

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



**ESTABILIDADE ESTRUTURAL DA ESMECTITA DOPADA COM
LANTÂNIO SOB ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS**

Vicente FioriniStefani

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, Novembro de 2012

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

**ESTABILIDADE ESTRUTURAL DA ESMECTITA DOPADA COM
LANTÂNIO SOB ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS**

Vicente FioriniStefani

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

Porto Alegre

2012

AGRADECIMENTOS

Em ordem alfabética: Águeda Maria Turatti, Aline Tais da Rosa, Altair Soria Pereira, Fabiana Grosser, Fernanda Gervasoni, Gabriela Pinto Scussiatto, Giovanni Rodrigues, Larissa Colombo Carniel, María Alexandra Puerto Medina, Naira Maria Balzaretti, Otelo José Machado, Pablo Rovani, RommuloVieira Conceição, Silvio Buchner.

À Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) pelo auxílio financeiro;

A todo grupo do Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados – LAPMA;

A todos do Grupo de Estudos Mantélicos – GEM;

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

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA DISSERTAÇÃO:

- **STEFANI, Vicente F.**; CONCEIÇÃO, R. V.; Carniel, L. C.;BALZARETTI, N. M.; 2010. Efeito da Alta pressão e da Alta temperatura na estabilidade estrutural de esmectitas dopadas com elementos terras raras. Local: **45º Congresso Brasileiro de Geologia**, Belém, Brasil.
- **STEFANI, Vicente F.**; CONCEIÇÃO, R. V.;Carniel, L. C.; BALZARETTI, N. M.; 2011. Efeito da Alta pressão e da Alta temperatura na estabilidade estrutural de esmectitas dopadas com elementos terras raras. Local: **XIII Congresso Brasileiro de Geoquímica**, Gramado, Brasil.
- **STEFANI, Vicente F.**; CONCEIÇÃO, R. V.; Carniel, L. C.; BALZARETTI, N. M.; 2012. High Pressure and High Temperature Effect on the Smectite Saturated with Lanthanum. Local: **22nd Goldschmidt Conference**, Montreal, Canada.

SUMÁRIO

Lista de figuras	vii
Lista de Tabelas	xi
Abreviaturas	xii
Resumo	xiii
Abstract	xiv
1. Introdução	1
2. Revisão bibliográfica	6
2.1 Contextualização	6
2.2 Esmeclita	7
2.3 Efeito da temperatura e da pressão na estrutura das esmeclitas	12
3. Objetivos	14
4. Parte experimental	15
4.1 Bentonita	15
4.2 Separação da Esmeclita	16
4.3 Técnicas analíticas	18
4.3.1 MEV-EDS	18
4.3.2 Difração de raios X	19
4.3.3 FTIR	22
4.3.4 MET	24
4.4. Troca catiônica	26
4.5. Técnica de processamento em APAT	25
4.5.1 DAC	27
4.5.2 Prensa hidráulica	28
4.5.2.1 Gaxetas e célula de reação.....	29
4.5.2.2 Calibração de pressão	31

4.5.2.3 Aquecimento da amostra e calibração de temperatura	33
5. Resultados e discussões	36
5.1. Caracterizações do material de partida	36
5.1.1 MEV	36
5.1.2 Difração de raios X	38
5.1.3 FTIR	39
5.1.4 MET	40
5.2. Troca catiônica	41
5.3. Altas pressões e temperatura ambiente	50
5.4. Altas pressões e altas temperaturas	52
5.5. Processo de troca de cátions na La-esmectita após processamento em APAT	59
6. Conclusões	65
Referências Bibliográficas	67
Anexos	73

LISTA DE FIGURAS

2.1: Ilustração de um cenário de rejeitos radioativos com infiltração de águas subterrâneas.	7
2.2: Imagem da folha do tetraedro no plano 001, onde Ob representa os oxigênios da base e Oa o oxigênio apical. O retângulo central indica a célula unitária.	8
2.3: Imagem da folha do octaedro no plano (001). Oa represente o oxigênio apical, compartilhado com o tetraedro e Ooct é o sítio aniônico compartilhado entre octaedros adjacentes. Os retângulos representam a célula unitária. (a) Estrutura trioctaédrica, com os sítios todos preenchidos. (b) estrutura dioctaédrica, com vacâncias.....	9
2.4: Montmorilonita	10
2.5: Diferentes mecanismos de absorção na esmectita: esfera externa (cátions na superfície e na interlamela), esfera interna (cátions na borda da estrutura) e incorporação no octaedro (cátions dentro do sítio octaédrico).	11
2.6: Transformação de fase da esmectita (A), para uma fase mista de esmectita/ilita (B) até a transformação completa para a ilita ou muscovita (C).....	12
4.1: Região onde a amostra de bentonita foi coletada.	16
4.2: Ilustração do método de separação granulométrica para fração < 2µm.	17
4.3: Diferentes modos de interação de um feixe de elétrons em uma amostra.....	18
4.4: Esquema da difração de raios X.	20
4.5: Difração da esmectita montmorilonita, em função da intensidade pelo ângulo de difração. Para os casos da esmectita natural (azul), glicolada (verde), calcinada a 300°C (vermelho) e 550°C (roxo).	21

4.6: Estados vibracionais da molécula de água. (a) estiramento simétrico,(b) estiramento assimétrico (c) deformação angular.	22
4.7: Esquema de um interferômetro de Michelson e da aplicação de Fourier do dado obtido direto.	23
4.8: Foto do microscópio utilizado para obtenção das imagens, do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS.	25
4.9: (a) Representação esquemática da DAC tipo Piermarini-Block e (b) representação do funcionamento da câmara de bigorna de diamante.	27
4.10: (a) foto da prensa de 1000 Tonf utilizada nos processamentos em APAT. (b) perfil toroidal da câmara.....	29
4.11: Foto de uma gaxeta mais um cilindro de grafite e hBN.	30
4.12: Célula de reação.	31
4.13: Esquema da montagem de um calibrante.	32
4.14: Gráfico de tensão <i>versus</i> força, utilizando bismuto como calibrante.	33
4.15: Esquema de um termopar em uma célula de reação.....	34
4.16: Curva de calibração de temperatura.	34
5.1: (a) imagem da esmectita natural obtida por elétrons retroespalhados. (b) espectro de raios X dos dois diferentes pontos.	37
5.2: (a) difratograma da esmectita natural, glicolada e colapsada (b) detalhe do pico 004, (c) detalhe do parâmetro-b da esmectita natural	38
5.3: Espectro de infravermelho da esmectita natural por DRIFT.....	39
5.4: (a) imagem em alta resolução por MET da esmectita natural. (b) Transformada de Fourier da imagem.	41

5.5: (a) imagem da esmectita após primeiro processo de troca de cátions por La^{+3} por elétrons retroespalhados. Magnificação de 500x e voltagem de 10kV. (b) espectro dos dois diferentes pontos.....	42
5.6: (a) imagem da esmectita após segundo processo de troca de cátions por La^{+3} por elétron retroespalhados. Magnificação de 430x e voltagem de 10kV. (b) espectro dos dois diferentes pontos.....	43
5.7: (a) imagem da esmectita após terceiro processo de troca de cátions por La^{+3} por elétron retroespalhados. Magnificação de 270x e voltagem de 10kV. (b) espectro dos dois diferentes pontos.....	44
5.8: Difrátograma da La-esmectita. (a) difratograma de 3-65°, (b) detalhe do pico 004, (c) detalhe do parâmetro-b.	46
5.9: Difrátograma mostrando em detalhe o pico 001 da esmectitacalcida e da esmectita dopada com lantânio.....	47
5.10: Espectro de infravermelho para esmectita cálcica (preto) e esmectita dopada com lantânio (vermelho).....	48
5.11: (a) e (b) imagens utilizando um microscópio de transmissão em alta resolução, com planos paralelos a uma distância média de 3,75Å, como é calculado através da transformada de Fourier, mostrado em (b) e (d).....	49
5.12: Espectrograma de FTIR por DRIFT da amostra processada na DAC, em diferentes pressões. As setas indicam se a pressão estava sendo aplicada (para cima) ou aliviada (para baixo).....	51
5.13: Em detalhe o espectrograma da fig. 5.12, mostrando o deslocamento do pico correspondente ao Si-O de acordo com a pressão.....	51

5.14:Difratograma da La-esmectita nas condições ambientais e após processamentos em altas pressões e altas temperaturas. Os picos das fases de muscovita (mus) quartzo (qz) e coesita (co) estão marcados. Os outros picos são devido à contaminação.....	54
5.15: FTIR da esmectita dopada com La e após processamentos em APAT, pelo método ATR.....	55
5.16: (a) imagem por elétrons retroespalhados da amostra processada a 2,5GPa/700°C(b) espectro da região mostrada na imagem (a) e (c) distribuição de lantânio na região.	56
5.17: (a) imagem em alta resolução da La-muscovita. (b) transformada de Fourier da imagem.....	58
5.18:Gráfico de pressão por temperatura dos resultados obtidos neste trabalho da La-esmectita e de trabalhos anteriores, mostrando as condições em que a estrutura torna-se irreversível.	59
5.19:Difratograma após troca catiônica da muscovita-La por Ca.	60
5.20: (a) imagem obtida por elétrons retroespalhados através do MEV. (b) Espectro de EDS para as regiões marcadas em (a).....	61
5.21: (a) distribuição do cátion de cálcio na amostra. (b) distribuição do cátion delantânio.	62
5.22: (a) imagem obtida por elétrons retroespalhados através do MEV. (b) Espectro gerado pelo EDS nas regiões marcadas em (a).	63
5.23: (a) distribuição do cátion de cálcio na amostra. (b) distribuição do cátion de lantânio.	64

LISTA DE TABELAS

1.1: Classificação dos Filossilicatos.	4
4.1: Alguns calibrantes e suas respectivas pressões de transição de fase.....	32
5.1: Análise composicional em porcentagem da esmectita natural em relação a fig. 4.2. ..	37
5.2: Análise composicional por porcentagem de massa referente aos pontos mostrados na fig. 5.5.	42
5.3: Análise composicional por porcentagem de massa referente aos pontos mostrados na fig. 5.6.	43
5.4: Análise composicional por porcentagem de massa referente aos pontos mostrados na fig. 5.7.	43
5.5: análise composicional referente à região mostrada na fig. 5.16(a), por porcentagem de massa.....	57
5.6: análise composicional das regiões marcadas na fig. 5.20(a), de acordo com o espectro da fig. 5.20(b).	61
5.7: análise composicional em porcentagem de massa das regiões marcadas na fig. 5.22(a), de acordo com o espectro da fig. 5.22(b).....	63

ABREVIATURAS

CNEN - Comissão Nacional de Energia Nuclear

LAPMA - Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados

AIEA - Agência Internacional de Energia Atômica

EW - *exempt waste* (rejeitos isentos)

VSLW - *very short lived waste* (rejeitos de meia-vida muito curta)

VLLW - *very low level waste* (rejeitos de muito baixo nível de radiação)

LLW - *low level waste* (rejeitos de baixo nível de radiação)

ILW - *intermediate level waste* (rejeitos de nível intermediário de radiação)

HLW - *high level waste* (rejeito de alto nível de radiação)

MEV - microscopia eletrônica de varredura

EDS - espectroscopia de energia dispersiva

DRX - difração de raios X

FTIR - *Fourier transform infrared spectroscopy* (espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier)

MET - microscopia eletrônica de transmissão

APAT - alta pressão e alta temperatura

ATR - *attenuated total reflectance* (refletância total atenuada)

DRIFT - *diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy* (refletância difusa)

DAC - *diamond anvil cell*

RESUMO

As esmectitas são filossilicatos que possuem uma estrutura tipo 2:1, na razão de tetraedro:octaédro, com uma alta capacidade de troca de cátions (CTC) nas interlamelas. Por estas e outras características, as esmectitas têm sido usadas em diversas partes do mundo como barreiras geoquímicas secundárias para depósitos de rejeitos radioativos, com o objetivo de conter um possível vazamento dos radionuclídeos através de troca catiônica. O objetivo deste trabalho foi de estudar a troca de cátions na montmorilonita cálcica (esmectita dioctaédrica) por lantânio, para simular radionuclídeos trivalentes, e estudar a estabilidade dessa estrutura em altas pressões e altas temperaturas. Para atingir-se pressões e temperaturas elevadas, foram utilizadas diferentes técnicas: DAC (*diamond anvil cell*), até 12GPa, com temperatura ambiente e prensas hidráulicas, com câmara do tipo toroidal, até 7,7GPa e 900°C. O aquecimento é feito simultaneamente por um sistema elétrico acoplado à prensa. Os resultados mostram que a estrutura de esmectita dopada com lantânio permanece estável a pressões de até 12GPa, com temperatura ambiente e a 2.5GPa de pressão e 200°C de temperatura, porém, acima de 300°C nessa mesma pressão a estrutura colapsa e passa para uma fase tipo muscovita, rica em La, onde perde a água interlamelar e se torna irreversível. Com o aumento da temperatura, a nova fase passa a ter um melhor ordenamento e mantém-se estável a 7.7GPa/900°C. Em todas as condições, a estrutura permaneceu dioctaédrica. A nova fase tipo muscovita rica em La, quando em contato com uma solução de cálcio, mantém-se parcialmente inalterada, enquanto outra parte retorna a estrutura montmorilonita-Ca de partida. Foram realizadas análises de difração de raios X (DRX), para verificar o ordenamento da estrutura, transformada de Fourier no infravermelho (FTIR), para obter informações quanto aos modos vibracionais, microscopia eletrônica de varredura com dispersão de raios-X (MEV-EDS), para obter uma análise composicional e microscopia eletrônica de transmissão (MET), para obter imagens com alta magnificação e alta resolução das amostras.

ABSTRACT

Smectites are phyllosilicates that have a tetrahedron: octahedron structure ratio of 2:1, with high cation exchange capacity (CEC) in the interlayers. For these and other features, smectites have been used in many parts of the world as secondary barriers with the goal of containing a possible leak of radioactive elements in final disposal facilities for radioactive waste through cation exchange. Our aim in this work is to reach the cation exchange in calcium montmorillonite (smectite dioctahedral) by lanthanum to simulate trivalent radionuclides and to study the stability of this structure under high pressure and high temperature. To achieve high pressure it was used two different technique: DAC (Diamond Anvil Cell), achieving pressures up to 12GPa at room temperature and hydraulic press with a toroidal chamber profile to achieve pressures up to 7,7GPa and temperatures up to 900°C. The heating is achieved simutaniously by an electric system coupled in the hydraulic press. The outcomes show that the smectite structure doped with lanthanum remains stable under 12GPa at room temperature and 2.5GPa at 200°C. However, above 300°C at 2.5GPa the structure becomes a new phase of muscovite-like, rich of La, where it loses its interlayer water and turns out to be irreversible. Furthermore, it is important to point out that the higher temperature the better ordered is the structure and it is still stable under 7.7GPa and 900°C. Moreover, after all experiments the structure continues being dioctahedral. The new phase of muscovite-like, rich of La, in contact with a calcium solution remains partially unchanged, whereas the other part returns to the original structure (montmorillonite-Ca). The following analyses were performed: X-ray diffraction (XRD) for evaluating the spatial structure; Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) for getting information about the vibrational modes; scanning electron microscopy with dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS) to obtain a compositional analysis and transmission electrons microscopy (TEM) to get images with high magnification and high resolution from the samples.

1. INTRODUÇÃO

A geração de energia é um fator decisivo para o desenvolvimento e crescimento econômico de uma sociedade. Cada país busca suprir essa demanda de acordo com seus recursos disponíveis, sendo o uso da energia nuclear adotada por diversos países como fonte energética, inclusive pelo Brasil. Segundo o relatório do Ministério de Minas e Energia, a oferta interna de energia no Brasil decorrente do urânio corresponde a 2,7% da energia total, no ano de 2010 enquanto a média mundial do uso dessa energia é da ordem de 13,5%, referente ao ano de 2008 [1].

Sua utilização possui a vantagem de não contribuir com o efeito estufa, pois não há emissão de CO₂, como nos casos de geração de energia por usina termoeletrica. Porém, o uso da energia nuclear gera rejeito radioativo no fim do processo, o qual deve ser cuidadosamente controlado para que não contamine o meio ambiente.

A classificação de rejeitos radioativos leva em consideração a atividade, medida em Bq, e a meia-vida. De acordo com a Agência Internacional de Energia Atômica, as seguintes classes de rejeitos radioativos são propostas:

Rejeitos Isentos (*Exempt Waste - EW*) – rejeitos que contêm concentrações de atividade de radionuclídeos tão pequenas que não demandam provisões para fins de proteção radiológica.

Rejeitos de Meia-Vida Muito Curta (*Very Short Lived Waste – VSLW*) – rejeitos não isentos, mas que contêm radionuclídeos de meia-vida muito curta e que podem ser armazenados até que as concentrações em atividade decaiam a níveis isentos.

Rejeitos de Muito Baixo Nível de Radiação (*Very Low Level Waste – VLLW*) – rejeitos que resultam de operações de descomissionamento de instalações nucleares ou mineração e beneficiamento de minérios que contêm radionuclídeos naturais e que, pelo fato de apresentarem risco limitado, podem ser depositados em trincheiras mais simples.

Rejeitos de baixo Nível de Radiação (*Low Level Waste – LLW*) – rejeitos que, em função da meia-vida dos radionuclídeos presentes, podem ser depositados em depósitos próximos à superfície, construídos com as devidas barreiras de engenharia. No Brasil, rejeitos com meia-vida de até aproximadamente 30 anos são classificados como de baixo nível de radiação.

Rejeitos de Nível Intermediário de Radiação (*Intermediate Level Waste – ILW*) – rejeitos que contêm quantidades significativas de radionuclídeos de meia-vida longa e que requerem depósitos com maior grau de contenção e isolamento da biosfera.

Rejeitos de Alto Nível de Radiação (*High Level Waste – HLW*) – rejeitos que contêm altas concentrações de radionuclídeos de ambas meia-vida curta e meia-vida longa e que requerem um grau muito maior de contenção e isolamento da biosfera, normalmente fornecidos pela integridade e estabilidade de formações geológicas profundas. A dissipação de calor é um fator importante que deve ser levado em consideração no projeto de depósitos geológico. [2-5].

Algumas propostas para rejeitos de alto nível de radiação já foram apresentadas e a forma mais aceita atualmente para mantê-los de forma segura por um longo período de tempo são os depósitos geológicos profundos, onde os rejeitos são armazenados em um sistema conhecido como ‘multi-barreiras’. Esse sistema é composto por diferentes etapas:

- o rejeito é posto em um container de concreto e metal, podendo estar na forma de matriz de vidro;
- em alguns casos esse container pode ser recoberto com aço inoxidável e metais nobres;
- o container possui uma barreira externa de engenharia, que tem a função de proteger os rejeitos de águas subterrâneas e também de aprisionar os rejeitos em um possível vazamento. Por fim;
- é escolhido um local com ambiente favorável, estável, com rocha impermeável (argila, granito, tufo) como barreira geológica [4, 6, 7].

