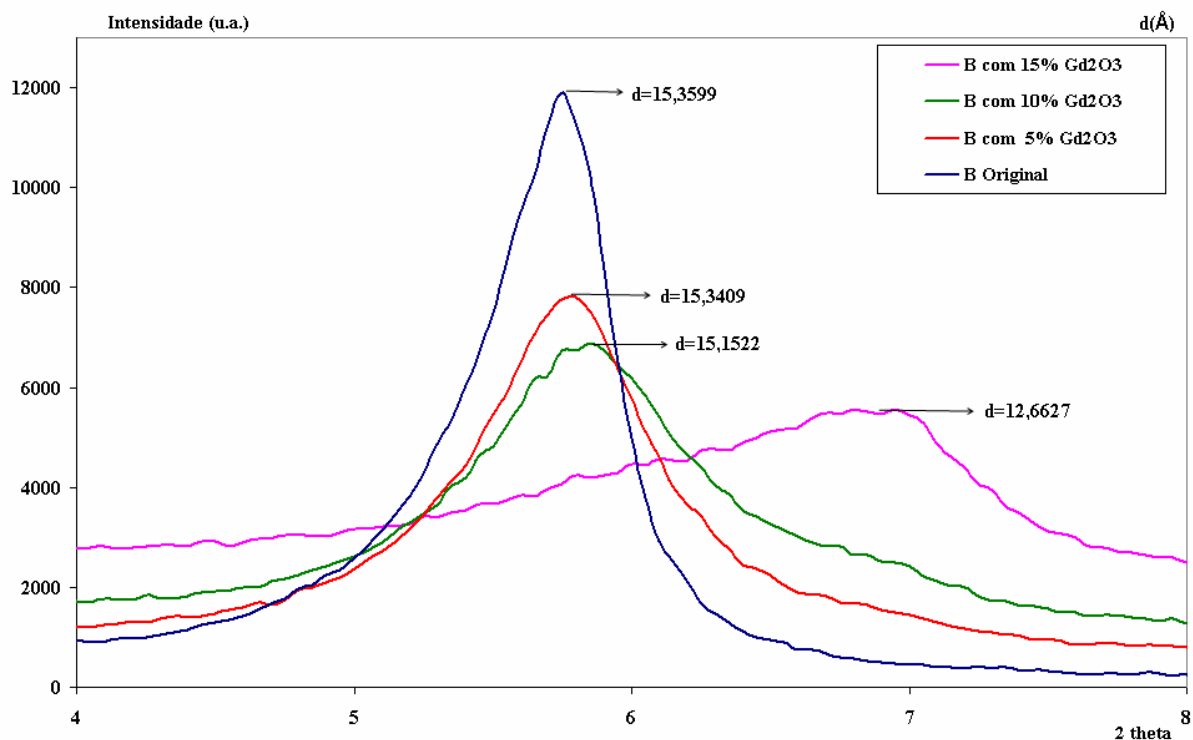


Figura 4.29: DRX, comparação da esmectita original com misturas envolvendo três concentrações de Gd_2O_3 . Intervalo 2θ de 4 a 8° .

4.5.2 FTIR da esmectita com óxido de ETR's

Com o objetivo de entender e definir o que aconteceu na estrutura da esmectita após a reação com o Gd_2O_3 foi realizado análise por FTIR da mistura de esmectita com 15% de sua massa em Gd_2O_3 . A Figura 4.30 mostra a análise comparativa de FTIR entre a mistura de esmectita com 15% de sua massa em Gd_2O_3 e a esmectita original.

Nesta análise tem-se a banda de absorção em 1645 cm^{-1} , que se deve à deformação angular H-O-H da água, e a banda ao redor de 3446 cm^{-1} , que se refere aos grupos OH da água de hidratação.

Comparando-se as duas amostras, tanto na primeira banda de absorção da água (1645 cm^{-1}) como na banda dos grupos OH da água de hidratação (ao redor de 3446 cm^{-1}), observa-se que não houve perda de água com a reação.

O resultado apresentado pelo estudo da água na análise de FTIR da Figura 4.30 aponta que, após a reação com Gd_2O_3 (15%) na estrutura da esmectita, a distância entre as camadas tetraédricas (local onde ocorre a troca de cátion, região aquosa da estrutura), por alguma razão, diminuiu.

O espaçamento basal de, aproximadamente, 12 \AA , item 2.6.1, é encontrado em montmorilonitas sódicas com uma camada de água por célula, após a reação da esmectita com Gd_2O_3 (15%), poderia se esperar, por analogia, que o mesmo resultado tenha acontecido na estrutura da esmectita em estudo.

Trata-se de um estudo que deve ser aprofundado com vistas a compreender melhor, em função de outras análises, o que aconteceu na estrutura da esmectita.