A bentonita é uma rocha considerada adequada para a função de barreira de engenharia, devido a seu principal componente ser o argilomineral da família da esmectita [8].

A esmectita faz parte da família dos filossilicatos, que são minerais que apresentam uma estrutura com arranjo periódico de folhas tetraédricas e octaédricas onde a razão varia de acordo com cada mineral. Esses arranjos de folhas são chamados de lamelas e são separados por espaçamentos interlamelares, formando uma rede cristalina. O Si^{+4} é o principal cátion presente no sítio do tetraedro, mas pode ser parcialmente substituído por Al^{+3} e Fe^{+3} , o que resulta em um balanço de cargas negativa na estrutura [9,10]. As folhas de tetraedros são formadas pelo compartilhamento dos oxigênios da base, sobrando um quarto oxigênio apical que é

responsável pela ligação com a folha octaédrica. As folhas de octaedro são formadas por cátions de Al^{+3} ou Mg^{+2} , dependendo do mineral. Na estrutura formada com o cátion Al^{+3} , $[\text{Al}_3(\text{OH})_6]$, os ápices do octaedro são formados por hidroxilas e o oxigênio apical do tetraedro é compartilhado por dois octaedros, gerando um número de vacâncias. Desta forma, essa estrutura é dita dioctaédrica. O cátion Mg^{+2} forma uma estrutura $[\text{Mg}_2(\text{OH})_6]$, com os ápices do octaedro também formados por hidroxilas. Porém, diferente da estrutura anterior, o oxigênio apical do tetraedro é compartilhado com três octaedros e essa estrutura é dita trioctaédrica. Os cátions de Al^{+3} e Mg^{+2} podem ser substituídos por Fe^{+2} e Fe^{+3} , eventualmente outros [9, 11, 12].

Essas substituições isomórficas são responsáveis pela geração de uma carga negativa permanente na estrutura e, como consequência, para que haja balanço de cargas, os filossilicatos retêm em suas interlamelas íons positivos, geralmente K^+ , Na^+ e Ca^{+2} [13, 14].

O empilhamento das lamelas é feito em direção ao eixo *c*, e a distância correspondente de uma lamela até sua próxima repetição é o espaçamento basal, {001}, que pode variar dependendo do mineral, da composição e do número de folhas na lamela.

A tabela 1.1 mostra a classificação dos filossilicatos de acordo com sua proporção de tetraedros e octaedros, com as distâncias basais e com o tipo de octaedro da estrutura.

Neste trabalho estamos interessados em dopar com elementos trivalentes uma matriz de sílica, que seja estável, tendo como um dos objetivos proporcionar uma alternativa mais segura para os depósitos de rejeitos radioativos.

A esmectita possui uma estrutura de tetraedro-octaédro com razão de 2:1 e uma interlamela com alta capacidade de troca catiônica [16,17]. Por essas características, nosso estudo baseia-se na formação de um material que tem como estrutura de partida a esmectita, com seus íons interlamelares substituídos por elementos trivalente da família dos Lantanídeos.

Tabela 1.1: Classificação dos Filossilicatos

Proporção de camadas tetraédricas: octaédricas	Dimensão do plano basal	Nome do Grupo	Compartilhamento de Octaedros	Nome dos Minerais
1:1	7 Å	Caulinita	tri-	crisolito, antigorita, lizardita, bertienita, odina
			di-	caulinita, dicktita, nacrita, haloisita
	9 Å	talco-pirofilita	tri-	Talco
			di-	Pirofilita
2:1	14 Å	Esmectita	tri-	sepiolita, hectorita
			di-	montmorilonita, beidelita, nontronita
	14 Å	Vermiculita	tri-	Vermiculita
			di-	Vermiculita
	10 Å	Ilita	tri-	Ilita
			di-	ilita, glauconita
	10 Å	Mica	tri-	biotita, flogopita, lepidolita
			di-	muscovita, paragonita
2:1:1	14 Å	Clorita	tri-tri	nome baseado no cátio (Fe^{+2} , Mg^{+2} , Mn^{+2} , Ni^{+2})
			di-di	Donbasita
			di-tri	suodoita, cookeita
			tri-di	ex. Desconhecido

Fonte: Moore, D. M. 1993

*pode variar de acordo com a composição e a hidratação da estrutura.

Os lantanídeos são elementos que possuem um preenchimento gradual no orbital 4f mais interno (com exceção do Lantânio que não possui nenhum elétron no orbital f no seu estado fundamental), os quais estão totalmente protegidos pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p mais externos. Os lantanídeos ganharam grande notoriedade quando propuseram que esses complexos poderiam agir como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL). Esse processo é conhecido como efeito antena, onde o material absorve radiação ultravioleta e emite luz no visível [18]. Materiais luminescentes a base de lantanídeos tem inúmeras aplicações, como em fibras óticas, lâmpadas fluorescentes, LEDs, tintas, marcadores óticos luminescentes, telas de computadores, detecção de radiação, LASERS, recipientes para alimentos, filtros

especiais para calibração de instrumentos ópticos, ímãs permanente, entre outras [19-29].

Além dessas aplicações, os lantanídeos também se comportam como análogos dos actinídeos, por serem trivalentes, além de possuírem parecido raio iônico e eletronegatividade.

Portanto, podem-se utilizar esses elementos em experimentos para estudos de rejeitos radioativos contendo urânio, tório e plutônio, com a diferença de não emitirem radiação ionizante [30]. Desta forma, utilizamos neste trabalho o Lantânio (La^{+3}) como elemento análogo dos actinídeos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Contextualização

De acordo com a Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA), foram gerados no ano de 2011 em torno de 376.000 m³ de rejeitos de alto nível de radiação no mundo. Muitas propostas para o seu descarte já foram sugeridas, tais como: enviar para o espaço, colocá-lo abaixo da camada de gelo da Groelândia e da Antártida, colocá-lo em uma região extremamente profunda, onde fundiria e se tornaria parte de uma rocha ígnea recém-formada [31-34], mas todas elas possuem desvantagens que inviabilizam a colocação em prática.

A forma mais aceita atualmente para o desfecho dos rejeitos de alto nível de radiação é depositá-los a centenas de metros abaixo da superfície em um local onde águas subterrâneas não comprometam a integridade do repositório [4, 5].

A bentonita tem um papel fundamental na segurança dos depósitos de rejeitos radioativos, atuando como barreira de engenharia devido a sua capacidade de reter águas, evitando assim infiltrações. Ainda, como consequência da absorção de água, ocorre um inchamento da estrutura que pode inclusive selar uma possível lacuna ou fissura [8]. Além disso, a bentonita, devido a seu principal componente esmectita, também pode reter os radionuclídeos evitando um possível vazamento, devido a sua propriedade de troca catiônica [35, 36]. Outras características que fazem a bentonita ser considerada um importante componente nos repositórios de rejeitos são: boa condutividade térmica, o que permite que a temperatura interna seja transferida para a rocha hospedeira; capacidade dúctil, para prevenir que o container seja danificado por movimentos das rochas; e tempo de vida útil de centenas de milhares de anos [37, 38].

Porém, esses cuidados podem não ser o bastante. A figura 2.1 ilustra o depósito de rejeitos radioativos, com a barreira de engenharia e a barreira geológica (rocha hospedeira) além do principal perigo no armazenamento desses elementos: a infiltração de águas subterrâneas e consequentemente a contaminação desses elementos no meio ambiente.

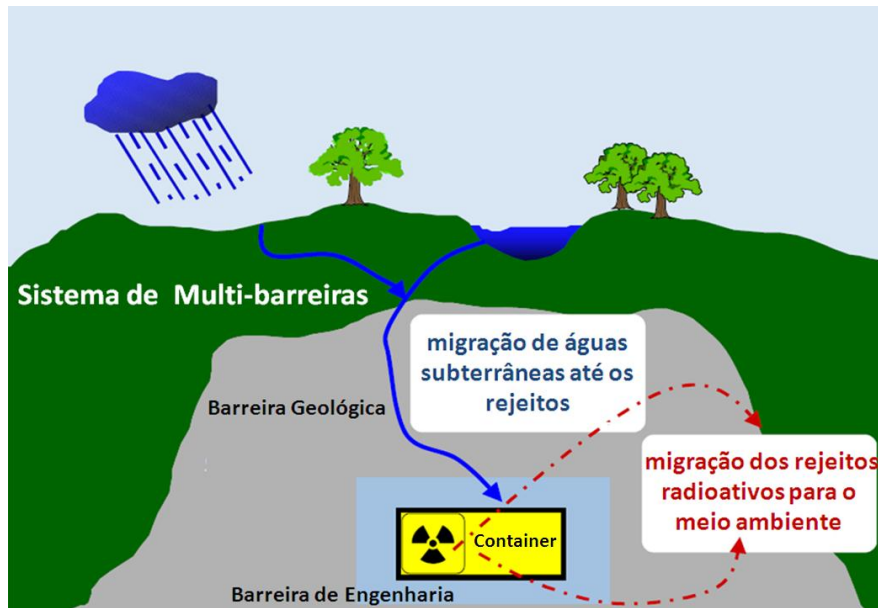


Fig. 2.1 - ilustração de um cenário de rejeitos radioativos com infiltração de águas subterrâneas. *Adaptado de Pieper, H. 2005*

Uma técnica adicional já aceita para evitar essa dispersão dos rejeitos radioativos é coloca-los em matriz de vidro [40, 41]. O vidro é estável por milhões de anos em condições secas e mesmo em contato com água, poderia reter os radionuclídeos e evitar que migrem para o meio ambiente. Porém, o vidro é um material amorfo e em contato com a água por um longo período de tempo poderia estar sujeito a uma dissolução de sua estrutura e possibilitar uma contaminação da água por radionuclídeos. Dessa forma, estamos interessados em reter os radionuclídeos em uma estrutura cristalina estável, visando uma menor mobilidade dos elementos em um cenário desfavorável como infiltração de água. Como já foi mencionado anteriormente, e será mais bem discutida a seguir, a estrutura de partida escolhida para hospedar os radionuclídeos foi o argilomineral esmectita.

2.2 Esmectita

Argilas são definidas como grãos finos de filossilicatos, tipicamente na ordem de $2\mu\text{m}$ ou menor, embora haja variações nessa definição [9]. São constituídas principalmente por argilominerais, mas podem ter outros componentes na sua

constituição não argilosos, substâncias orgânicas e inorgânicas, cátions adsorvidos e sais solúveis[13].

A estrutura dos filossilicatos é composta por dois tipos de unidades estruturais: uma folha de tetraedros de sílica, ligados pelos oxigênios no vértice da base e uma folha de octaedro de alumina, ligados pela face lateral. Essas folhas são ligadas entre si através do oxigênio apical do tetraedro, eventualmente hidroxilas, onde formam planos paralelos na direção $\langle 001 \rangle$. As ligações dos átomos de oxigênio no vértice da base do tetraedro são unidas de modo que cada tetraedro fique ligado a três outros tetraedros, formando uma figura hexagonal no espaço entre os tetraedros (Fig. 2.2) [9, 14].

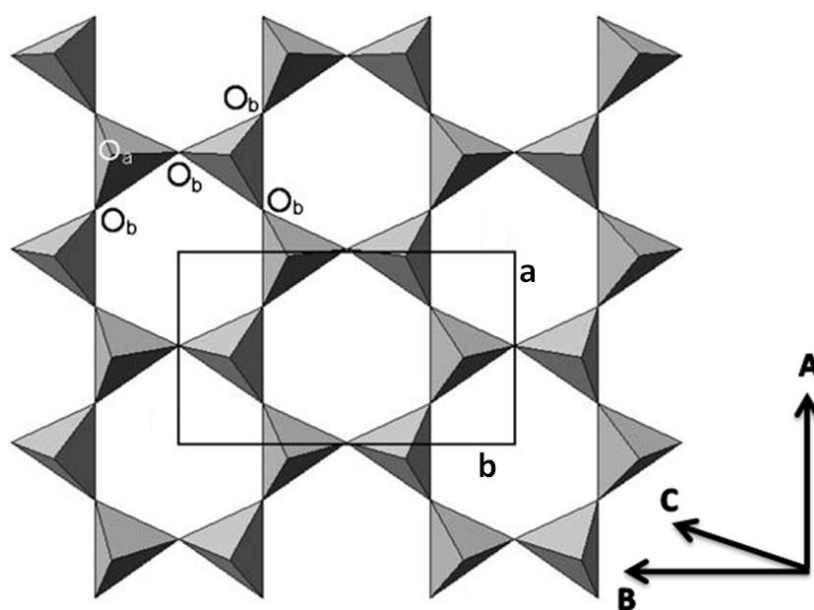


Fig. 2.2 - imagem da folha do tetraedro na direção da normal do plano 001, onde O_b representa os oxigênios da base e O_a o oxigênio apical. O retângulo central indica a célula unitária. Adaptado de Brigatti, M.F. 2006.

Sendo que a distância no eixo **a** da célula unitária é de $5,2\text{\AA}$ e no eixo **b** é de 9\AA [43].

O centro do octaedro é ocupado por um cátion, e sua estrutura é conectada por seus 6 vértices à outros octaedros. No caso da estrutura ser trioctaédrica, cada ânion é ligado a três cátions (Fig. 2.3a). Já no caso da estrutura dioctaédrica, cada ânion é ligado a dois cátions, portanto o terceiro sítio será uma vacância (Fig. 2.3b). Isso dependerá de quais cátions estarão ocupando o sítio do octaedro [9]. A figura a seguir ilustra os dois casos.

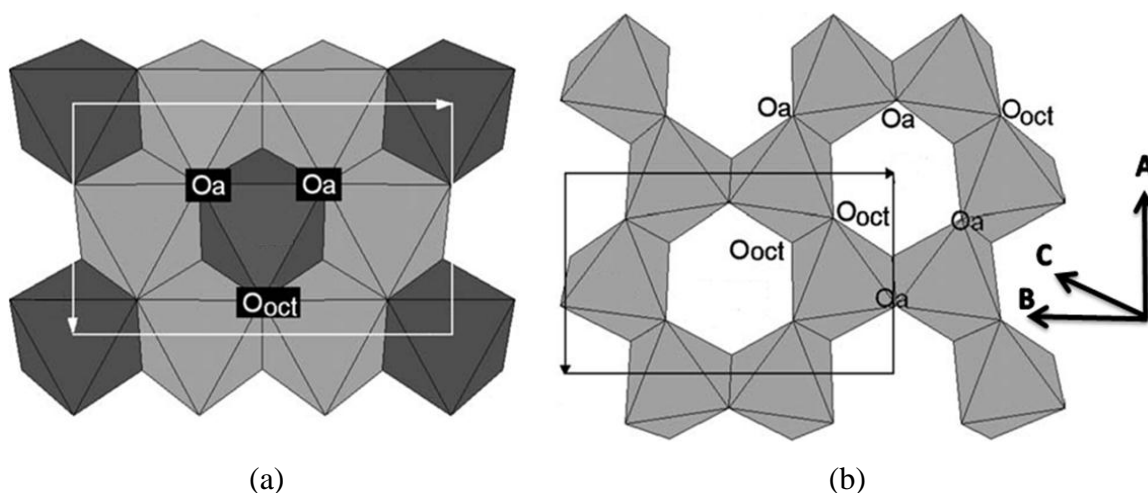


Fig. 2.3 – Imagem da folha do octaedro na direção da normal do plano (001). Oa represente o oxigênio apical, compartilhado com o tetraedro e Ooct é o sítio aniônico compartilhado entre octaedros adjacentes. Os retângulos representam a célula unitária. (a) Estrutura trioctaédrica, com os sítios todos preenchidos. (b) estrutura dioctaédrica, com vacâncias. *Adaptado de Brigatti, M.F. 2006.*

O sítio do tetraedro é ocupado predominantemente por Si^{+4} , porém ele pode ser substituído por Al^{+3} e Fe^{+3} . No sítio do octaedro, o cátion Al^{+3} é comumente substituído por Fe^{+3} , Mg^{+2} e Fe^{+2} , mas outros menos comuns como Li^{+} , Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , V^{+3} , Cr^{+3} e Ti^{+4} também já foram encontrados [42]. Essas substituições isomórficas geram na estrutura uma carga negativa permanente que, por sua vez, é responsável pela absorção de cátions em sua interlamela [9, 10, 14, 35].

A imagem a seguir mostra a estrutura da montmorilonita, que é uma esmectita dioctaédrica. A fórmula química da esmectita estudada foi calculada por Calarge, L.M. (2001) e é dada por:



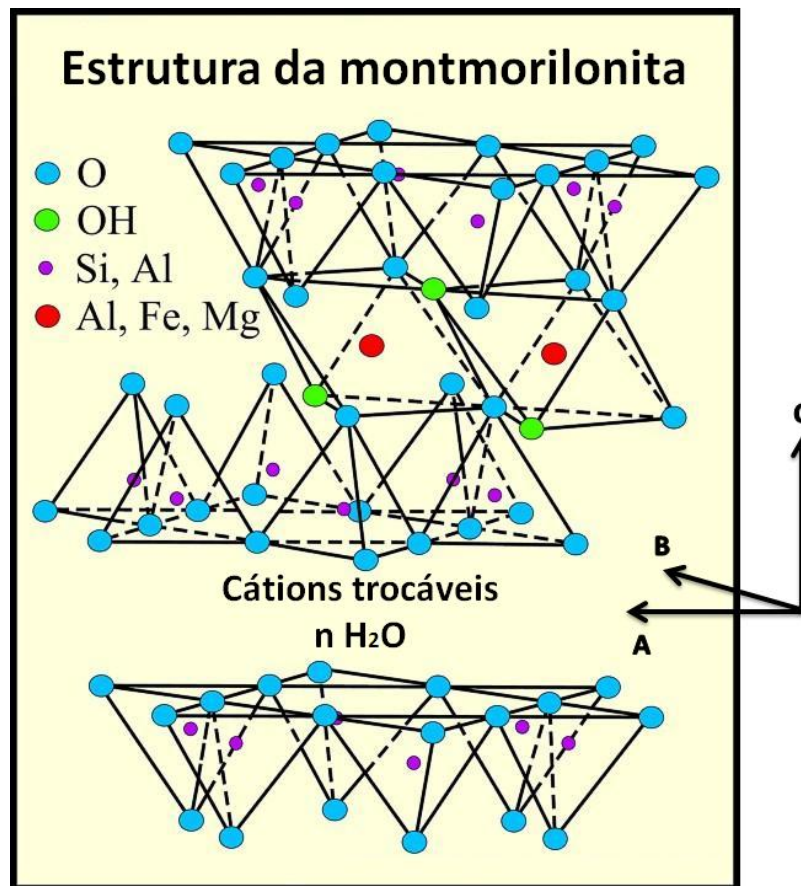


Fig. 2.4 – Montmorilonita. Adaptado de Grim, R. E. (1962)

A montmorilonita tem uma estrutura do tipo 2:1, com uma alta capacidade de troca de cátions (CTC) na interlamela, na faixa de 60 a 170 meq/100g [13, 16, 17], alta área superficial (até 800m²/g), podendo inchar até 20 vezes seu volume inicial. Possui uma razão de unidade de carga por célula unitária de 0.69 [13,15-17, 35].

Alguns dos cátions mais comuns presentes na interlamela da esmectita são o Ca⁺², Na⁺, Mg⁺² e K⁺, além da presença de água, que pode ter uma, duas ou três camadas. A distância do plano 001 para a montmorilonita com sódio na interlamela é de 9,6Å quando não há camadas de água; 12,4Å com uma camada de água, 15,2Å para duas camadas de água e 18,3Å para três camadas de água, podendo haver pequenas variações. Portanto, o valor correspondente a uma camada de água na interlamela da estrutura é em torno de 2,8Å [9, 44-47].

A esmectita ainda pode absorver outros cátions na sua interlamela e no sítio de borda. Os sítios de borda são as extremidades do cristal, onde os átomos não preservam a simetria cristalina por efeitos de superfícies, uma vez que só tem vizinhos de um lado.

Desta forma, uma vasta pesquisa já foi desenvolvida com absorção de trivalentes em sua estrutura em um contexto onde os actínídeos estariam em contato com o argilomineral [48-53].

Diferentes mecanismos de absorção já foram observados, tais como: esfera externa, onde o cátion permanece ligado à estrutura através de forças fracas, podendo estar na interlamela, através da troca de cátions, ou na borda; esfera interna, o cátion faz ligações fortes com a estrutura e também pode estar tanto na interlamela como no sítio de borda; e a absorção pode se dar através da incorporação do elemento no sítio do octaedro, apesar do raio iônico maior, como no caso de uma hectorita (esmectita trioctaédrica) com a incorporação também do cátion Li^+ para fazer o balanço de cargas [48-49].

A imagem a seguir mostra os diferentes mecanismos de absorção. Os cátions na superfície basal (001) estão representando a absorção por esfera externa, e na borda pela esfera interna. A incorporação no sítio octaédrico também está sendo mostrado, pelo elemento maior.

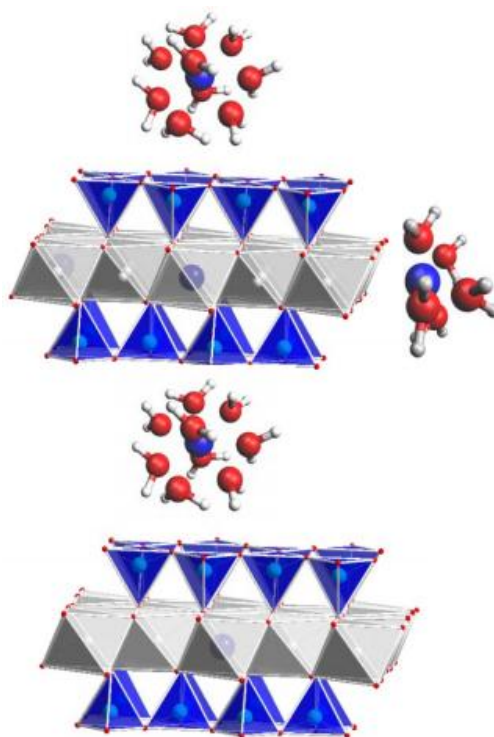


Fig. 2.5 – diferentes mecanismos de absorção na esmectita: esfera externa (cátions na superfície e na interlamela), esfera interna (cátions na borda da estrutura) e incorporação no octaedro (cátions dentro do sítio octaédrico). *Fonte: Heike Pieper, 2005.*

O mecanismo de absorção é altamente dependente do pH da solução. Com pH baixo, até 5,5, a absorção é preferencialmente por esfera externa, enquanto que a pH elevados, acima de 7, a absorção predominante é por esfera interna[44, 51, 52].

Algumas pesquisas mostram que elementos trivalentes como Eu^{+3} , Cm^{+3} , Sm^{+3} e La^{+3} retêm 9 moléculas de água na primeira coordenada, em uma absorção por esfera externa[48, 51, 54-56]

2.3 Efeito da temperatura e da pressão na estrutura das esmectitas

A esmectita pode sofrer uma transformação de fase dependendo das condições de pressão e temperatura em que ela está submetida. Uma estrutura de esmectita, com íon de potássio, por exemplo, a uma pressão ambiente e temperatura em torno de 100°C , dá-se início a uma transformação de fase para a ilita, que é o colapso da estrutura em torno do potássio, ou ainda para a muscovita, que é um estágio mais avançado da ilita, com uma estrutura mais bem cristalizada. A figura 2.6 ilustra esta transformação, onde “A” é a estrutura da esmectita com o cátion na interlamela, “B” é o início do processo de transformação que pode ocorrer de forma parcial, havendo, portanto, camadas mistas de ilita e esmectita, e por fim “C” representa a transformação total, com o cátion, em pontilhado na figura, “preso” na interlamela.

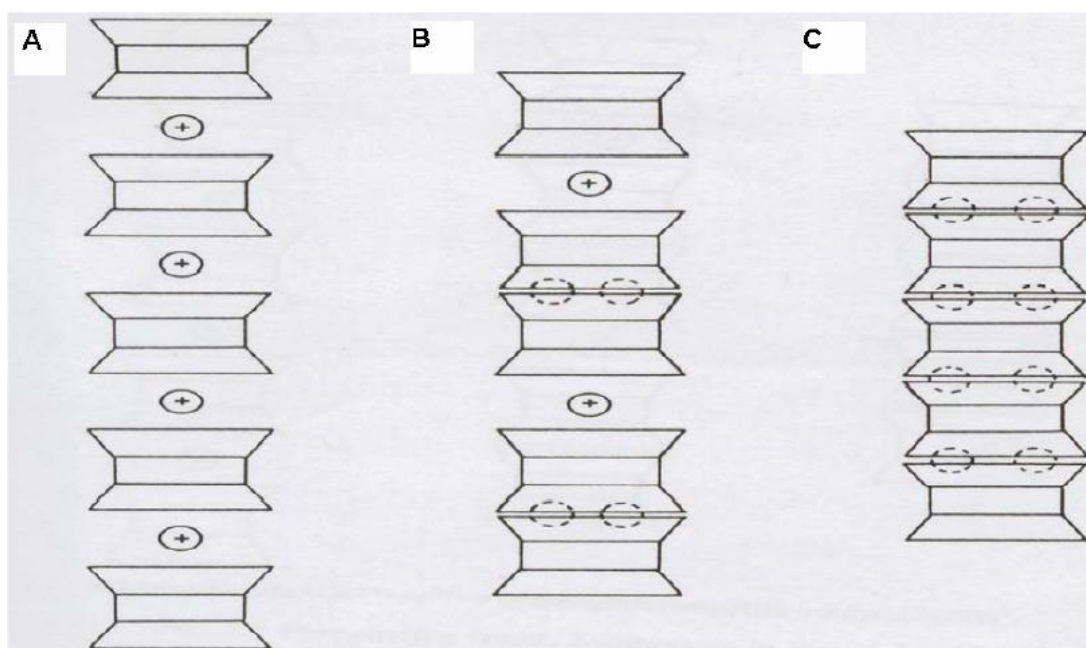


Fig 2.6 – transformação de fase da esmectita (A), para uma fase mista de esmectita/ilita (B) até a transformação completa para a ilita ou muscovita (C).

Um estudo realizado com amostras retiradas do Golfo do México mostrou que a transformação de fase da esmectita para a illita tem início variado de 58°C a 92°C, atingindo a transformação completa com variação de 88°C a 142°C. As temperaturas encontradas são em função da pressão, tendo em vista que as transformações ocorreram em regiões profundas [57].

O processo de ilitização é altamente dependente do tempo. Estudos estimam que, a uma temperatura que varia de 105°C a 240°C, a transformação de 40% da esmectita para illita leva 3,4 milhões de anos [58]. Já para temperaturas abaixo de 100°C, a taxa de alteração é de 0,3% por milhão de anos [59]. Com temperaturas abaixo de 90°C a esmectita deverá permanecer inalterada por mais de 10⁶ anos [60,61].

O efeito da temperatura na montmorilonita com Lantânio na interlamela foi estudado por Mozas, T.(1980), que constatou que a 120°C a estrutura possui uma única camada de água, pois o espaçamento basal reduziu em 2,8Å em relação à estrutura com duas camadas. A estrutura perde completamente sua água interlamelar a uma temperatura em torno de 320°C, porém o processo é reversível e pode voltar a hidratar até seu estado original. Alba, M. D. et al. (1997) mostrou que a esmectita na presença de Lantânio desidrata e tal desidratação se torna irreversível apenas a temperaturas acima de 500°C, quando os cátions estão desidratados e possuem mobilidade para que se polimerizem.

Alabarse, F. G. (2011) verificou a estabilidade da montmorilonita cálcica sob alta pressão. A uma pressão de até 13GPa a estrutura da montmorilonita permanece estável, com uma pequena variação na ligação do silício com o oxigênio apical do tetraedro a uma pressão superior a 8GPa, porém esse comportamento mostrou-se reversível. Também foi observado o congelamento da água interlamelar, devido à alta pressão, que voltou ao estado normal após o alívio da pressão.

Em estudo utilizando a bentonita sob alta pressão e temperatura, Alabarse, (2010) verificou que a estrutura permanece estável a uma pressão de 7.7GPa e temperatura de 250°C. Porém, a uma temperatura de 1000°C, na mesma condição de pressão, ocorreram transformações para as fases: coesita, quartzo, cianita e piropo.

3. OBJETIVOS

O objetivo neste trabalho foi verificar a estabilidade da esmectita dopada com elemento da família dos lantanídeos, em altas pressões e temperaturas, assim como alcançar uma nova fase onde os radionuclídeos possam permanecer aprisionados a uma estrutura cristalina estável.

Para atingir essa fase, foi usada a montmorilonita como estrutura de partida saturada com lantânio, que foi usado como análogo dos actínídeos. Essa pesquisa também visa a contribuir para os estudos de absorção de trivalentes em esmectitas, verificando o efeito dessas condições na interação dos cátions com a estrutura.

Os objetivos específicos desse trabalho são: realizar a troca de cátions em um argilomineral da família da esmectita (montmorilonita cálcica) pelo cátion La^{+3} , utilizando um processo já conhecido para trocas com divalentes ou monovalentes; verificar a estabilidade dessa estrutura sob altas pressões e temperaturas, e caracterizar a nova fase e o seu comportamento em condições mais extremas. Para concluir, repetiremos o processo de troca desta nova estrutura dopada com lantânio pelo cálcio original, para verificar a confiabilidade dessa estrutura no papel de depósitos de rejeitos.

As amostras de partida e os resultados obtidos serão caracterizados por meio de análises de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (MEV-EDS) para verificar a composição química, difração de raios X para análise do arranjo cristalino da estrutura, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para análise vibracional e microscopia eletrônica de transmissão (MET) para obter imagens em alta resolução.

4. PARTE EXPERIMENTAL

O principal interesse deste trabalho é o estudo do efeito da alta pressão e da alta temperatura na transformação de fase da esmectita dopada com Lantânio. Para isso, o primeiro passo foi separar a esmectita da sua rocha original, bentonita, através do método de separação para fração menor que 2 μm . Após caracterizá-la, o passo seguinte foi realizar a troca dos íons originais da interlamela da esmectita por lantânio. Feito isso, foram realizados processamentos em altas pressões com temperatura ambiente, até 12GPa e altas pressões e altas temperaturas (APAT) nessa nova estrutura, nas condições de 2,5GPa de pressão e temperaturas de 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 650°C e 700°C e na pressão de 7,7GPa e 900°C de temperatura. Todos os experimentos foram realizados com 8 horas de duração. A caracterização das amostras antes e após processada foi feita por microscopia eletrônica de varredura com detector de dispersão de energia de raios X MEV-EDS, difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscópio eletrônico de transmissão (MET).

Para avaliar a reversibilidade da troca de íons nas amostras processadas em APAT e a estabilidade do Lantânio na estrutura da esmectita processada em APAT, foi selecionada uma amostra após o processamento em APAT e repetido o processo de troca iônica utilizando uma solução com cálcio.

Nesta seção serão descritas as técnicas utilizadas em cada passo e a caracterização da amostra de partida.

4.1 Bentonita

A esmectita utilizada nos experimentos foi obtida a partir do fornecimento de um testemunho de furo de sondagem da rocha bentonita, oriundo da Formação Rio do Rastro, na cidade de Melo – Uruguai. Essa jazida foi escolhida tanto em função da sua localização estratégica como em função dos estudos já realizados neste material [64-66]. A figura 4.1 mostra a região onde a amostra foi coletada.

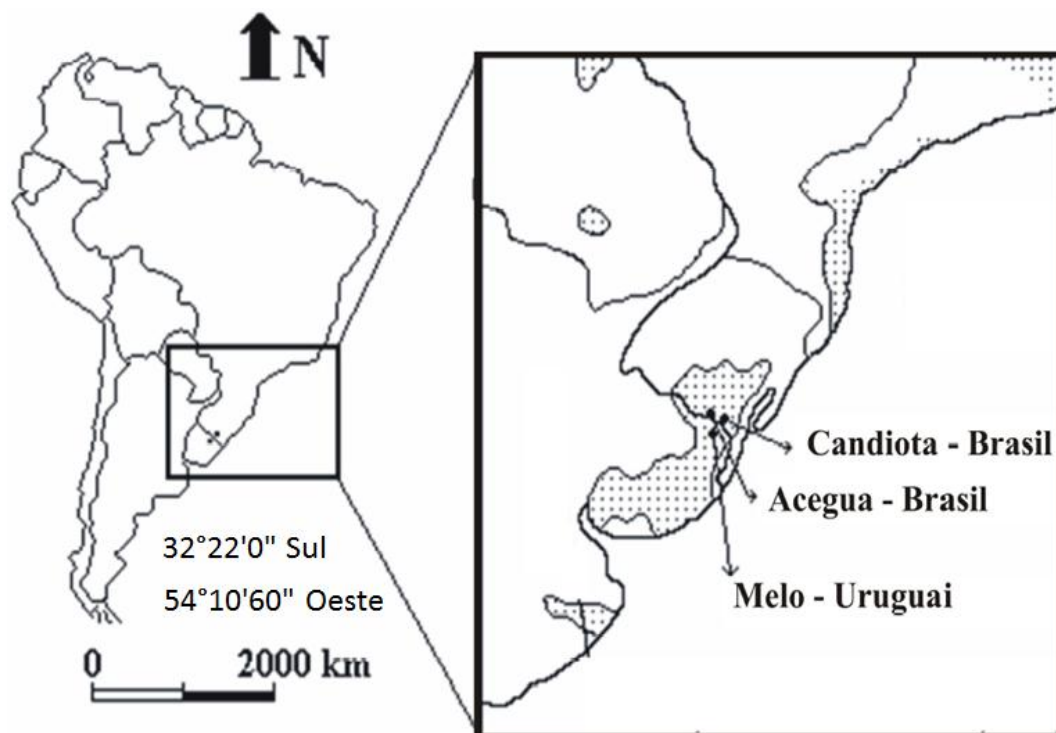


Fig 4.1 – Região onde a amostra de bentonita foi coletada (adaptado de Calarge, L. M. 2001).

4.2 Separação da Esmectita

A separação do argilomineral esmectita da rocha bentonita foi feita através do método de separação granulométrica para fração $< 2\mu\text{m}$ [67].

O primeiro passo constituiu em desagregar a amostra para evitar que os argilo minerais fossem danificados e, então, 200g de material foram divididos em frascos plásticos de 500ml, numa proporção de 50g de amostra para 300ml de água destilada. Para propiciar uma desagregação natural dos argilominerais, os frascos foram deixados em aparelho agitador durante aproximadamente 24 horas. Feito isso, o material foi transferido para uma proveta de 2000 ml, que teve seu volume completado por água destilada e, em seguida, novamente agitado até que as partículas ficassem uniformemente distribuídas para a realização da etapa de decantação por processos de sedimentação, segundo a Lei de Stokes. Este método de decantação implica na medida direta da distribuição de frações, em função do tempo necessário para essas partículas se sedimentarem em uma célula vertical (proveta), preenchida com um líquido conveniente

(água destilada). A velocidade de cada partícula é proporcional à diferença de densidade em relação ao meio e ao quadrado de seu diâmetro. O método é baseado nas mudanças de concentração de partículas em uma suspensão originalmente uniforme, e a quantidade de material da classe granulométrica $<2\mu\text{m}$ é obtida a partir das mudanças na concentração do material em suspensão [68].

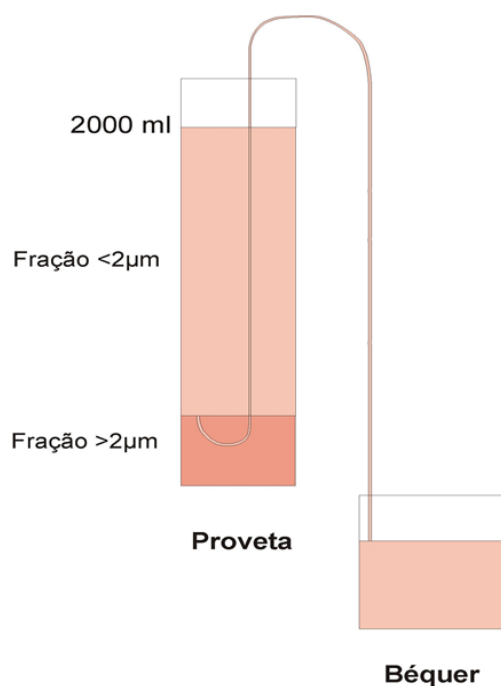


Fig. 4.2: Ilustração do método de separação granulométrica para fração $<2\mu\text{m}$.

Segundo a Lei de Stokes, em uma decantação normal, o tempo para sedimentar partículas suspensas em água, maiores que $2\mu\text{m}$, em temperatura constante de 18°C , considerando um intervalo de queda de 60cm , é de $24\text{horas e }30\text{min}$. Depois de transcorrido o tempo de decantação, retira-se a fração líquida em suspensão, através de sifonagem. Para obter uma maior quantidade de fração $<2\mu\text{m}$, pode-se repetir o processo com o material que restou na proveta.

O conteúdo final será de esmectita e quartzo, que também possui uma granulometria inferior a $2\mu\text{m}$.

4.3. Técnicas analíticas

Nesta sessão serão descritas as técnicas utilizadas para a caracterização das amostras. As técnicas utilizadas foram:

- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com Espectrometria de raios X por Dispersão de Energia (EDS)
- Difração de Raios X (DRX)
- Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)
- Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET)

4.3.1 MEV-EDS

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens com até 300.000 vezes de ampliação a partir da interação de elétrons com a amostra. A técnica consiste na emissão de feixes de elétrons provenientes, geralmente, de um filamento capilar de tungstênio, e acelerados conforme a aplicação de uma diferença de potencial que pode ser de 0,5 até 30kV, em uma câmara de vácuo, até a amostra. Essa interação do feixe com a amostra gera diferentes tipos de sinais, como é mostrado na fig. 4.3. Dois desses sinais são utilizados pelo MEV: Elétrons retroespalhados e elétrons secundários.