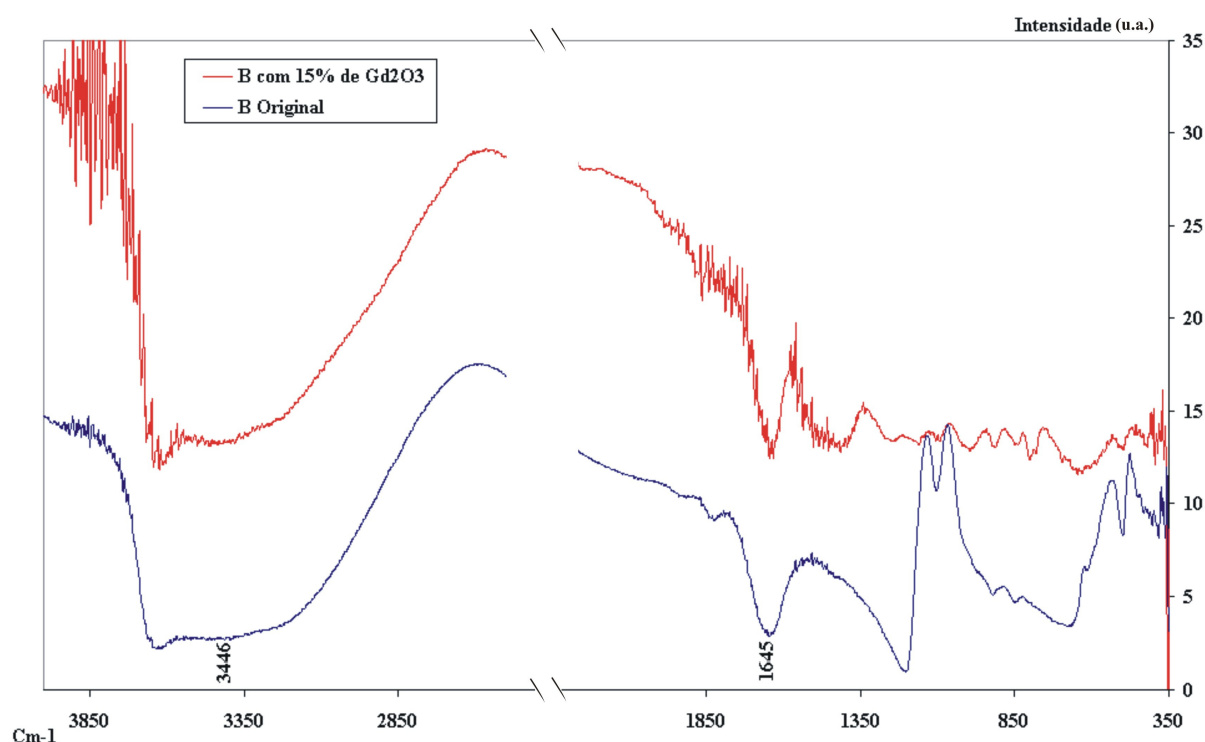


Figura 4.30: FTIR comparativo entre a mistura de esmectita com 15% de sua massa em Gd_2O_3 e a esmectita original.

5. CONCLUSÕES

Através das análises de DRX, FRX e EDS a esmectita deste estudo foi classificada como montmorilonita dioctaédrica cálcica. A DRX indicou um elevado grau de cristalinidade e pureza da esmectita, sem evidência de interestratificado tipo illita/esmectita.

No que se trata do comportamento da esmectita sob altas temperaturas, foi verificado pela DRX e a análise de FTIR, como previsto pela literatura, que a estrutura perde inicialmente sua água lamelar e se mantém colapsada até uma temperatura limite, após 700°C, onde ocorre uma reorganização estrutural. Na temperatura em que foi identificada a transformação, 800°C, foi verificado que parte da estrutura fundiu.

Sob altas pressões, até 7,7 GPa, a DRX mostrou que a estrutura da esmectita é estável à temperatura ambiente. A estrutura se manteve dioctaédrica após o processamento.

Com experimentos em altas pressões à temperatura ambiente, através da análise de FTIR *in situ* na DAC, verificou-se que a amostra é estável e as alterações observadas nos modos vibracionais são reversíveis. Foi verificado que apenas em uma banda apresentou variação da frequência de vibração em função da pressão aplicada, na ligação Si-O dos tetraedros da estrutura, porém esta foi reversível. Como justificativa, tem-se que a camada tetraédrica da estrutura possui carga negativa, a carga se concentra na superfície dos tetraedros, mesmo local da ligação de Si-O que variou a frequência. Quando a estrutura é pressionada, as camadas tetraédricas tendem a diminuir seu espaço interlamelar fazendo com que a camada de água fique mais fina e a superfície dos tetraedros mais próximos. O aumento da proximidade das cargas negativas contidas na superfície dos tetraedros gera um forte potencial repulsivo entre as camadas tetraédricas. Em função deste forte potencial repulsivo, a ligação Si-O se deforma elasticamente durante o processo, onde ocorre uma diminuição do espaçamento entre as ligações do oxigênio apical e o átomo de Si, compensados no aumento da frequência de ligação entre estes átomos no tetraedro.

Uma das questões que esta pesquisa se propôs a analisar foi sobre a estabilidade da esmectita sob as elevadas temperaturas dos rejeitos radioativos em condições de pressão extrema, quando num cenário envolvendo RAN. Assim, a temperatura de 250°C (temperatura que ultrapassa a temperatura dos rejeitos radioativos de alto nível de radiação) sob 7,7 GPa, durante 3,5 h, não foi alta o suficiente para retirar água interlamelar e modificar a estrutura da

esmectita. A estrutura se manteve dioctaédrica após o processamento. Verifica-se que a esmectita é estável nessas condições e que em um cenário de impacto ambiental envolvendo pressões extremas e nas temperaturas dos rejeitos radioativos, a esmectita manterá suas propriedades estruturais.

O resultado apresentado no experimento anterior reforçou a literatura: quanto maior a pressão, maior a temperatura necessária para expelir a água do espaço interlamelar.

Para a deposição final dos rejeitos radioativos, por milhares de anos, é necessário conhecer a estabilidade das barreiras de engenharia, em particular das AE a diferentes pressões e temperaturas, assim como identificar quais seriam os novos minerais formados nessas condições e se esses possuem características adequadas para serem empregados como barreira de engenharia. Assim, foi realizado um experimento a 1000°C sob 7,7 GPa, durante 3,5 h, para observar quais seriam os minerais que se formariam a partir da bentonita nestas condições. Após este experimento foi possível identificar que houve a formação de quatro minerais: coesita, cianita, quartzo e piropo e a formação de vidro, representado pelo do material intersticial.

Assim, no que se trata da viabilidade de AE como barreira de engenharia em depósitos para rejeitos radioativos o resultado dos minerais encontrados neste experimento deve ser aprofundado em estudos futuros em relação ao kd destes minerais. O coeficiente de partição dos ETR's pesados é alto para o piropo (granada) em baixas pressões (menor que 1 GPa) e altas temperaturas (1100°C),]. Estudos futuros devem analisar se o Kd dos ETR's pesados continua alto para o piropo em altas pressões e altas temperaturas. A confirmação desta hipótese sugere que em uma situação envolvendo alguma concentração de ETR's pesados nas AE, sob APAT, os ETR's pesados se concentrariam, após a transformação desta argila para nas fases identificadas neste estudo, preferencialmente no mineral piropo, onde ficam confinados com difícil mobilidade. Por analogia (capítulo 1), o mesmo pode acontecer com os elementos da série dos actínídeos.

Após a reação do óxido de gadolínio com a estrutura da esmectita, observou-se, através da análise de FTIR e DRX, que a distância interlamelar da estrutura diminuiu e que não reação não ocorreu perda de água. Trata-se de um estudo que deverá ser aprofundado com outras análises.