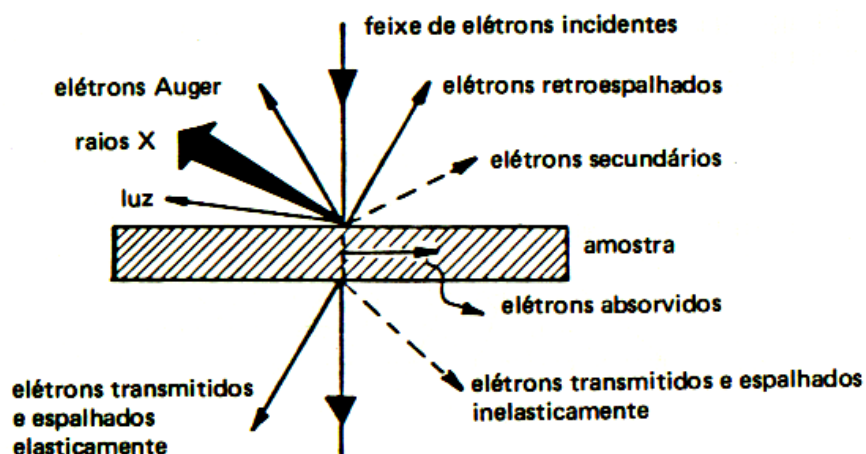


Fig. 4.3 diferentes modos de interação de um feixe de elétrons em uma amostra. Adaptado de Goodhew, P.J. 2001.

Os elétrons secundários surgem devido a colisões inelásticas do feixe primário na amostra, que faz com que elétrons da amostra sejam liberados. Esses elétrons são de baixa energia. O contraste da imagem é dominado pelo efeito de borda e é, portanto, um método usado especialmente para análise topográfica.

Elétrons retroespalhados são elétrons espalhados de forma elástica devido à interação com os núcleos dos átomos. Dessa forma, os elétrons retroespalhados são altamente dependentes do número atômico (Z) médio da estrutura, quanto maior for a média Z na região incidente do feixe, maior será o brilho na imagem, por isso a estrutura com maior Z é mais comumente usada para obter um mapa com contraste composicional da amostra.

Outra análise que também pode ser utilizada no MEV é a espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS). Entretanto, o equipamento deve possuir um espectrômetro de raios X, que separará os diferentes raios X característicos de cada elemento em um espectro de energia, determinando de forma semi-quantitativa a composição da amostra, para elementos com número atômico maior que o boro.

As análises foram obtidas utilizando um microscópio JEOL JSM 5800 do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

4.3.2 Difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica utilizada para obter informação sobre o arranjo atômico de uma dada estrutura. Ao incidir um feixe com comprimento de onda da ordem dos espaçamentos entre os átomos do sólido, cada elétron atuará como centro espalhador emitindo o mesmo comprimento de onda do feixe incidente. Se a posição atômica tiver um arranjo periódico, as ondas espalhadas terão interferência construtiva de acordo com o caminho ótico percorrido por cada raio, logo, pela distância entre os átomos. A imagem a seguir é uma representação esquemática desse fenômeno, com um feixe incidindo em um determinado ângulo com o plano e sendo difratado por planos paralelos distintos.

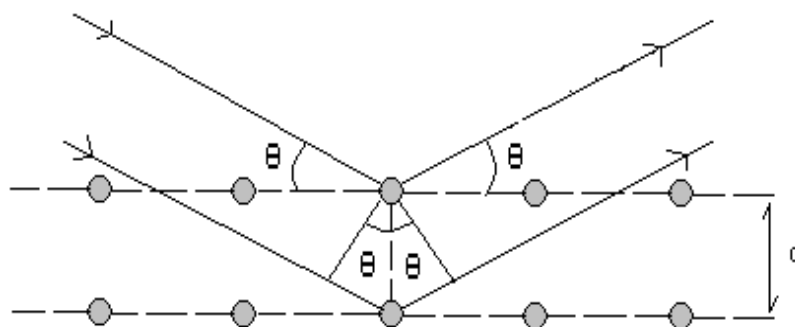


Fig 4.4 - Esquema da difração de raios X (adaptado de Halliday)

Essa relação entre a distância e os máximos de interferência é descrita pela lei de Bragg (eq.1). Dessa forma, podemos determinar a geometria da amostra medida. Materiais cristalinos possuem suas distâncias planares bem definidas e, por conta disso, o padrão de difração gerado é bem determinado.

$$2.d.\text{sen}\theta = n.\lambda \quad (1)$$

Onde d é a distância entre os planos paralelos de átomos, θ é o ângulo do feixe incidente com relação ao plano de átomos, n é um número inteiro e λ é o comprimento de onda do feixe.

Geralmente usa-se amostra em pó com os grãos orientados de forma aleatória, pois dessa forma o feixe terá maior probabilidade de encontrar cristais com planos orientados de maneira a obedecer a equação de Bragg, além de ter uma análise mais completa de todos os planos [71].

A difração de raios X é uma técnica muito utilizada para identificação de argilominerais. Para classificar um filossilicato, por exemplo, observa-se principalmente a distância correspondente ao plano 001. Em especial, para a esmectita, essa distância pode variar de 10 a 18 Å, dependendo do cátion na interlamela e do número de camadas de água presente[14, 15].

Outro fator importante para determinar o tipo de esmectita é a posição do pico do difratograma correspondente ao plano 060. A posição desse pico, e conseqüentemente a distância, traz a informação se a estrutura é dioctaédrica ou trioctaédrica. Por exemplo, se essa distância estiver entre 1,50 – 1,52Å, essa será uma esmectita dioctaédrica, enquanto que uma distância entre 1,53 – 1,54Å é característico de uma esmectita trioctaédrica. Essa análise é conhecida como *parâmetro-b* [72].

Para caracterizar uma esmectita, devem-se seguir algumas etapas: (i) identificação das fases presentes e da distância interlamelar em baixo ângulo, (ii) identificação da distância planar em baixo ângulo pelo método da lâmina orientada, (iii) teste de glicolação e aquecimento a 300°C e (iv) identificação de esmectita dioctaédrica ou trioctaédrica através do parâmetro-b.

A glicolação consiste em saturar a amostra com etilenoglicol. Isso faz com que o etilenoglicol entre na região interlamelar, junto com os cátions, e a estrutura obtém um espaçamento máximo entre 16,6Å e 17,8Å. O aquecimento a 300°C deverá colapsar a estrutura, que passará a ter uma distância 001 da ordem de 10Å. A figura a seguir (fig.4.5) mostra um exemplo dos diferentes difratogramas após todas as etapas, com as respectivas distâncias basais.

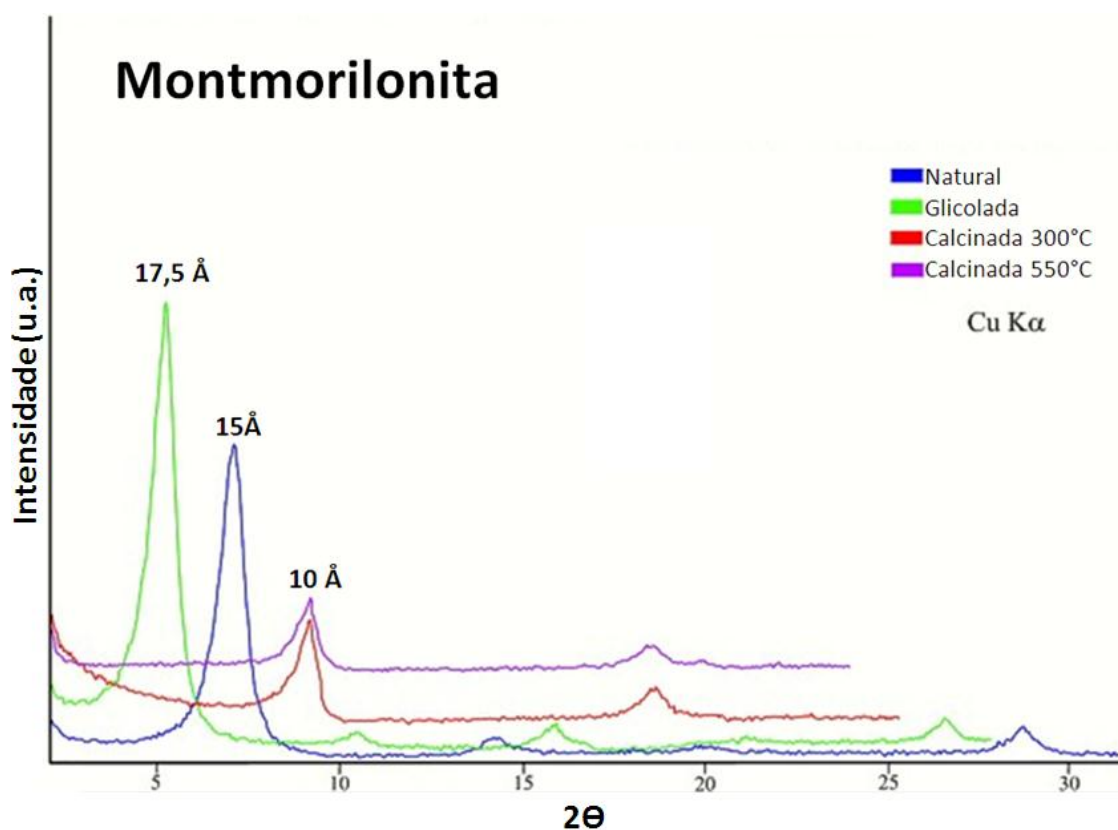


Fig. 4.5– Difratograma da esmectita montmorilonita, em função da intensidade pelo ângulo de difração. Para os casos da esmectita natural (azul), glicolada (verde), calcinada a 300°C (vermelho) e 550°C (roxo). *Adaptado de Hunner 2006.*

Para este trabalho foi utilizado um difratômetro da marca Siemens, modelo D500, com tubo de Cu ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$) e monocromador de grafite no feixe secundário. As amostras foram todas em forma de pó.

4.3.3 FTIR

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica que traz informações quanto ao estado vibracional de uma molécula, que é dependente das ligações existentes e de sua simetria. Uma molécula de água, por exemplo, apresenta diferentes modos de vibração, como mostra a figura 4.6.

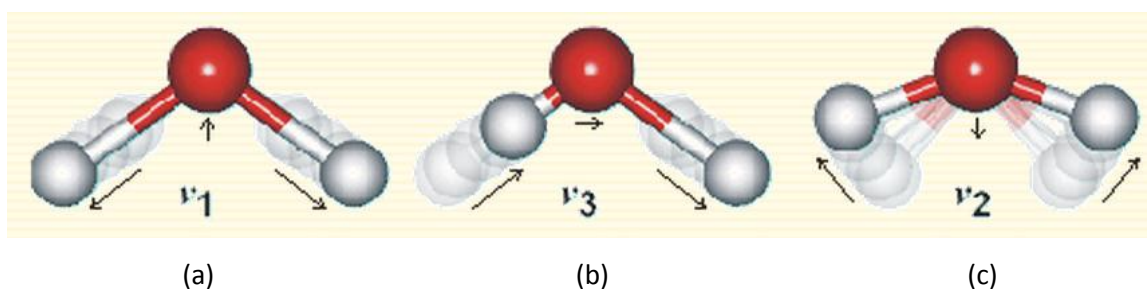


Fig. 4.6- Estados vibracionais da molécula de água. (a) estiramento simétrico, (b) estiramento assimétrico (c) deformação angular. *Adaptado de Martin Chaplin, 2012*

A técnica consiste em incidir uma radiação com comprimento de onda na região do infravermelho, que é transmitida através da amostra. Parte da radiação é absorvida pela amostra, nas frequências dos modos de vibração presente. A condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional. Somente nessas circunstâncias, o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula. Assim, o resultado final será a subtração do feixe inicial pelas frequências absorvidas pela amostra.

Um método desenvolvido para medir todas as frequências do infravermelho simultaneamente foi baseado em um interferômetro de Michelson (fig. 4.7) [74, 75].

O interferômetro utiliza um divisor de feixe que separa o feixe infravermelho em dois. Um dos feixes reflete em um espelho plano fixo, enquanto outro reflete em um espelho móvel. Os dois feixes que refletiram nos espelhos voltam a se recombinar no

divisor de feixes. Se a distância percorrida pelos dois feixes forem iguais ou múltiplos do comprimento de onda, o feixe sofrerá uma interferência construtiva, e se a distâncias forem múltiplos de meio comprimento de onda, a interferência será destrutiva. O sinal resultante é chamado de interferograma. Esse feixe recombinado é incidido na amostra que absorve as frequências relacionadas as vibrações das moléculas e finalmente chega no detector. Para que o interferograma possa ser interpretado, devido à complexidade do sinal que chega, é feito uma operação matemática conhecida como transformação de Fourier, que converte os dados em um espectro que relaciona a intensidade versus a frequência (número de ondas).

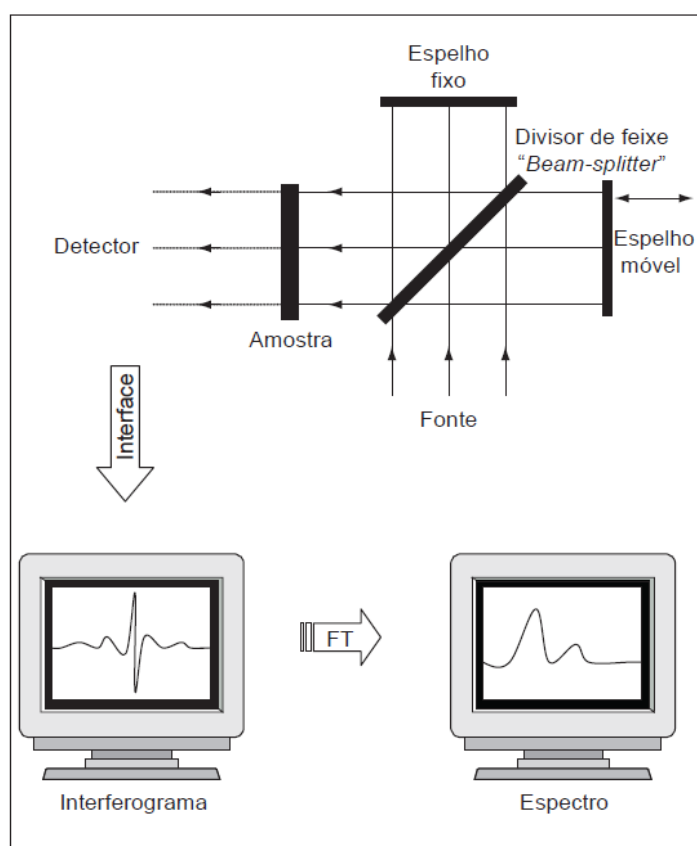


Fig. 4.7 – esquema de um interferômetro de Michelson e da aplicação de Fourier do dado obtido direto. *Adaptado de Helfer, 2006.*

Dentro das análises por FTIR, existem algumas diferentes técnicas que se destacam: Refletância Total Atenuada (ATR) e Refletância Difusa (DRIFT).

O princípio da técnica ATR baseia-se no fato de que quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso (cristal de ATR) para um meio menos denso (amostra),

ocorre reflexão. A fração do feixe de luz incidente que é refletida aumenta conforme aumenta o ângulo de incidência, e quando excede um determinado ângulo crítico, a reflexão é completa. No ponto de reflexão, o feixe atua como se penetrasse a uma pequena distância dentro da amostra (onda evanescente) e essa pequena penetração é o suficiente para que seja absorvida as frequências devido aos modos vibracionais da estrutura. Essa técnica tem grande utilidade para examinar materiais densos ou com alta absorção.

Na DRIFT, o feixe incide na amostra, normalmente em pó ou com superfície rugosa, quando encontra uma partícula, parte desse feixe é refletido e parte é transmitido. O feixe que é transmitido encontrará outra partícula e ocorre o mesmo efeito. Isso ocorrerá inúmeras vezes e o sinal espalhado será coletado pelo detector. Esse método favorece uma medida mais profunda da amostra.

Para a esmectita de partida e a esmectita dopada com lantânio e em alta pressão a temperatura ambiente, foi usada a técnica de DRIFT, enquanto que nas amostras processadas em APAT foi usada a técnica ATR. As duas técnicas são equivalentes, as posições dos picos no espectrograma devem permanecer as mesmas, com variação nas intensidades. A única diferença é que uma técnica favorece a análise superficial (ATR) e a outra técnica favorece o volume da amostra (DRIFT).

4.3.4 MET

O microscópio eletrônico de transmissão foi utilizado para obter imagens com alta magnificação, em torno de 600.000x, e alta resolução.

O microscópio funciona com um feixe de elétrons, que é gerado por um filamento de LaB₆ aquecido e são acelerados por uma diferença de potencial de até 200kV. O feixe então passa por um campo eletromagnético que o concentra sobre a amostra analisada, imitando a lente de um aparelho óptico. Todo o sistema deve estar em vácuo, para evitar que o feixe de elétrons não sofra desvios, além de preservar a fonte. Os elétrons atravessam então a amostra e passam por outros campos eletromagnéticos que ampliam e projetam a imagem contrastada sobre uma tela fluorescente. O contraste ocorre porque as áreas mais densas da amostra retêm mais elétrons e aparecem mais escuras na tela do computador [76].

Alguns dos problemas encontrados para a realização da análise é que a amostra deve ser fina o bastante para ser transparente aos elétrons, assim como a estrutura da amostra pode sofrer alterações durante o processo. Além disso, o campo de visão também é relativamente pequeno, fazendo com que a região analisada possa não ser característica de toda a amostra.

A amostra em pó foi dispersa em álcool usando um banho de ultrassom por 10min e depositada em um grid de cobre com uma fina camada de carbono.

O equipamento utilizado foi o um Microscópio de Transmissão JEOL JEM 2010 do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS (Fig.4.8).



Fig. 4.8 – foto do microscópio utilizado para obtenção das imagens, do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS

4.4. Troca catiônica

Para a realização da troca de cátions, foi utilizada uma técnica já conhecida para cátions mono e divalente [45].

Primeiramente, 0,2g de esmectita foram separados e saturados com 25ml de uma solução de 1mol/L de LaCl_3 , em um béquer. Após permanecer 1h sem agitar, o material foi centrifugado por 5min a 2000rpm para que fosse retirado o material sobrenadante. A centrifuga utilizada foi uma da marca Quimis modelo Q222TM. Feito isso, uma nova solução de 25ml de LaCl_3 na concentração de 1mol/L foi posto em contato por outras 24h com a mesma amostra. Mais uma vez o sobrenadante foi retirado por meio de uma centrifugação a 2000rpm por 5min. Para remoção dos cloretos da amostra, foram feitas inúmeras lavagens com álcool etílico P.A., seguido de centrifugações, até que o teste de AgNO_3 desse negativo.

Para fazer o teste de nitrato de prata (AgNO_3), pinga-se algumas gotas do AgNO_3 no álcool que foi utilizado para a lavagem, após ter sido feita a centrifugação por 5min a 2000rpm. Se não houver precipitação, a amostra não contém cloretos.