5.1 Sugestões para futuros estudos

- Futuros estudos devem ser realizados para interpretar quais são as novas fases que surgem a partir da esmectita acima de 800°C.
- Novas caracterizações devem ser realizadas nas fases minerais identificadas no produto da bentonita após processamento em APAT (7,7 GPa, 1000°C durante 3,5 h). Assim como uma análise de composição química com melhor definição do interstício da estrutura. Também deve ser estudado qual o destino da água da esmectita após o processamento. Uma questão levantada, na caracterização destas novas fases, é sobre o pico de 650°C encontrado na ATG.
- Analisar se o Kd dos ETR's pesados continua alto para o piropo em altas pressões e altas temperaturas.
- A reação da esmectita com óxido de ETR's é um estudo que deve ser aprofundado com vistas a compreender melhor, em função de outras análises, o que acontece na estrutura da esmectita nestas reações.
- Questiona-se sobre qual o comportamento da esmectita em temperaturas de aproximadamente 200°C e baixas pressões (menor que 1 GPa), pressões mais próximas daquelas encontradas para os RAN.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] International Atomic Energy Agency, Classification of Radioactive Waste, Safety Series n° 111-G-1.1, IAEA. Vienna, 1994.
- [2] International Atomic Energy Agency - IAEA Safety Standards, *Geological Disposal of Radioactive Waste*. Safety Requirements No. WS-R-4, 2006.
- [3] Pusch, R. *Transport of Radionuclides in Smectite Clay*, Environmental Interactions of Clays – Clays and the Environment. Parker, A., Rae, J.E. Ed. Springer, 1998.
- [4] Bernal, J. D. *The Physical Basis of Life*. Routledge and Kegan Paul Ltd., London, 1951.
- [5] Cains-Smith, A. G. *Genetic Takeover and Mineral Origin of Life*. Cambridge University Press, Cambridge – 1982.
- [6] Grambow, B. *Nuclear waste glasses – how durable?* Elements, 2006, 2: 357-364.
- [7] Gates, W. P.; Bouazza, A.; Churchman, J. *Bentonite Clay Keeps Pollutants at Bay*. Elements, April 2009, Vol. 5, P. 105-110.
- [8] Teixeira, W.; Toledo, M. C. M.; Fairchild, T. R.; Taioli, F. *Decifrando a Terra*. São Paulo: Oficina de Textos, 2000.
- [9] Smithsonian – National Museum of Natural History. Geology, Gems, and Minerals Subject Guide. Washington, D.C. http://www.mnh.si.edu/earth/text/3_2_1_0.html (acessado em 03/08/2009)
- [10] Bradbury, M. H.; Baeyens, B. *Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: Experimental investigations and modeling with cation exchange and surface complexation*. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 66, N° 13, pp. 2325-2334, 2002.
- [11] Stumpf, T. ; Bauer, A.; Coppin, F.; Fanghänel, Th.; Kim, J. I. *Inner-sphere, outer sphere and ternary surface complexes: a TRLFS study of sorption process of Eu(III) onto smectita and kaolinte*. Radiochim. Acta, 90, 345-349, 2002.
- [12] Benedict, M.; Pigford, T.; Levi, H. *Nuclear Chemical Engineering*. McGraw-Hill series in nuclear engineering, EUA, 1981.
- [13] Calarge, L. M. *Estudo mineralógico e geoquímico de bentonitas do sul da Bacia do Paraná (Aceguá, Brasil e Melo Uruguai)*. Tese de Doutorado. UFRGS, Porto Alegre, Brasil, 2001.
- [14] Aranha, I. B. *Preparação, caracterização e propriedades de argilas organofílicas*. Tese de doutorado, UFRJ. Rio de Janeiro – Brasil, 2007.

- [15] Murray, H. H. *Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview*. Applied Clay Science, 2000, 17(5-6):207-221.
- [16] Porto, J. P.; Aranha, I. B. *Caracterização cristaloquímica preliminar de bentonitas brasileiras*. Anais X jic 2002.
http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_X_jic_2002/Joao.pdf
- [17] Güven, N. Bentonites – *Clays for Molecular Engineering. Elements*, 2009, april, Vol. 5, pp 89-92.
- [18] Pusch, R.. *Clays and nuclear waste management*. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Legaly, G. Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science volume 1, Elsevier, Amsterdam, 2006, pp 703-716.
- [19] Bruno, J.; Ewing, R.C. *Spend nuclear fuel*. Elements 2, 2006, 343-349.
- [20] Carson, L.; Karnland, O.; Oversby, V.M.; Rance, A.P.; Smart, N.R.; Snellman, M.; Vähänen, M.; Werme, L.O. *Experimental studies of the interactions between anaerobically corroding iron and bentonite*. Physics and Chemistry of the Earth, 2007, 32: 334-345.
- [21] Landais, C.R.; von Maubeuge, K., *Activated and natural sodium bentonites and their markets*. Minig Engineering, 2004, 56: 17-22.
- [22] Meunier, A. *Clays*. Chapter 10, 2005, France.
- [23] Hunnur, A. T. *Smectite to Illite Transformation: Relevance to Pore Pressure in the Subsurface*. University of Oklahoma, 2006. Master thesis.
- [24] Nakazawa, H.; Yamada, H.; Fujita, T. *Crystal synthesis of smectite applying very high pressure and temperature*. Applied Clay Science, Volume 6, Issues 5-6, June 1992, Pages 395-401.
- [25] Dana, J. D. *Manual of mineralogy*. 20.ed. New York: John Wiley, 1983.
- [26] Williams, L. B.; Haydel, S. E.; Ferrell Jr., R. E. Bentonite, Bandaidis, and Borborygmi. *Elements*, 2009, Vol. 5, pp. 99-104.
- [27] Shinamoto, T.; Logan, J. M. *Effects of simulated clay gouges on the sliding behavior of Tennessee sandstone*. Tectonophysics, 1981, 75:243-255.
- [28] Bergaya, F.; Lagally, G.; Beneke, K. *History of clay science: A young discipline*. In: Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G. Handbook of Clays Science. Elsevier, Amsterdam, 2006, pp 1163-1182.
- [29] Grim, R. E. *Applied Clay Mineralogy*. New York: McGraw-Hill, 1962, 422 p.
- [30] Güngör, N. *Effect of the adsorption of surfactants on the rheology of Nabentonite slurries*. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 75:107-110.

- [31] Moore, D. M.; Renolds, J. R. C. *X-ray Diffraction and the Identification of Clay Minerals*. Oxford: Oxford University Press. 1989, 332 p.
- [32] Van Der Marel, H. W.; Beutelspacher, H. *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures*. Amsterdam: Elsevier, 1976, 396 p.
- [33] Darley, H. C. H.; Gray, G. R. *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*. Houston: Gulf Publishing Company, 1988. 643p.
- [34] Gates, W.P. *Infrared spectroscopy and the chemistry of Dioctahedral smectites*. In: The application of vibrational spectroscopy to clay minerals and layered double hydroxides, CMS Workshop Lectures, Vol. 33, J. Theo Kloprogge ed., The Clay Minerals Society, Aurora, CO, 2005, 125-168.
- [35] Deer, W.A.; Howie, R.A.; Zussman, J. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. New York, N.Y. 1967.
- [36] Karakassidesm M. A.; Gournis, D.; Petridis, D. *Infrared Reflectance study of Si-O vibrations in thermally treated Alkali-saturated Montmorillonites*, Clays Minerals 1999, Vol. 34, 429-438.
- [37] Bish, D.L.; Duffy, C.J. *Thermogravimetric analysis of mineraks*, In: Stucki, J.W., Bish, D.L. Thermal Analysis in Clay Science, CMS Workshop Lectures 1990, Vol. 3, 96-152.
- [38] Todor, D. N. *Thermal Analysis of Minerals*. Romania: Abacus Press, 1976. 256 p.
- [39] Freed, R. L.; Peacor, D. R. *Variability in Temperature of the Smectite/Illite Reaction in Gulf Coast Sediments*. Clay Minerals 1989, Vol. 24, p 171-180.
- [40] Ruck, R. M.; Pironon, J.; Cathelineau, M.; Trouiller, A. *Experimental Illitization of Smectite in a K – rich Solution*. European Journal of Minerals, 2001, Vol. 13, p 829-840.
- [41] Eberl, D. *Reaction series for dioctahedral smectites*. Clays Clay Miner, 1978a, 26:327–340.
- [42] Eberl, D. *The reaction of montmorillonite to mixed layer clay: the effect of interlayer alkali and alkaline earth cations*. Geochim Cosmochim Acta, 1978b, 42:1–7.
- [43] Perry, E. A.; Hower, J. *Burrial Diagenesis in Gulf Cost politic sediments*. Clay and Clay Minerals, 1970, Vol. 18, p 165 – 177.
- [44] Koster van Gross, A. F.; Guggenheim, S. *Dehydration of Ca- and a Mg-exchanged montmorillonite (Swy-1) at elevated pressures*. Am Mineral, 1987, 72:292-298.
- [45] Vrolijk, P. *On the mechanical role of smectite in subduction zones*. Geology, 1990, 18:703-707.
- [46] Kloprogge, J.T; Komarneni, S.; Amonette, J. E. *Synthesis of Smectite Clay Minerals: a critical review*. Clays and Clay Minerals, Vol. 47, 1999, No. 5, pp. 529-554.

- [47] Bai, T.B.; Guggenheim, S.; Wang, S.J.; Rancourt, D.G.; Koster van Groos, A.F. *Metastable phase relations in the chlorite-H₂O system*. Am Mineral 1993, 78:1208–1216.
- [48] Yamada, H.; Nakasawa, H.; Yoshioka, K.; Fujita, T. *Smectites in the montmorillonite-beideliite series*. Clays Miner, 1991, 26:359-369.
- [49] Klopogge, J. T.; van der Erden, A. M. J.; Jansen, J. B. H.; Geus, J. W.; Schuiling, R. D.; *Synthesis and paragenesis of Na-beidelite as function of temperature, water pressure and sodium activity*. Clays Clay Miner, 1993, 41:423-430.
- [50] Peacor, D. R. *Diagenesis and low-grade metamorphism of shales and slates*. In: Busek, P. R. Minerals and reactions at the atomic scale: transmission electron microscopy. Rev Mineral, 1992, 27:335-380.
- [51] Agard, P.; Julien, M.; Goffé, B.; Baronnet, A.; Bouybaouène, M. *TEM evidence for high-temperature (300 °C) smectite in multistage clay-mineral pseudomorphs in polytropic rocks (Rif, Morocco)*. Eur J Mineral, 1999, 11:655-668.
- [52] Sand, L.B.; Roy, R.; Osborn, E.F. *Stability relations of some minerals in the system Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O*. Bulletin of Geological Society of America, 64, 1953, 1469-1470 (abstract).
- [53] Koizumi, M.; Roy, R. *Synthetic montmorillonoids with variable exchange capacity*. America Mineralogist, 44, 1959, 788-805.
- [54] Harward, M.E; Brindley, G.W. *Swelling properties of synthetic smectites in relation to lattice substitutions*. Clays and Clay Minerals, 1966, 13, 209-222.
- [55] Nakazawa, H.; Yamada, H.; Yoshioka, K.; Adachi, M.; Fujita, T. *Montmorillonite crystalization from glass*. Clay Science, 1991, 8, 59-68.
- [56] Villanueva, A. E. L. *Produção de novos materiais carbonáceos por altas pressões*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física, UFRGS, 2003, Porto Alegre – Brasil.
- [57] Eremets, M. I. *High pressure experimental methods*. New York, Oxford University Press, 1996.
- [58] Kindlein Júnior, W. J.; Casanova, C. A.; Jornada, J. A. *Calibração de pressão em câmaras para síntese de materiais superduros*. In: Congresso brasileiro de engenharia e ciências dos materiais, 11, 1994, Águas de São Pedro. Anais. São Paulo: Pannon Gráfica, 1994, v. 2, p. 1427-1430.
- [59] Hall, H. T. *High pressure, high temperature, perspectives in material research*. In: Hinnel, L.; Harwood, J.; Harris Jr., W.J. (Eds) Perspectives in material research. Washington: Office of Naval Research, 1993. p. 730-738. (Surveys of naval science, n. 10)