Esse procedimento precisou ser repetido outras três vezes, devido pouca quantidade de amostra gerada. Além disso, devido também à pouca quantidade de LaCl_3 , para os procedimentos seguintes utilizou-se os mesmos 25ml das soluções anteriores e, ao invés de 24h em contato da solução com a amostra, deixou-se 72h. Cada novo processo foi caracterizado para garantir a homogeneidade da amostra.

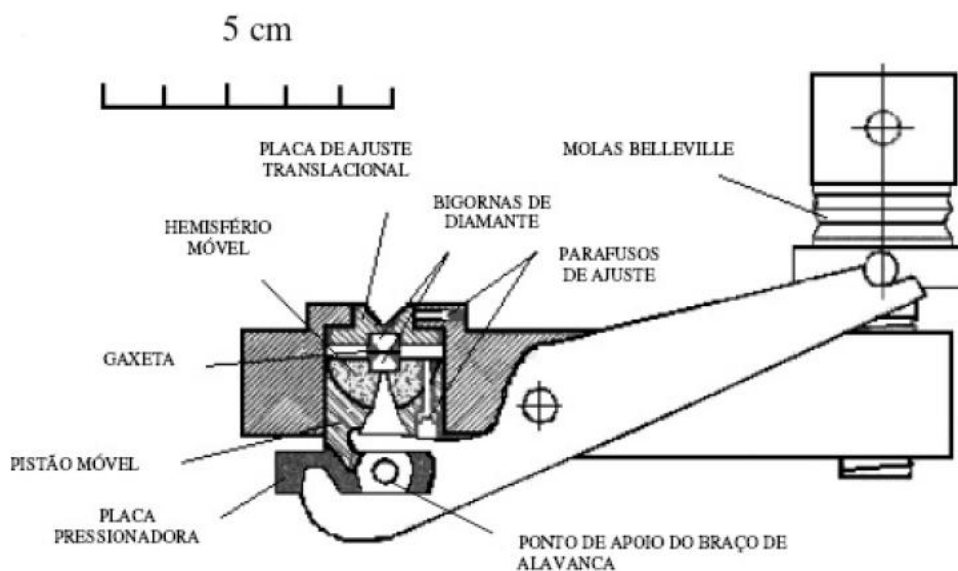
4.5. Técnicas de processamento em APAT

Não existe uma definição precisa para classificar ‘alta pressão’, mas geralmente é atribuído a pressões acima de 1GPa (em torno de 9800 atmosferas) podendo alcançar valores de até centenas de GPa. Existem diferentes técnicas de aplicação de alta pressão, neste trabalho adotamos uma técnica que gera pressão estática entre 2.5GPa e 12GPa. Para isso, duas técnicas diferentes foram usadas: Uma consiste em duas bigornas de diamante (DAC, da sigla em inglês *Diamond Anvil Cell*) e outra através de uma prensa hidráulica com câmeras do tipo toroidal.

4.5.1 DAC

A utilização da câmara de bigorna de diamante é de grande importância para atingir pressões mais elevadas, podendo chegar em alguns casos a 400GPa. Essa técnica utiliza duas bigornas de diamante, por ser o material mais duro conhecido, que são pressionadas uma contra outra por meio de um aparato mostrado na figura 4.9a (modelo de DAC tipo Piermarini-Block). Entre as duas bigornas é posto uma lâmina metálica que possui um furo circular com diâmetro de 250 μ m, onde será posto a amostra. Essa lâmina metálica servirá como uma gaxeta, com a função de selo mecânico, além de fornecer sustentação lateral para os diamantes. Ainda dentro deste pequeno furo, é posto junto à amostra um pequeno cristal de rubi, que tem a função de ser um medidor da pressão, pois seu espectro fluorescente varia de acordo com a pressão por uma razão conhecida[77]. A quantidade de amostra para um processamento é, portanto, extremamente pequena, na ordem de poucas dezenas de microgramas.

Essa técnica possui a vantagem de possibilitar medidas *in-situ*, pois os diamantes fornecem acesso ótico à amostra, conforme é esquematizado na figura 4.9b.



(a)

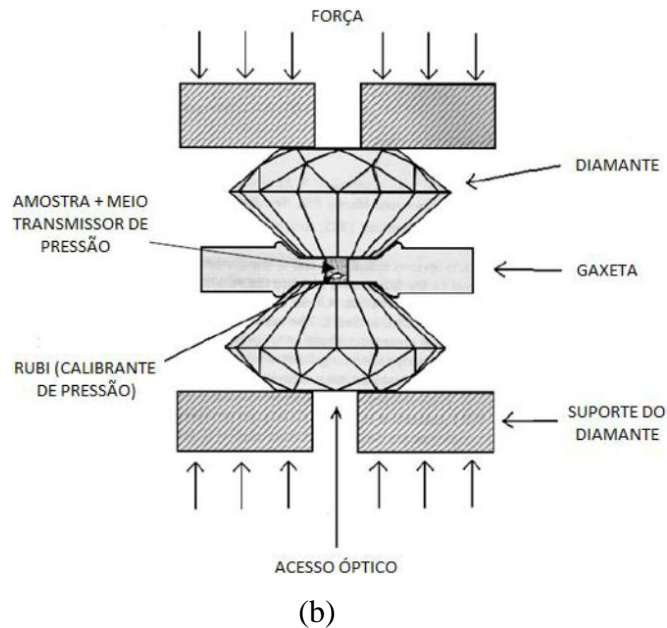


Fig 4.9 (a) Representação esquemática da DAC tipo Piermarini-Block e (b) representação do funcionamento da câmara de bigorna de diamante. Adaptado de [77].

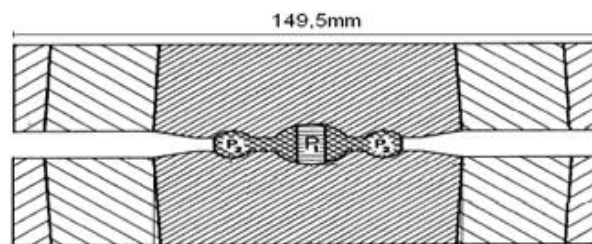
Os processamentos foram realizados com uma DAC tipo Piermarini-Block no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do Instituto de Física da UFRGS.

4.5.2 Prensa Hidráulica

Para atingir-se pressões elevadas, da ordem de 7,7 GPa, foi utilizado uma câmara de alta pressão do tipo toroidal, comprimida por uma prensa hidráulica capaz de aplicar uma força de até 1000 tonf (figura 4.10a). As câmaras do tipo toroidal são basicamente dois pistões de metal-duro (carbeto de tungstênio ligado com Co, também conhecido como *widia*), com cavidades na sua superfície, cintados por anéis feitos em aço temperado. Esse cintamento é feito para submeter os pistões a um estado de tensão compressivo elevado, permitindo assim que a *widia* situada no centro da câmara e que será tensionada, suporte uma pressão maior, antes que a sua tensão de ruptura por tração seja atingida (figura 4.10b). A amostra é colocada entre as duas metades da câmara em uma célula de reação, circundada por uma gaxeta cerâmica.



(a)



(b)

Fig. 4.10 – (a) Foto da prensa de 1000 tonf utilizada nos processamentos em APAT. (b) perfil toroidal da câmara.

4.5.2.1 Gaxetas e célula de reação

Para transmissão de pressão à amostra são utilizadas gaxetas, que têm também a função de selo mecânico e suporte dos pistões de *widia*, e atuam como limitador de espessura e de volume da amostra. Para isso ela deve ter propriedades do tipo: ter baixa condutividade elétrica, ter baixo coeficiente de compressibilidade, ser termicamente estável, ser quimicamente estável e não sofrer transformações de fase nas condições de processamento. As gaxetas produzidas no LAPMA são feitas a partir de uma mistura de calcita (CaCO_3), alumina (Al_2O_3), um ligante orgânico (PVA), e água. A gaxeta possui

o mesmo perfil das cavidades da câmara. A figura 4.11 mostra uma gaxeta, com um cilindro de grafite e um cilindro de hBN.

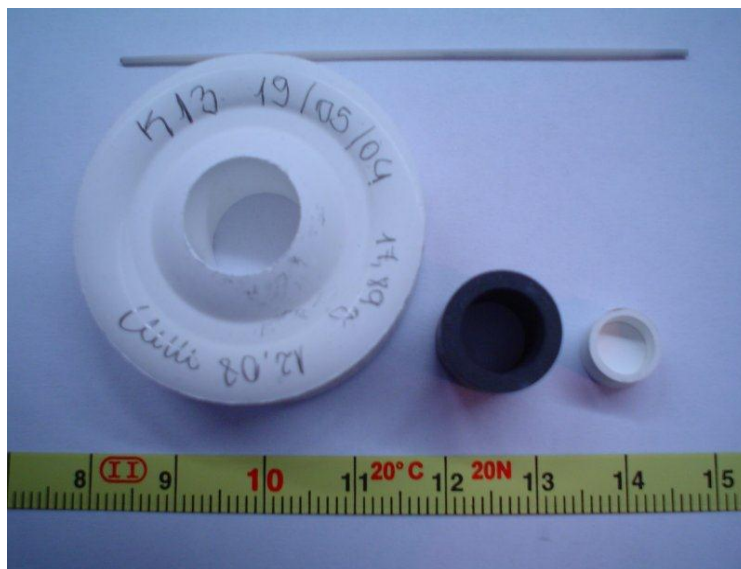


Fig. 4.11- Foto de uma gaxeta mais um cilindro de grafite e hBN

No interior da gaxeta é montado um conjunto de elementos, chamado de célula de reação. O elemento mais externo é um cilindro de grafite, que servirá como meio onde passará uma corrente elétrica para aquecer a amostra, como será comentado posteriormente. O cilindro de grafite tem em suas bases dois discos também de grafite. No interior, a amostra é posta dentro de um cilindro de nitreto de boro hexagonal (hBN), utilizado para transmitir a pressão mais hidrostáticamente à amostra, por ser um sólido macio, além de ser isolante elétrico e ter uma razoável condutividade térmica. O cilindro com a amostra é, então, fechado com outros dois discos de hBN. Para completar a célula de reação, outros dois discos de pirolifite que atuam como isolante térmico e, também, elétrico são postos entre os discos de hBN e do grafite. A célula de reação e suas dimensões são mostradas na figura 4.12.

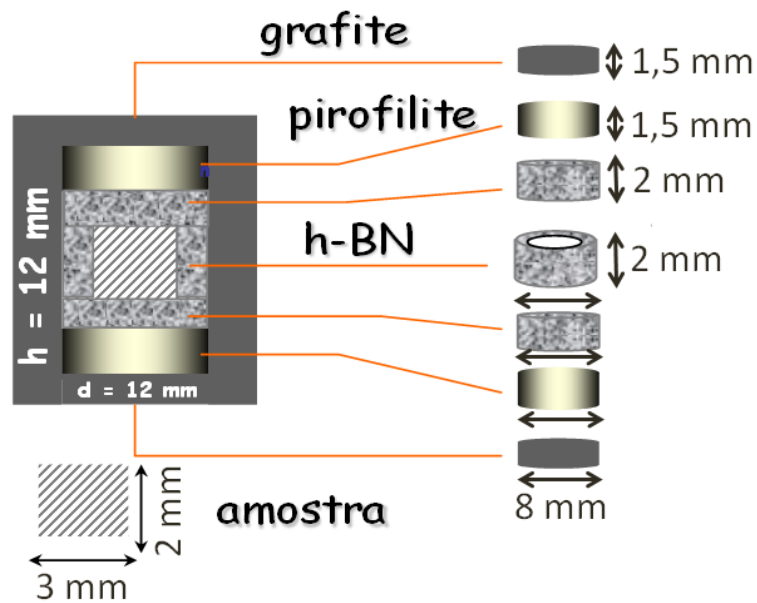


Fig. 4.12 – célula de reação

4.5.2.2 Calibração de pressão

Devido ao alto grau de complexidade da geometria da câmara toroidal, não é possível calcular a pressão que está sendo gerada pela simples razão de força sobre área, pois é difícil determinar a área em que está sendo aplicada a força. Por isso é necessário realizar uma calibração de pressão, onde se pode relacionar a força que está sendo aplicada pela prensa com a pressão gerada no interior da célula. A calibração de pressão é realizada através de um calibrante junto à amostra.

O material a ser usado como calibrante apresenta uma ou mais mudanças bruscas na sua resistividade em pressões conhecidas, decorrentes de transformações de fase.

Alguns materiais usados como calibrante e suas respectivas pressões que ocorrem as transformações de fases estão na tabela 4.2.

Tabela 4.1 – Alguns calibrantes e suas respectivas pressões de transição de fase.

Calibrante	Pressão (GPa)
Bi I-II	2,55 ± 0,01
Bi II-III	2,67
Tálio	3,66 ± 0,03
Itérbio	4
Bário	5,5 ± 0,1
Bi V-VII	7,7 ± 0,3

Neste trabalho foi usado apenas o bismuto como calibrante, já que estávamos interessados apenas na pressão de 2,5GPa e 7,7GPa. Para realizar o experimento de calibração de pressão, o cilindro de grafite é seccionado próximo à posição da amostra, onde o calibrante é “sanduichado” entre pequenos discos de cartolina com contatos de cobres em cada um dos seus lados para que fique em contato com o grafite, por onde passará uma corrente (fig. 4.13). Ao passar uma corrente constante pelo calibrante, gera-se uma tensão que irá variar de acordo com a pressão aplicada.

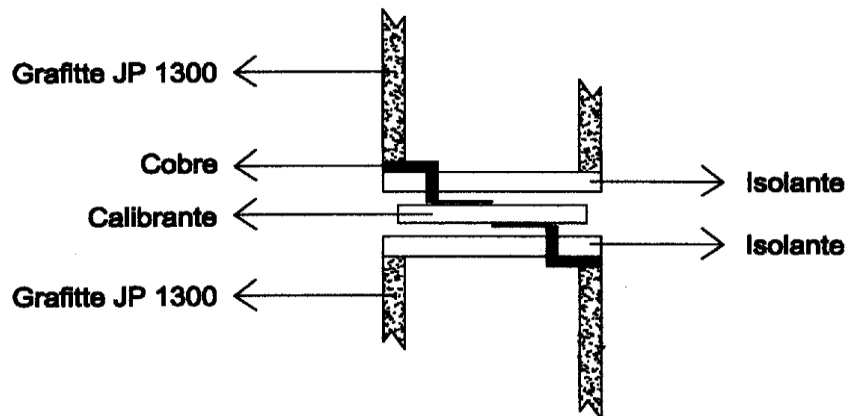


Fig. 4.13 – Esquema da montagem de um calibrante

A partir de um gráfico de tensão por força fica visível o momento em que o calibrante sofre uma transição de fase, mudando sua resistividade e, conseqüentemente, a tensão sofrerá uma grande variação (figura 4.14). Dessa forma em experimentos

posteriores, é possível controlar a pressão em que a amostra está sendo submetida através do controle da força na prensa.

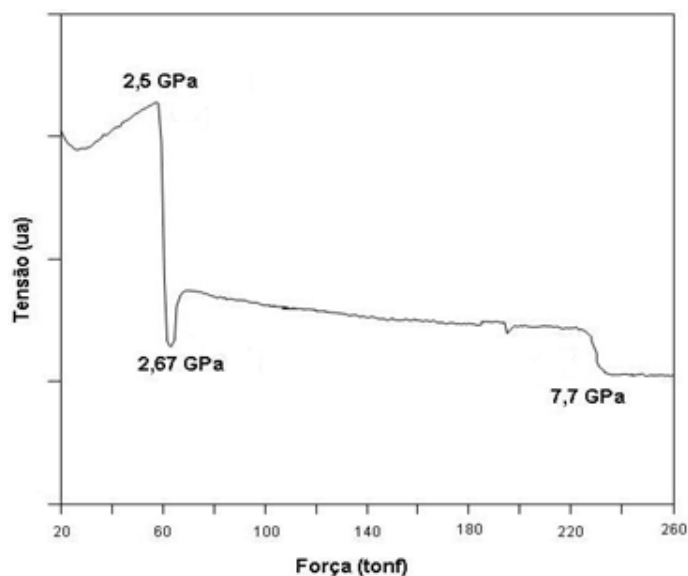


Fig. 4.14– Gráfico de tensão versus força, utilizando bismuto como calibrante.

4.5.2.3 Aquecimento da amostra e calibração de temperatura

Para aumentar a temperatura se faz passar pelo cilindro de grafite uma corrente extremamente alta, gerando, por efeito Joule, calor e temperaturas no sistema de até 2000°C. Para minimizar o aumento da temperatura nos pistões das prensas, assim como nas câmaras, usa-se um sistema de refrigeração com água gelada durante o processamento.

A calibração de temperatura é necessária para estabelecer uma relação entre a potência aplicada e a temperatura gerada na amostra. Para isso, atravessa-se a gaxeta e a célula de reação com um tubo de alumina que serve como isolante para que em seu interior passe um termopar constituído de um fio de platina e um de platina com 13% ródio, soltados no centro, de onde será medida a temperatura(figura 4.15).

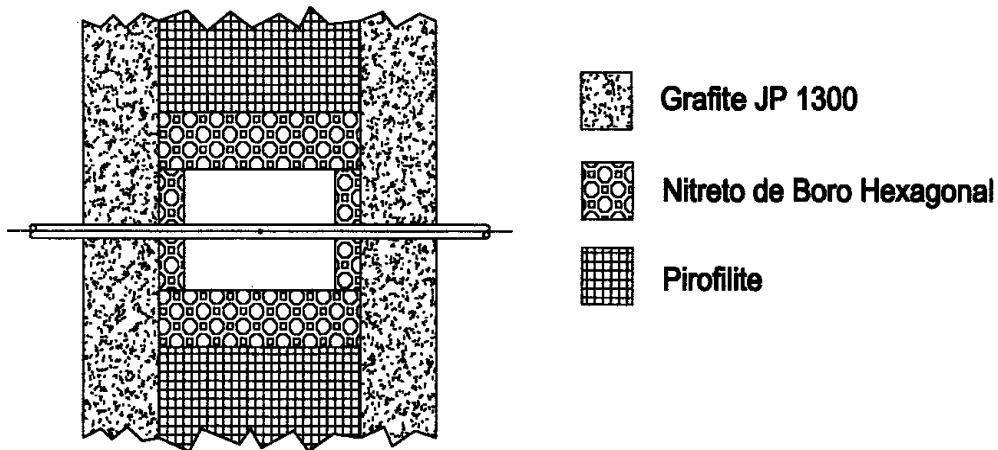


Fig. 4.15 – Esquema de um termopar em uma célula de reação.

Como a pressão afeta a estrutura geométrica e elétrica de toda configuração, é importante que a calibração de temperatura seja realizada nas condições de pressão do processamento.

O termopar, com o aumento da temperatura, gera uma diferença de potencial entre suas extremidades, essa diferença de potencial indica a temperatura no ponto onde o termopar está soldado, uma relação já conhecida e tabelada [79].

Fazendo então a leitura da potência aplicada com a tensão gerada pelo termopar, pode-se gerar um gráfico relacionando a potência aplicada com a temperatura gerada na amostra, como mostra a figura 4.16.