- [60] Soares, S. R. S. *Sinterização de TiB_2 em altas pressões*. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, UFRGS, 2003, Porto Alegre – Brasil.
- [61] Sasso, M. *Sinterização Reativa no Sistema Boro-Titânio em Alta Pressão*. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, 2008, Porto Alegre – Brasil.
- [62] Tavares, L. *Estudo sobre composição de fases e propriedades do $FePO_4$ processado em altas pressões*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, UFRGS, 2008, Porto Alegre – Brasil.
- [63] Bundy, F. P. *Ultra-High Pressure Apparatus*. Physics Reports, v. 167, p. 133-176. Feb. 1988.
- [64] Albarnaz, L. D. T. *A Jazida de bentonita de Bañado de Medina, Melo, Uruguai: Geologia, mineralogia e aplicação industria*. Dissertação de mestrado. Instituto de Geologia, UFRGS, 2009, Porto Alegre – Brasil.
- [65] Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. *Adsorption of gases in multimolecular layers*. J. Am. Chem. Soc. 1938, 60:309-319.
- [66] Moore, D.; Reynolds R. C. Jr. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. 2^a Ed. Oxford University Press, New York, 1997.
- [67] Karakassides, M. A.; Gournis, D.; Petridis, D. *An infrared reflectance study of Si-O vibrations in thermally treated alkali-saturated montmorillonites*. Clay minerals, 1999, 34:429-438.
- [68] Santos, C. P. F.; Melo, D. M. A.; Melo, M. A. F.; Sobrinho, E. V. *Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução*. Rev Cerâmica, 2002, 48 (308).
- [69] Deer, W. A. *Minerais constituintes das rochas : uma introdução*. 2.ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2000.
- [70] White, W. M. *Geochemistry*, Capítulo 7, 2001, Cornell University, John-Hopkins University Press.

ANEXO A

Card Information

Names: Montmorillonite-15A, Calcium Magnesium Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate
Formula: $\text{Ca}_{0.2} (\text{Al}, \text{Mg})_2 \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
PDF Number: 000-13-0135
Subfiles: inorganic mineral COR CP EDU FOR

Cell and Symmetry Information

System: hexagonal **Space Group:** P
a: 5.169 **c:** 15.02
Density (Dm): 2.3 **Z:** 1

Comments and Additional Information

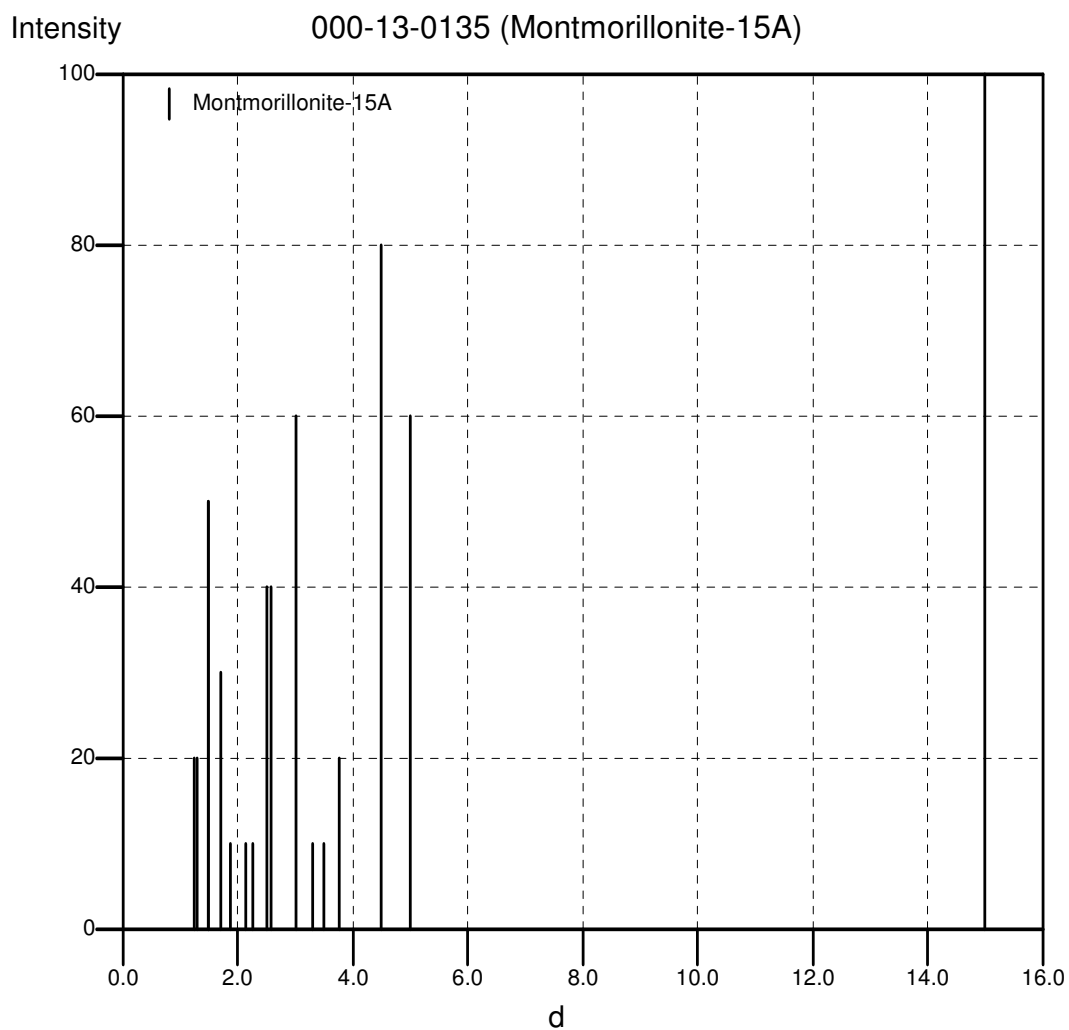
General: Analysis: Analysis (wt.%): Si O2 59.58, Al2 O3 22.96, Fe2 O3 0.47, MgO 3.67, CaO 3.38, Na2 O 0.06, loss 110-950° 9.61. Color: White, yellow, green. Footnotes for D-Spacings and Intensities: 1 15.0 expands to 18.0 with glycerol treatment. Sample Source or Locality: Specimen from Skyrvedalen, Hemsedal, Norway. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

Literature References

General: Rosenquist. *Nor. Geol. Tidsskr.* **39** 350 (1959)
Unit Cell: Bayliss, P. *Powder Diffraction* **4** 19 (1989)