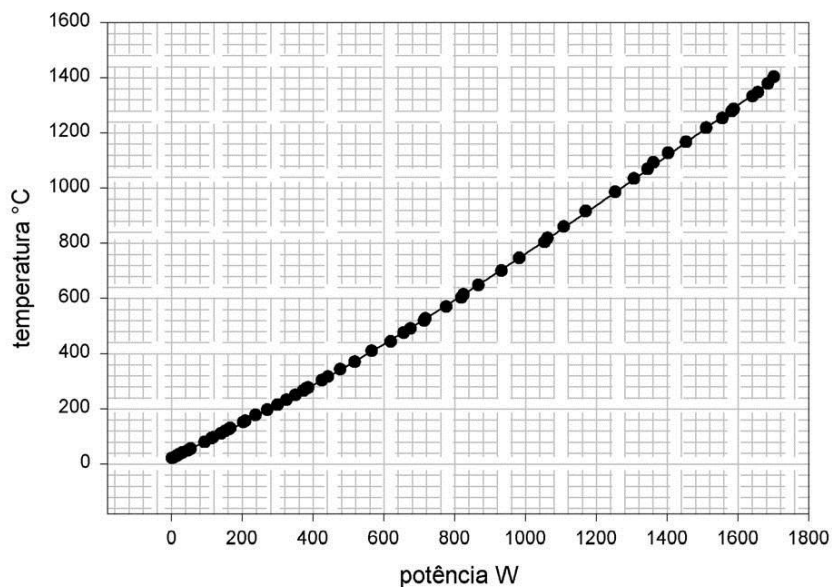


Fig. 4.16 – Curva de calibração de temperatura.

Tendo feito as calibrações de pressão e de temperatura, os processamentos podem, a partir disso, serem realizados acompanhando apenas a força e a potência aplicada para gerar as condições desejadas, simplificando enormemente a montagem experimental e o controle do processamento.

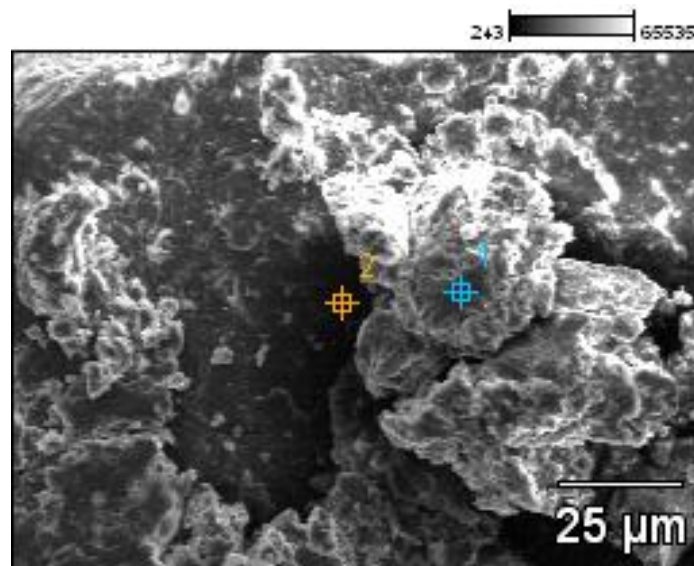
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta sessão serão mostrados e discutidos os resultados obtidos pelas diferentes técnicas descritas no capítulo anterior, desde a caracterização do material de partida, que será chamado de esmectita natural, eventualmente de Ca-esmectita para enfatizar que a amostra de partida é uma esmectita cálcica; logo após o processo de troca catiônica por lantânio, onde a amostra será chamada de La-esmectita; após processamentos em alta pressão e alta temperatura, La-esmectita em APAT; e por fim, após a última troca catiônica por cálcio na estrutura da La-esmectita processada em APAT.

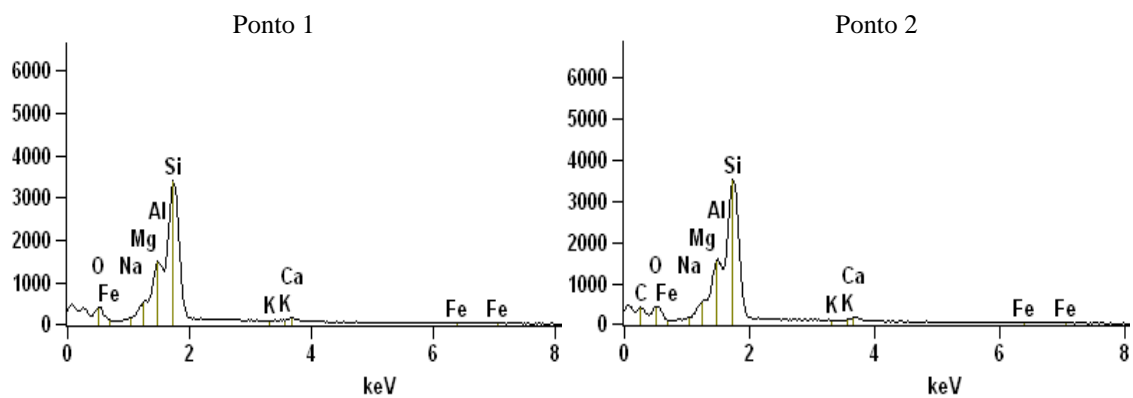
5.1. Caracterizações do material de partida

5.1.1 MEV

A Figura 5.1(a) mostra uma imagem em elétron retroespalhado da esmectita natural, com magnificação de 950 e voltagem de aceleração de 10kV. Em 4.2(b) mostra o espectro de EDS dos pontos específicos da figura 5.1(b), recalculado para 100%. A tabela 5.1 mostra os valores obtidos para a composição da amostra de acordo com o EDS.



(a)



(b)

Fig 5.1. (a) Imagem da esmectita natural obtida por eletrons retroespalhados. (b) espectro de raios X dos dois diferentes pontos.

Tab5.1. Análise composicional em porcentagem da esmectita natural em relação a Fig. 5.1, recalculado para 100%.

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Ponto 1	0,77	5,46	22,84	66,3	0,00	3,10	1,52
Ponto 2	0,50	5,89	23,10	65,95	1,06	2,88	1,40

5.1.2 Difração de raios X

O difratograma a seguir mostra a esmectita natural utilizada neste trabalho na forma normal (preto) glicolada (azul) e colapsada (vermelho). A distância correspondente ao pico 001 da esmectita natural é de 15,21Å, que é o esperado para a esmectita cálcica com duas camadas de água na interlamela. Após glicolada, essa distância passou a ser de 16,83Å e a 300°C a estrutura perdeu suas camadas de água e colapsou em 9,47Å.

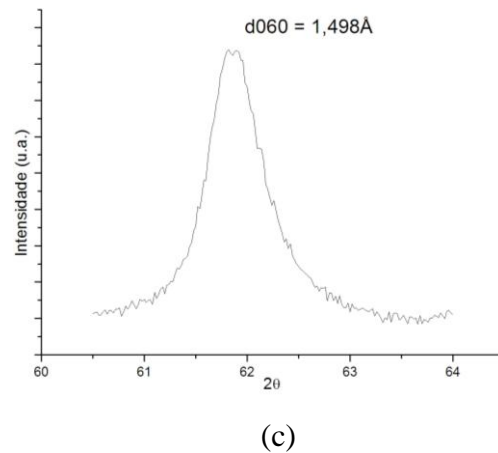
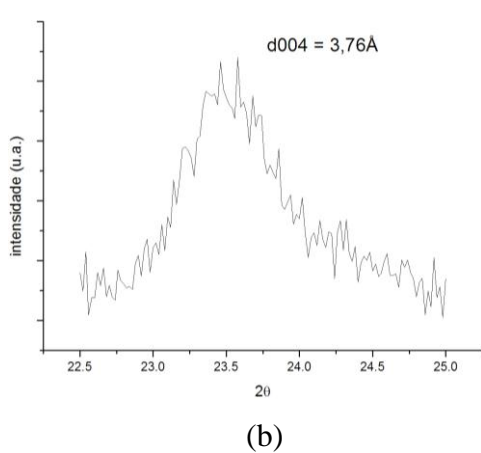
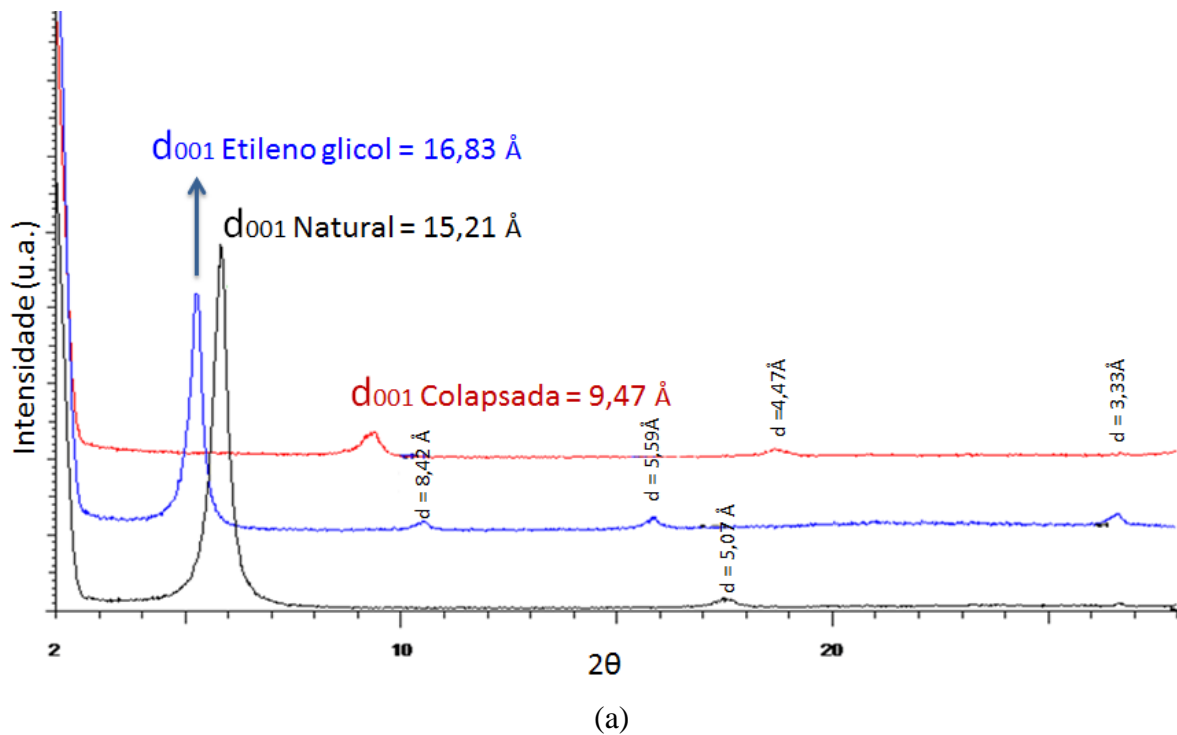


Fig. 5.2 (a) Difratograma da esmectita natural, glicolada e colapsada (b) detalhe do pico 004, (c) detalhe do parâmetro-b da esmectita natural.

A figura 5.2(b) mostra em detalhe o pico correspondente ao plano 004, a uma distância de $3,76\text{\AA}$, essa distância será importante na discussão das imagens do MET. A figura 5.2(c) mostra o pico 060 em uma distância de $1,498\text{\AA}$, o que mostra que a esmectita estudada é dioctaédrica.

Esses resultados, além das posições dos outros picos do difratograma, confirmam que a estrutura é uma montmorilonita (esmectita dioctaédrica) cálcica.

5.1.3 FTIR

A fig. 5.3 mostra o espectrograma da esmectita natural, medida pelo método DRIFT usando um espectrômetro FTIR Bomem, modelo MB100, equipado com um detector DTGS em uma faixa de 400 a 4000cm^{-1} , adquiridos com 64 varreduras e resolução de 4cm^{-1} .

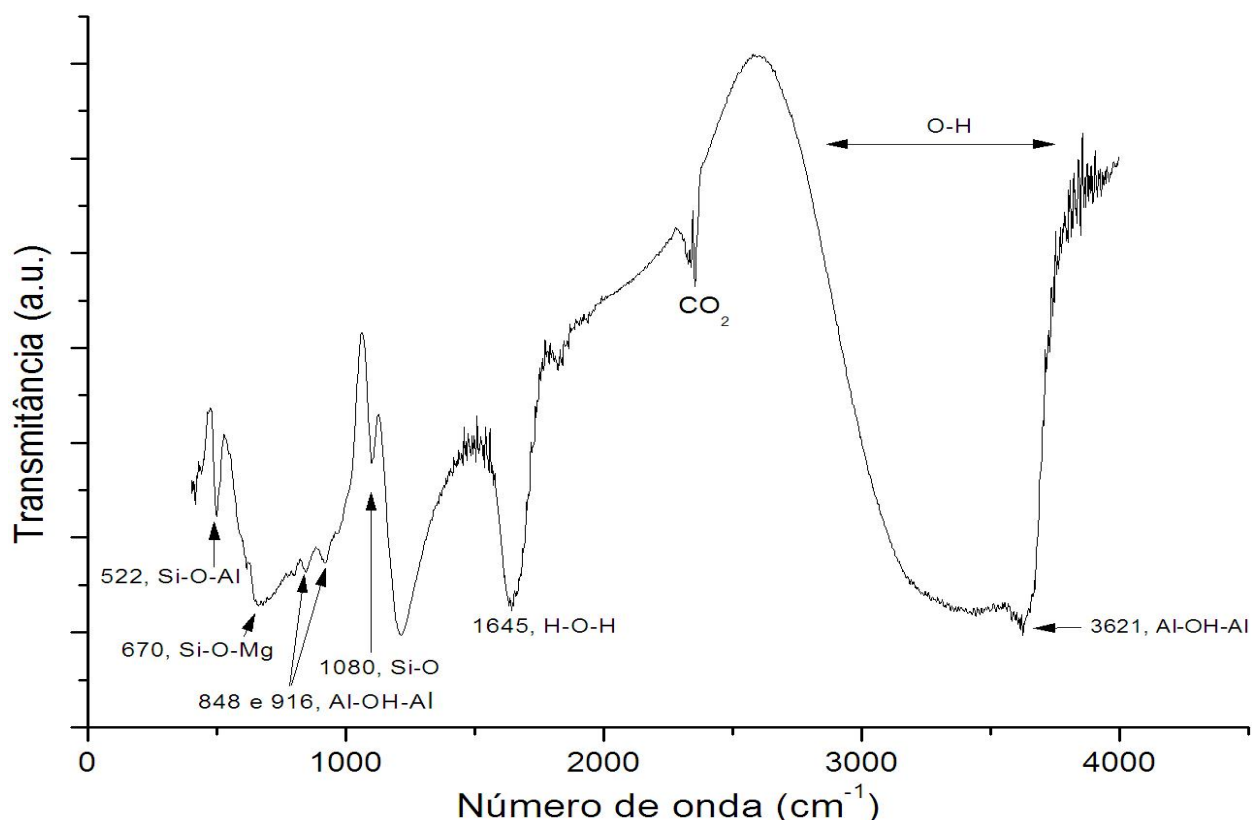


Fig. 5.3 – Espectro de infravermelho da esmectita natural por DRIFT.

Pelo espectro adquirido, podemos identificar alguns picos como em 1645 cm^{-1} , que é devido à molécula de água, e a banda entre 3000 e 3600 cm^{-1} correspondente ao grupo da hidroxila, presente tanto no octaedro, como na água de hidratação [14, 80]. O pico em 1080 cm^{-1} corresponde à ligação Si-O apical [81]; e os picos 848 e 916 cm^{-1} , à ligação Al-OH-Al [82, 83], característicos de uma esmectita dioctaédrica com alto teor de alumínio. O pico em 670 cm^{-1} corresponde à ligação Si-O-Mg [84].

A banda na região em torno de 2350 cm^{-1} é devido ao dióxido de carbono absorvido na superfície da amostra.

5.1.4 MET

A figura 5.4(a) mostra uma imagem em alta resolução de uma esmectita natural, obtida por um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 2010, com voltagem de 200 kV e magnificação de 400.000 vezes. A figura 5.4(b) é a transformada de Fourier da imagem, que trás a informação da distância dos planos observados na figura 5.4(a). O equipamento foi calibrado com uma rede cristalina de silício.

Nota-se um efeito ondulatório dos planos que é justamente característico da esmectita (fig.5.4a). Pela transformada de Fourier, a distância referente a esses planos corresponde a $3,75\text{ \AA}$ (fig. 5.4b). Pela difração de raios X (fig. 5.2) observa-se um pico a uma distância de $3,76\text{ \AA}$ correspondente ao plano 004. Ou seja, os planos observados na imagem do MET (fig. 5.4a) são compreendidos como os planos de tetraedros e octaedros da estrutura, além do cátion interlamelar.

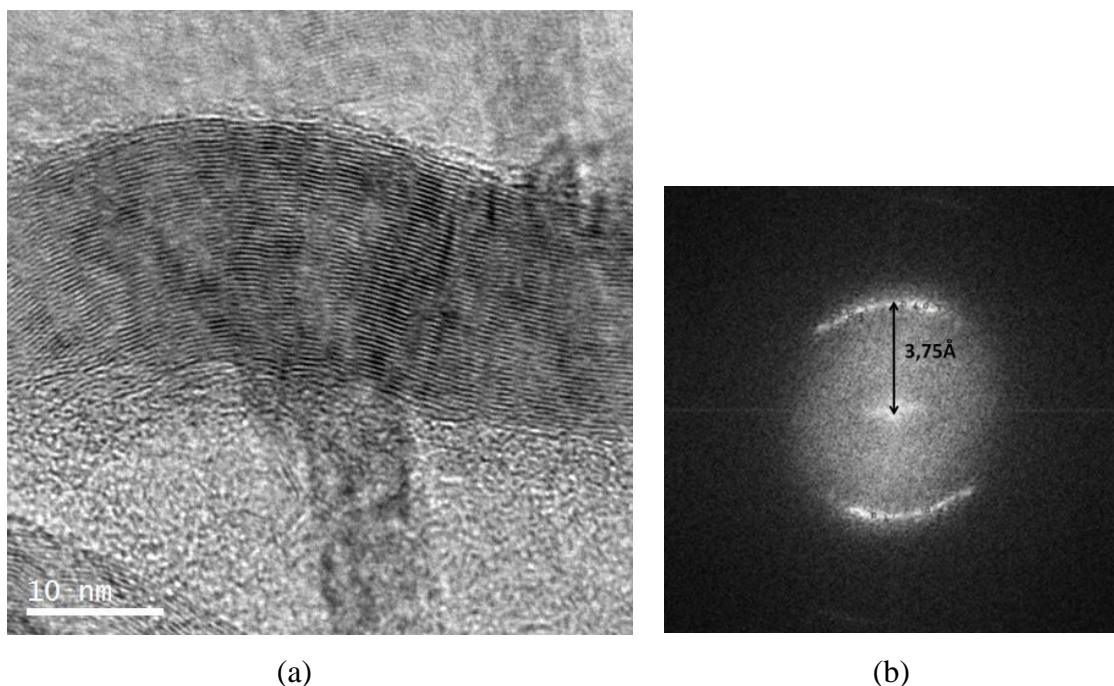
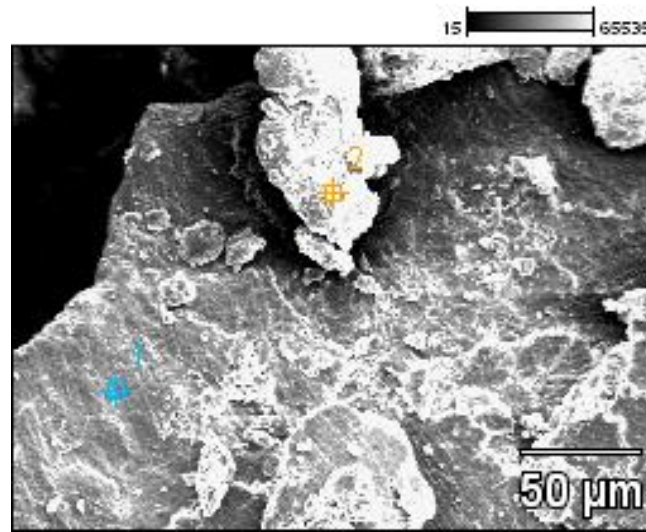


Fig. 5.4- (a) imagem em alta resolução por MET da esmectita natural. (b) Transformada de Fourier da imagem.