Peak Data

Wavelength 1.5406 used to convert d to 2theta



ANEXO B

Card Information

Names: Coesite, syn
Silicon Oxide
silicon dioxide

Formula: Si O₂
O₂ Si

PDF Number: 010-83-1827

Quality: star

Subfiles: inorganic mineral alloy COR PHR FIZ

Cell and Symmetry Information

System: monoclinic **Space Group:** C2/c (no. 15)

a: 7.1356 **b:** 12.3692 **c:** 7.1736
120.34

Density (Dx): 2.921 **Z:** 16

Instrument Information

Radiation: CuK α 1 **Wavelength:** 1.5406

Instrument(d): calculated

Instrument(I): calculated **I type:** peak heights

I/I_{cor}: 0.84

Comments and Additional Information

General: Additional Patterns: See PDF 01-077-1726 and 01-083-1828. Analysis: O₂ Si₁. Formula from original source: Si O₂. ICSD Collection Code: 100749. ANX: AX2. Wyckoff Sequence: f5 e a (C12/C1).

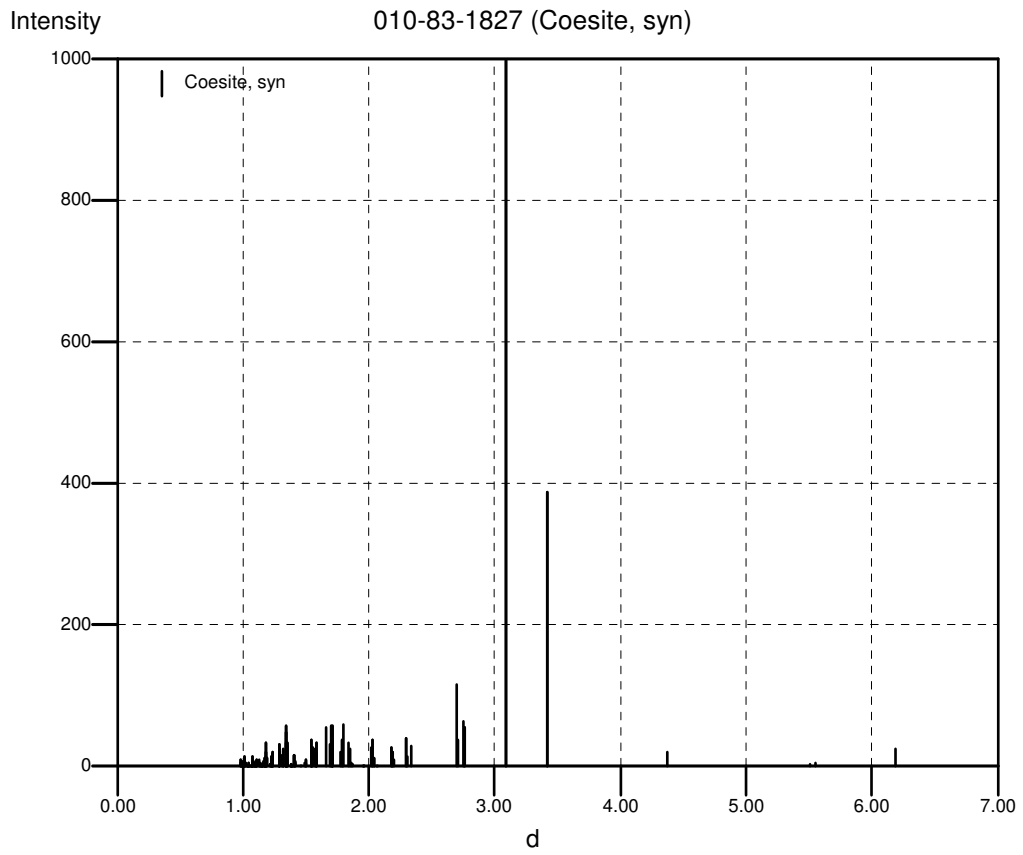
Literature References

General: *Calculated from ICSD using POWD-12++* (2004)

Structure: Levien, L., Prewitt, C.T. *Am. Mineral.* **66** 324 (1981)

Peak Data

Wavelength 1.5406 used to convert d to 2theta



ANEXO C

Card Information

Names: Kyanite
Aluminum Silicate
Formula: Al₂ Si O₅
Al₂ O₅ Si
PDF Number: 000-11-0046
Quality: indexed
Subfiles: inorganic mineral CP FOR

Cell and Symmetry Information

System: triclinic **Space Group:** P-1 (no. 2)
a: 7.112 **b:** 7.844 **c:** 5.574
90.09 101.1 105.9
Density (Dm): 3.65 **Density (Dx):** 3.674 **Z:** 4

Instrument Information

Radiation: CuK α 1 **Wavelength:** 1.5405
Instrument(d): Debye-Scherrer
Instrument(I): unknown **I type:** unknown

Comments and Additional Information

General: General Comments: Intensities verified by calculated pattern. Additional Patterns: See PDF 01-072-1441, 01-072-1447, 01-074-1827, 01-074-2217 and 01-083-1567. Color: Blue. Sample Source or Locality: Specimen from Zillertal, Tyrol, Austria. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

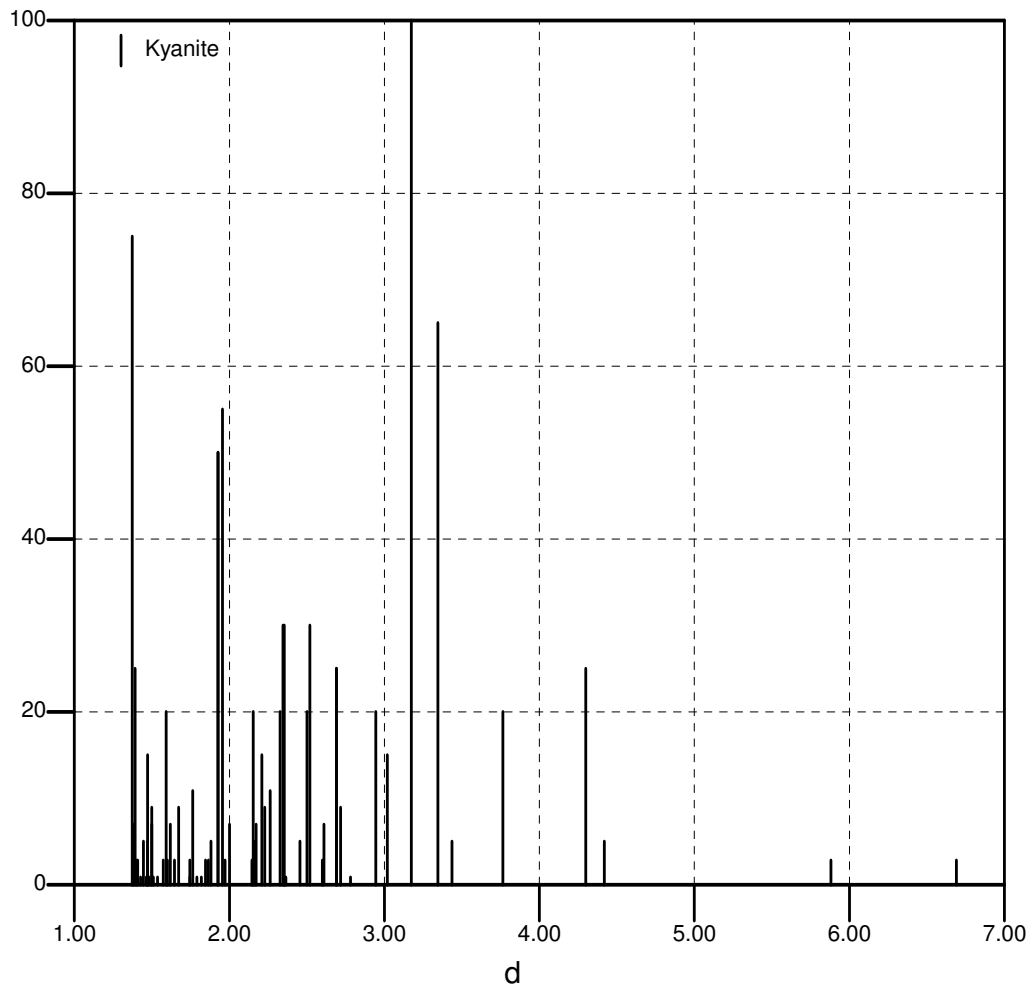
Literature References

General: de Wolff, P., Technisch Physische Dienst, Del *Private Communication*
Optical: Winchell, A. *00EOMB*

Peak Data

Wavelength 1.5406 used to convert d to 2theta

Intensity 000-11-0046 (Kyanite)



ANEXO D

Card Information

Names: alpha-Silicon Oxide
alpha-Si O₂, Quartz alpha
Formula: Si O₂
O₂ Si
PDF Number: 010-89-8936
Quality: star
Subfiles: inorganic alloy PHR FIZ

Cell and Symmetry Information

System: hexagonal **Space Group:** P3221 (no. 154)
a: 4.9297 **c:** 5.4151
Density (Dx): 2.626 **Z:** 3

Instrument Information

Radiation: CuK α 1 **Wavelength:** 1.5406
Instrument(d): calculated **Cut Off:** 17.7
Instrument(I): calculated **I type:** peak heights
I/I_{cor}: 2.96

Comments and Additional Information

General: ICSD Collection Code: 89278. Temperature of Data Collection: 498 K.
ANX: AX2. Wyckoff Sequence: c b (P3221).

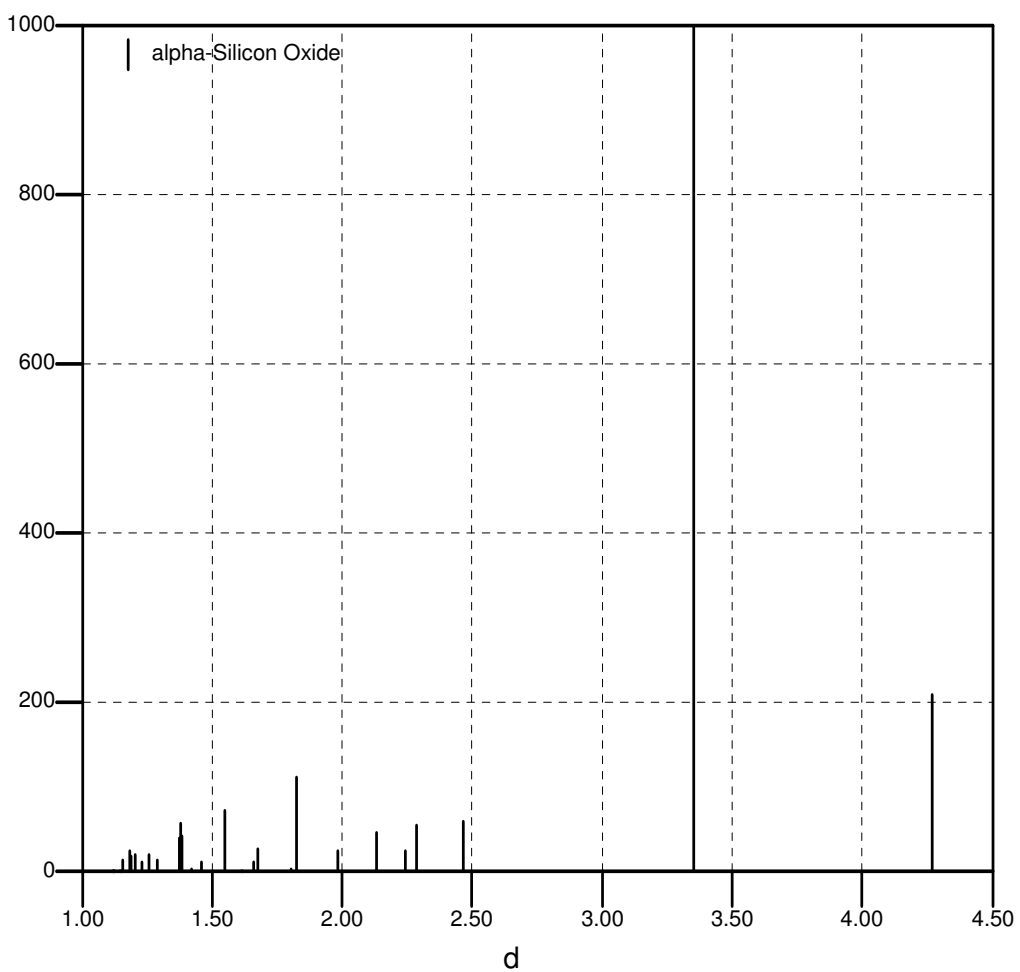
Literature References

General: *Calculated from ICSD using POWD-12++ ()*
Structure: Kihara, K. *Eur. J. Mineral.* **2** 63 (1990)