5.2 Troca catiônica

Na sessão anterior foi demonstrado que a esmectita de partida possui cálcio como cátion da interlamela e na sessão 4.4 foram descritos os processos para a obtenção da troca catiônica. Para tal, foram realizados três processos de trocas consecutivos, sendo que no segundo e no terceiro processo foi usada a mesma solução de LaCl_3 do primeiro processo. Por conta disso, os intervalos de tempo em que a solução ficou em contato com a esmectita passou de 24h da primeira troca para 72 horas nas segunda e terceira trocas. Ao longo dos três processos de troca, o pH da solução foi mantido em 5, para assegurar a troca [44, 51, 52]. Imagens de elétrons retroespalhados da esmectita após cada processo de troca, obtidas nas condições de voltagem de aceleração de 10kV e com magnificação variando em cada caso, são mostradas a seguir (fig. 5.5a, 5.6a e 5.7a). Também são mostrados os pontos e os espectros correspondentes da medida de EDS (fig. 5.5b, 5.6b e 5.7b). Após, têm-se as tabelas com as composições atômicas desses pontos, por porcentagem de peso (tab. 5.2, 5.3 e 5.4), calculado para um total de 100%.

- 1ª troca catiônica:



(a)

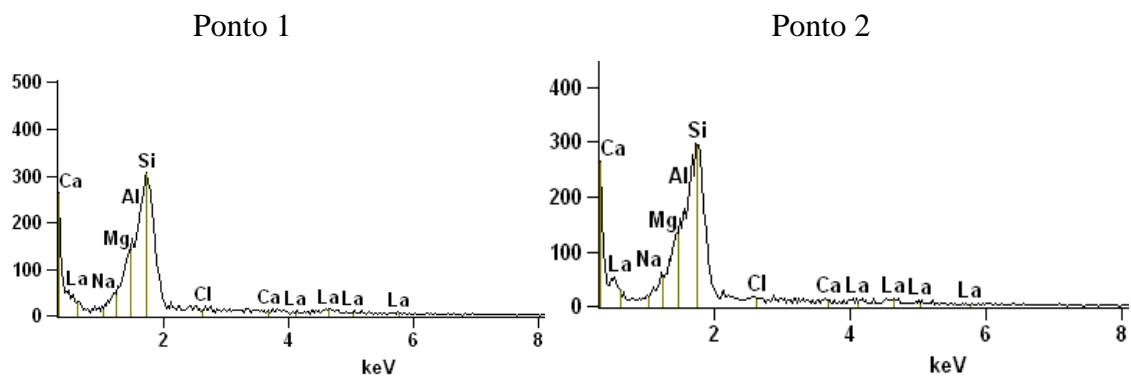
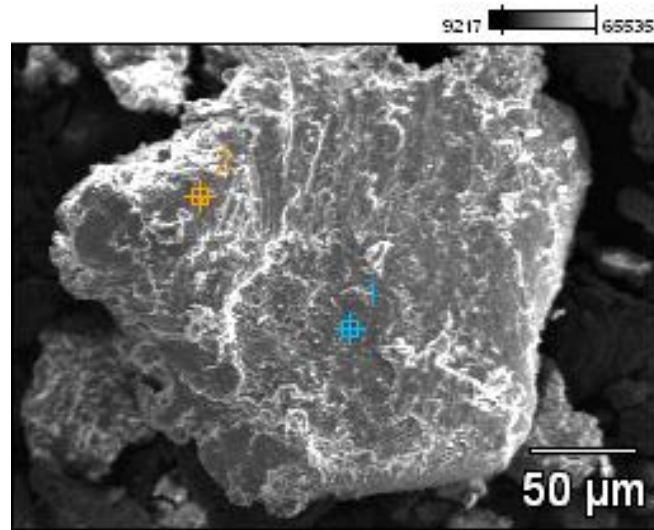


Fig. 5.5 – (a) Imagem da esmectita após primeiro processo de troca de cátions por La^{+3} por elétrons retroespalhados. Magnificação de 500x e voltagem de 10kV. (b) espectro dos dois diferentes pontos.

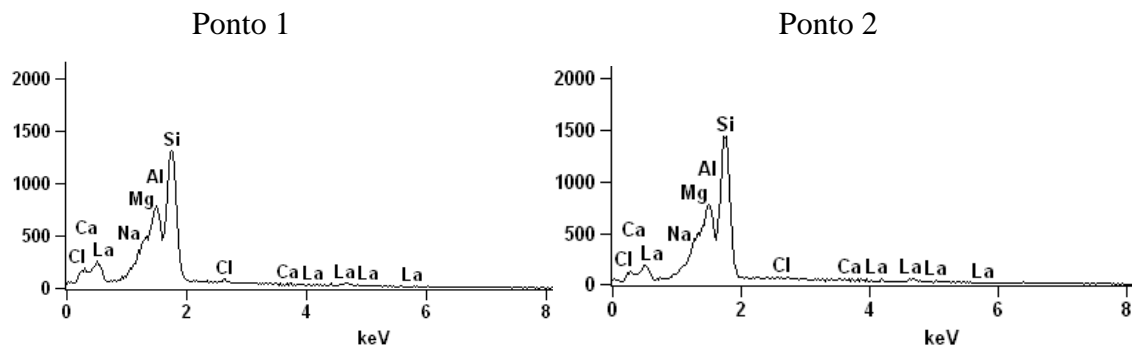
Tabela 5.2 – Análise composicional por porcentagem de massa referente aos pontos mostrados na fig. 5.5

	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	Cl	CaO_2	La_2O_3
Ponto 1	0.96	4.15	20.07	63.00	0.00	0.00	11.82
Ponto 2	1.03	3.90	23.37	59.97	1.09	1.17	9.48

- 2ª troca catiônica:



(a)



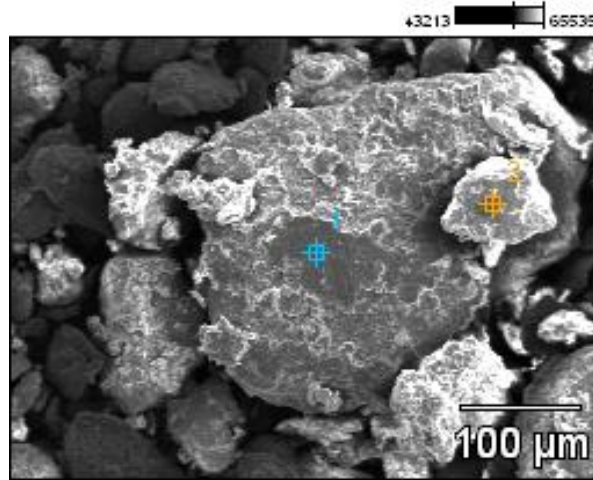
(b)

Fig. 5.6 – (a) Imagem da esmectita após segundo processo de troca de cátions por La^{+3} por elétron retroespalhados. Magnificação de 430 e voltagem de 10kV. (b) espectro dos dois diferentes pontos.

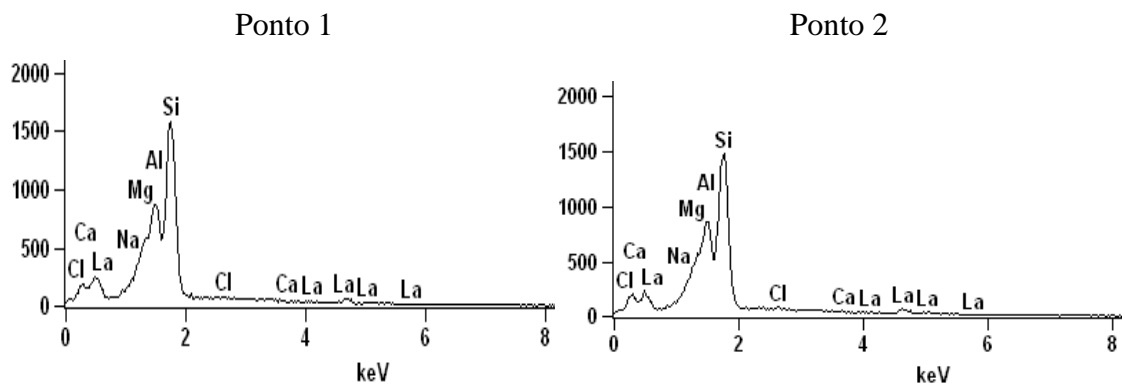
Tabela 5.3 – Análise composicional por porcentagem de massa referente aos pontos mostrados na fig. 5.6

	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	Cl	CaO	La_2O_3
Ponto 1	1,58	10,36	23,81	50,21	1,91	0,23	11,90
Ponto 2	0,81	9,32	23,24	50,51	0,43	0,10	15,60

- 3ª troca catiônica:



(a)



(b)

Fig. 5.7 – (a) Imagem da esmectita após terceiro processo de troca de cátions por La^{+3} por elétron retroespalhados. Magnificação de 270 e voltagem de 10kV. (b) espectro dos dois diferentes pontos.

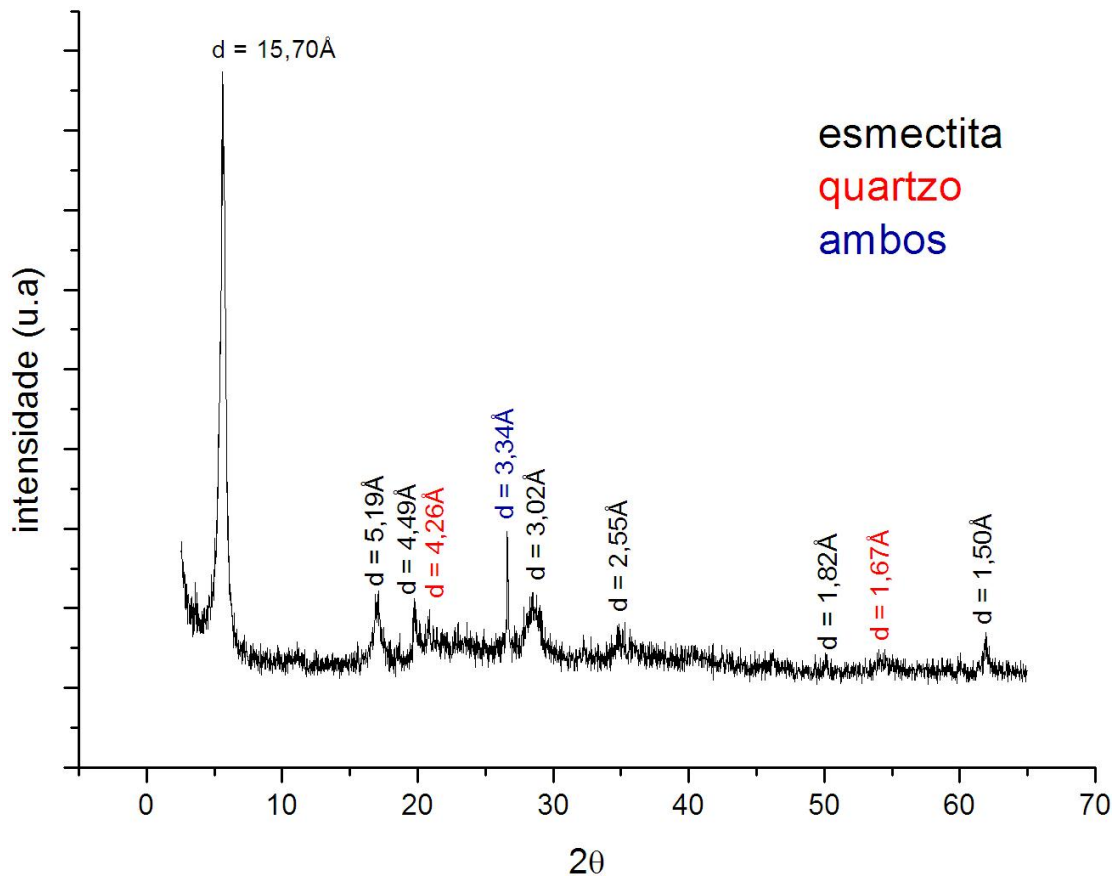
Tabela 5.4 – Análise composicional por porcentagem de massa referente aos pontos mostrados na fig. 5.7

	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	Cl	CaO	La_2O_3
Ponto 1	1,65	10,69	23,74	48,89	0,86	0,00	14,17
Ponto 2	0,98	9,80	22,72	48,61	0,79	0,00	17,10

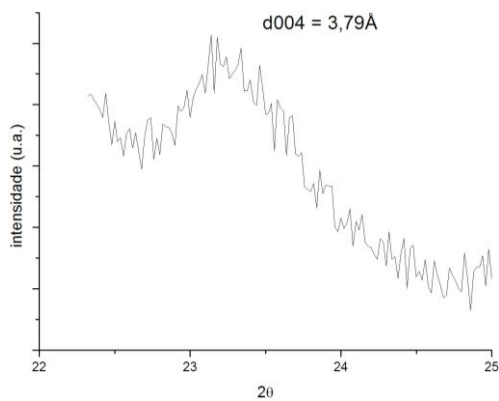
Pelas análises composicionais das amostras após os processos de troca de cátions, é possível observar que houve uma diminuição significativa na presença de cálcio na estrutura das esmectitas, em todos os processos. Por outro lado, uma grande quantidade de lantânio foi observada, além de uma baixa quantidade de cloreto, em todos os pontos analisados. Os outros elementos permaneceram semelhantes à original.

Com esses dados é possível afirmar que o cátion presente na esmectita de partida foi completamente removido. Outro cátion presente que poderia ter tomado seu lugar na interlamela é o lantânio. Como o resto da composição permanece semelhante e o as os pontos onde o lantânio aparece não é acompanhado de um aumento de cloro, pode-se sugerir que o lantânio não se encontra mais na forma de cloreto e que o cálcio da esmectida inicial foi substituído por lantânio.

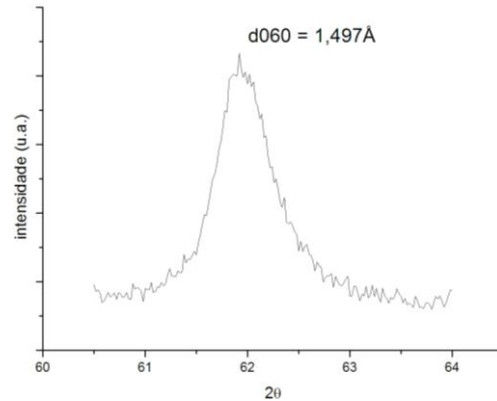
Para avaliar o arranjo cristalino dessa estrutura da esmectita dopada com La, La-esmectita, foi realizada uma difração de raios X. A faixa angular 2θ abrangida foi entre 3° e 72° , com um passo de $0,02^\circ$ e um tempo de aquisição de 1s/passos. Entre as faixas de $22 - 26^\circ$ e de $58 - 64^\circ$, foi usado um passo de $0,02^\circ$ com um tempo de 4s/passos. A razão de detalhar a região de $22-26^\circ$ é para verificar o pico 004, e a região entre $58-64^\circ$, para verificar o parâmetro-b. A figura 5.8(a) mostra o difratograma da La-esmectita, enquanto que a figura 5.4(b) mostra em detalhe a posição do pico 004 e na figura 5.4(c) o parâmetro-b.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5.8 – Difratoograma da La-esmectita. (a) difratograma de 3-65°, (b) detalhe do pico 004, (c) detalhe do parâmetro-b.

As posições dos picos indicam que a estrutura permanece tipo-esmectita, além da presença de quartzo. O parâmetro-b, com distância de 1,497Å indica que a estrutura permanece dioctaédrica. O pico referente ao plano 004 mostra uma distância planar de 3,79Å, esse resultado será importante da discussão do MET. A posição do pico 001 é

mostrada com maior detalhe na figura a seguir (fig. 5.9), comparada com o difratograma da esmectita natural neste mesmo intervalo.

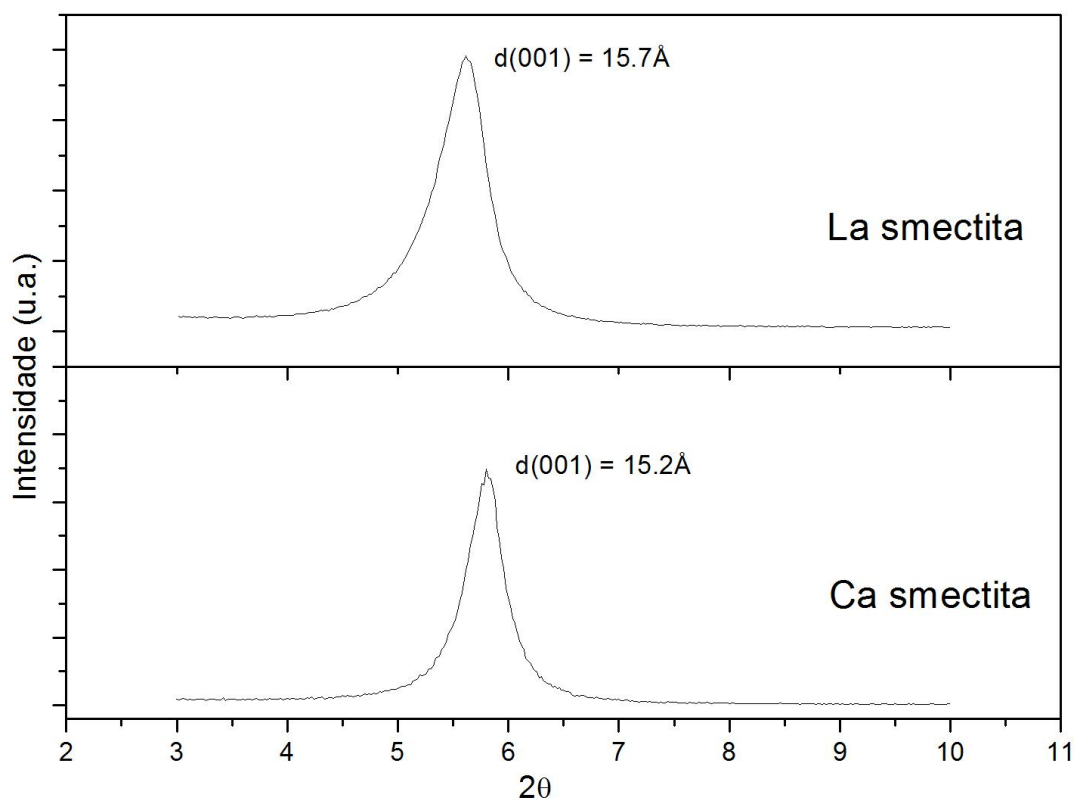


Fig. 5.9 – Difratograma mostrando em detalhe o pico 001 da esmectita calcida e da esmectita dopada com lantânio.