Peak Data

Wavelength 1.5406 used to convert d to 2theta

Intensity 010-89-8936 (alpha-Silicon Oxide)



ANEXO E

Card Information

Names: Pyrope
Magnesium Calcium Iron Aluminum Chromium Titanium Silicate
Formula: (Mg_{2.23} Ca_{0.38} Fe_{0.45}) (Al_{1.8} Cr_{0.11} Fe_{0.04} Ti_{0.01}) Si₃ O₁₂
Al_{1.8} Ca_{0.38} Cr_{0.11} Fe_{0.49} Mg_{2.23} O₁₂ Si₃ Ti_{0.01}
PDF Number: 010-75-1680
Quality: star
Subfiles: inorganic mineral COR FIZ

Cell and Symmetry Information

System: cubic **Space Group:** Ia-3d (no. 230)
a: 11.5233
Density (Dx): 3.714 **Z:** 8

Instrument Information

Radiation: CuK α 1 **Wavelength:** 1.5406
Instrument(d): calculated
Instrument(I): calculated **I type:** peak heights
I/I_{cor}: 1.66

Comments and Additional Information

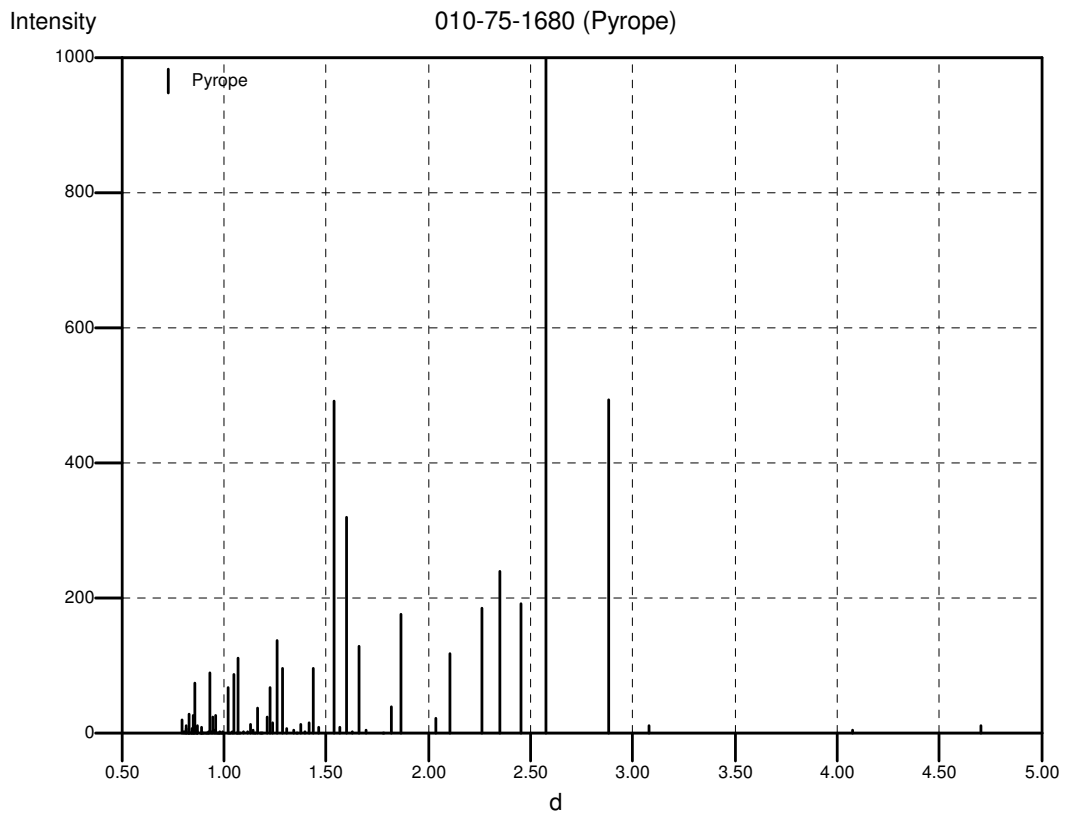
General: Analysis: Al_{1.8} Ca_{0.38} Cr_{0.11} Fe_{0.49} Mg_{2.23} O₁₂ Si₃ Ti_{0.01}. Formula from original source: (Mg_{2.23} Ca_{0.38} Fe_{0.45}) (Al_{1.8} Cr_{0.11} Fe_{0.04} Ti_{0.01}) (Si O₄)₃. Calculated Pattern Original Remarks: PDF 15-742, R(Bragg)=0.0398. ICSD Collection Code: 31238. Sample Source or Locality: Specimen from Tebnitz, CSSR. ANX: A2B3C3X12. Wyckoff Sequence: h d c a (IA3-D). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

Literature References

General: *Calculated from ICSD using POWD-12++* (2004)
Structure: Pieper, G., Fuess, H., Toepel-Schadt, J., *Amt Neues Jahrb. Mineral., Abh.* **147** 147 (1983)

Peak Data

Wavelength 1.5406 used to convert d to 2theta



ANEXO F

Card Information

Names: Gadolinium Oxide
Formula: Gd₂O₃
PDF Number: 000-24-0430
Quality: unknown
Subfiles: inorganic alloy SCM

Cell and Symmetry Information

System: hexagonal **Space Group:** P-3m1 (no. 164)
a: 3.86 **c:** 6.16
Density (Dx): 7.573 **Z:** 1

Instrument Information

Radiation: FeK α **Wavelength:** 1.9373 **Filter:** Mn
Instrument(d):
Instrument(I): diffractometer **I type:** unknown

Comments and Additional Information

General: Additional Patterns: To replace 00-018-0524. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 2250 C. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

Literature References

General: Foex, Traverse. *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* **3** 429 (1966)

Peak Data

Wavelength 1.5406 used to convert d to 2theta