Observa-se que o pico 001 da La-esmectita é deslocado levemente para ângulos menores, que significa um aumento na distância. A esmectita cálcica tem sua distância basal de $15,2\text{\AA}$, enquanto a com lantânio passou para $15,7\text{\AA}$.

Isso é um forte indicativo da presença do lantânio na interlamela. O raio iônico do Ca(II) é de $1,0\text{\AA}$ e do La(III) é de $1,3\text{\AA}$. Como foi discutido anteriormente, foi usada uma esmectita cálcica de partida, com duas camadas de água em sua interlamela. A diferença da distância encontrada pela difração de raios X para a amostra após o processo de troca pode ser explicado pela diferença de raio iônico do Ca(II) e do La(III), além de manter as duas camadas de água. Desta forma, a diferença encontrada na distância basal é devido à diferença dos raios iônicos dos cátions.

Uma análise de FTIR também foi obtida nas duas amostras a fim de comparar seus modos vibracionais. A figura 5.10 mostra a comparação dos dois espectrômetros.

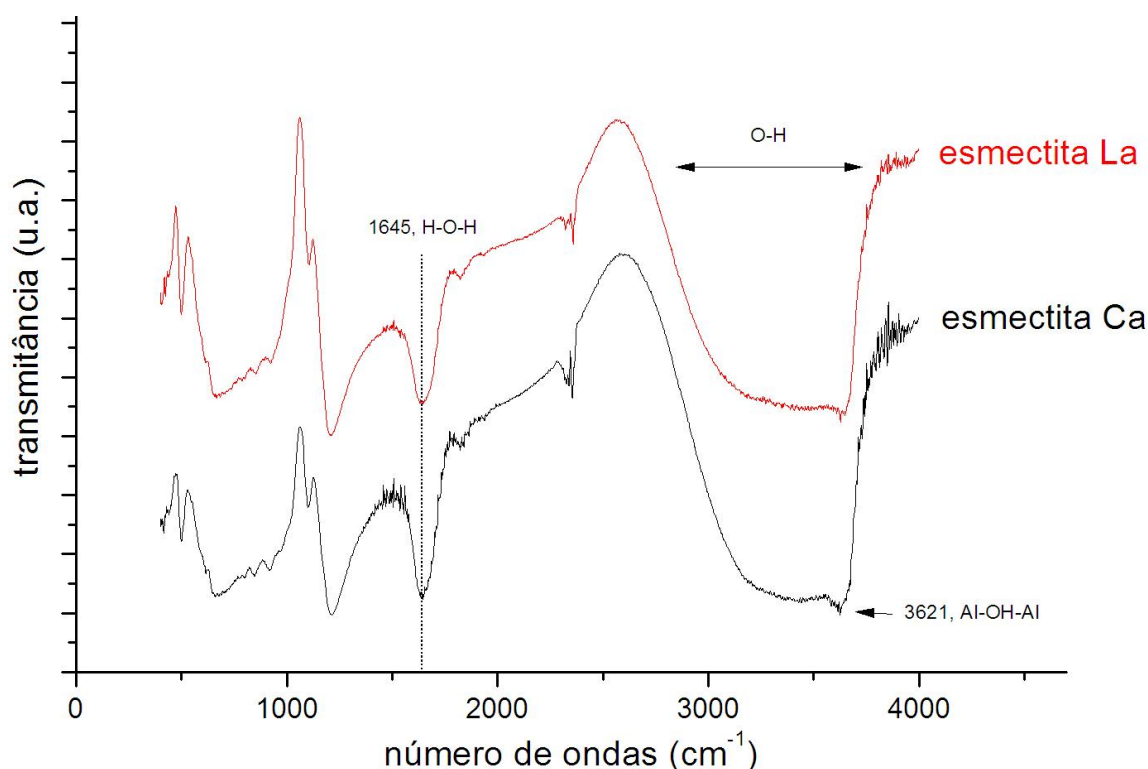
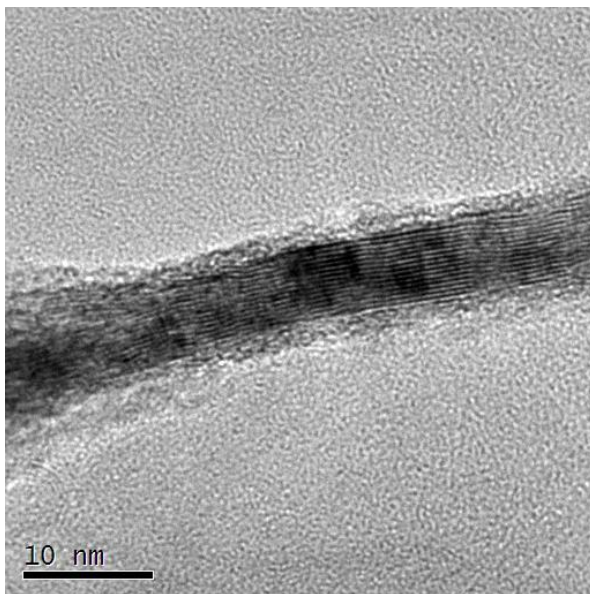


Fig 5.10 – espectro de infravermelho para esmectita cálcica (preto) e esmectita dopada com lantânio (vermelho).

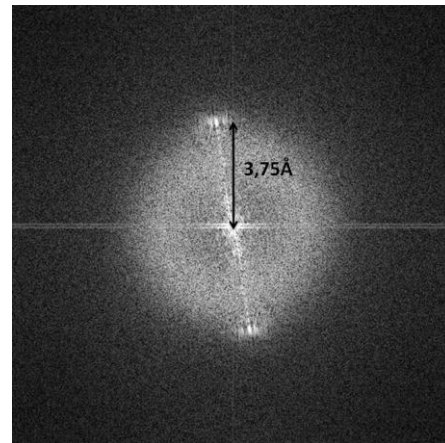
Os dois espectros mostram que os modos vibracionais da La-esmectita permanecem bastante semelhantes à esmectita cálcica, indicando que a estrutura mantém-se idêntica. Um alargamento quase imperceptível na banda correspondente à hidroxila e o pico da água é observado, e isso pode ser explicado pela presença do lantânio na interlamela que, por ser um átomo maior, pode acabar pressionando mais as moléculas de água gerando uma variação maior de suas frequências, indicadas tanto pelo pico 1645 cm^{-1} como pela banda da hidroxila.

Imagens em alta resolução da La-esmectita também foram obtidas no MET, a fim de comparar com a esmectita natural. As imagens em 5.11(a) e 5.11(c) foram obtidas com uma magnificação de $4.10^5 \times$ e voltagem de 200kV. As imagens foram obtidas em campo claro, ou seja, as regiões mais escuras da imagem são devido a átomos com maior número atômico. Portanto na fig.5.11(a) as regiões mais escuras poderiam ser explicadas pela presença do lantânio. Na fig. 5.11(c) fica mais difícil tirar as mesmas conclusões, pois nota-se uma sobreposição da estrutura, gerando também

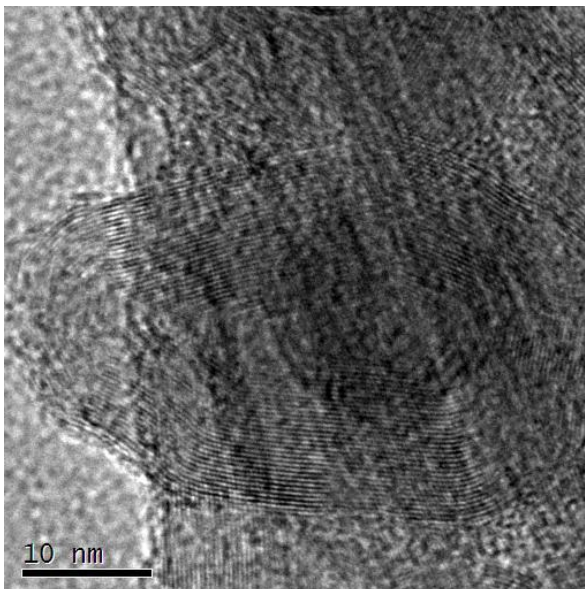
regiões mais escuras. Porém, nesta figura é possível observar o efeito ondulatório na estrutura que é característico da esmectita. Para ambas as imagens foram realizadas uma transformada de Fourier, a fim de calcular as distâncias planares observadas nas imagens. Para ambos os casos, a região mais clara na transformada mostra uma repetição periódica ocorrendo a intervalos em torno de $3,75\text{\AA}$.



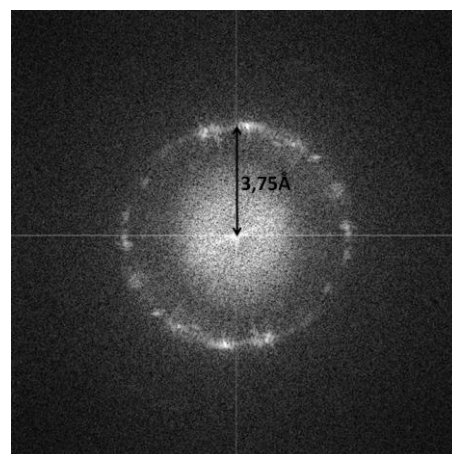
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 5.11 (a) e (b) imagens utilizando um microscópio de transmissão em alta resolução, com planos paralelos a uma distância média de $3,75\text{\AA}$, como é calculado através da transformada de Fourier, mostrado em (b) e (d).

As transformadas de Fourier são calculadas a partir da imagem obtida. Na fig. 5.11 a transformada (b) corresponde à imagem (a) e a transformada (d) à (c). Pela transformada (b) nota-se um ponto mais claro e sua inversa, indicando que na imagem (a) se nota apenas uma orientação única de planos paralelos. Na transformada (d), existem vários pontos e suas inversas, o que condiz com a imagem onde se percebe que a família de planos tem direções distintas. Porém, todos os pontos claros das transformadas em (b) como em (d) mostram os pontos a uma mesma distância. Essa distância é explicada no PDF (*powder diffraction file*) 000-13-0135 da montmorilonita cálcica (apêndice A), como sendo a família de planos 004. Essa distância correspondente ao plano 004 também é observada no difratograma da fig. 5.8. Portanto, esses planos são entendidos como sendo os planos dos cátions da estrutura do octaedro, tetraedro e da interlamela.

5.3 Altas pressões a temperatura ambiente

Para verificar a estabilidade da La-esmectita sob alta pressão foi feito um experimento utilizando a DAC, descrita na sessão 4.5.1, com pressão máxima de 12GPa e a temperatura ambiente.

Algumas medidas de FTIR *in-situ* por DRIFT foram obtidas enquanto a pressão era aplicada. A figura 5.12 mostra os espectros entre 400 a 4000 cm^{-1} , com as respectivas pressões, e com um intervalo entre 1900 e 2250 cm^{-1} onde aparecem os picos correspondentes aos diamantes. Para esclarecer a ordem de processamento, a legenda possui uma seta que indica se a pressão estava sendo aplicada ou reduzida: seta para cima indicando que a pressão está sendo aplicada e para baixo quando a pressão está sendo aliviada. Após atingir o máximo de 12GPa foram feitas mais algumas medidas para verificar o comportamento da amostra enquanto a pressão era diminuída. Ao atingir a pressão de 8.8GPa, na descida, foi mantido esta condição por 14 horas para dar cinética química suficiente.

Nota-se que os espectros permanecem bastante similares em todos os casos, o que mostra que a estrutura não tem uma mudança significativa com apenas o aumento da pressão.

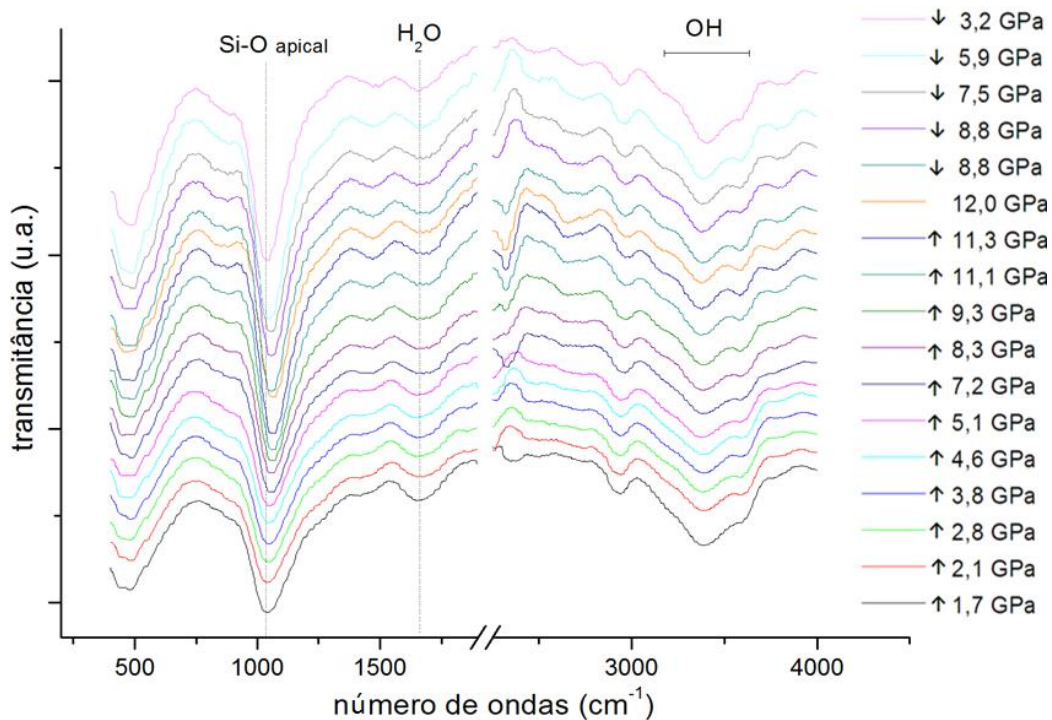


Fig. 5.12 – Espectrograma de FTIR por DRIFT da amostra processada na DAC, em diferentes pressões. As setas indicam se a pressão estava sendo aplicada (para cima) ou aliviada (para baixo).

A mudança mais visível ocorre no pico correspondente ao Si-O apical em torno de 1050cm^{-1} [81] (fig. 5.13).

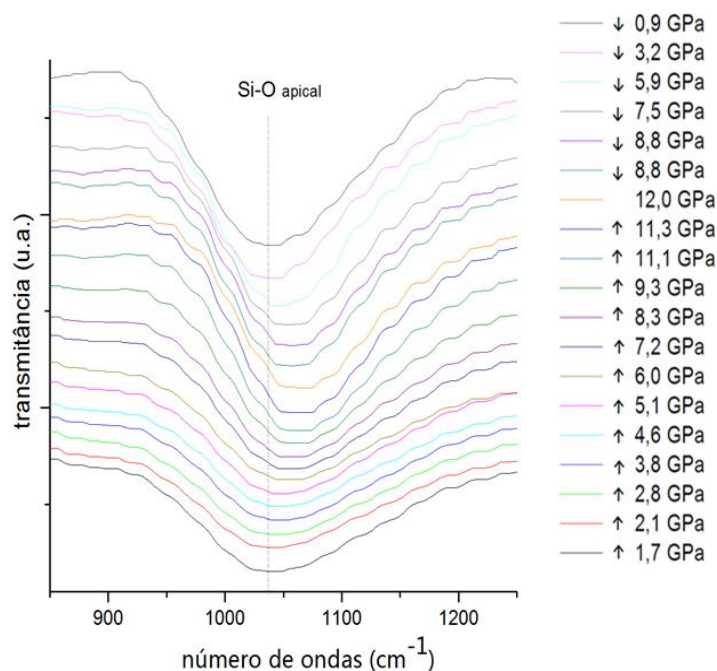


Fig5.13. Em detalhe o espectrograma da fig. 5.12, mostrando o deslocamento do pico correspondente ao Si-O de acordo com a pressão.

Percebe-se que à medida que a pressão aumenta, o pico se desloca para maiores frequências. Isso é um indicativo de que a pressão está comprimindo a ligação do silício do tetraedro com o oxigênio apical, que está sendo compartilhado pelo octaedro. O aumento da pressão faz com que as lamelas da estrutura tenham suas dimensões diminuídas. Nestas condições é esperado que a água esteja na forma de gelo [82, 83]. Desta forma, a ligação Si-O é deformada de forma elástica, diminuindo o espaçamento desta ligação, fazendo com que aumente a frequência de ligação entre esses dois átomos no tetraedro.

Porém, esse processo é reversível, tendo em vista que o pico retorna para a posição inicial com o alívio da pressão.

5.4 Alta pressão e alta temperatura

Após a realização da troca catiônica da esmectita por lantânio e sua caracterização, foi verificada a estabilidade dessa estrutura sob altas pressões e também sob altas temperaturas.

Para isso, foram realizados experimentos a uma pressão de 2,5 GPa e temperaturas de 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 650°C, 700°C. Com base em estudos anteriores [64], um experimento foi realizado a 7.7 GPa e em temperatura de 900°C. Experimentos anteriores indicam que na condição de 7.7 GPa e 1000°C, a esmectita cálcica estabiliza na estrutura da granada, com uma parte da estrutura fundida. Este mineral tem alto coeficiente de partição para os elementos terras raras lantanídeos, é um mineral refratário e resistente ao intemperismo. Este experimento foi realizado para verificar se este mineral é estável nessas condições e se o La seria incorporado a granada, preferencialmente. A temperatura foi mantida em 900°C, portanto mais baixa que o experimento de Alabarse, 2010, para que a estrutura não fundisse. A figura 5.8 mostra os difratogramas das amostras após processadas.

As análises foram obtidas entre 3°-65° com um passo de 0,05° e um tempo de aquisição de 2s/passos. Na região entre 58°-64° foram analisados a um passo de 0,02° e 4s/passos para verificação do parâmetro-b.

Experimentos realizados a uma temperatura de 200°C e pressão de 2,5 GPa mostram que a estrutura da La-esmectita é estável nessa condição (fig. 5.12), mantendo

as mesmas posições dos picos da esmectita com lantânio de partida, com espaçamento basal de 15,7Å e, portanto, com as duas camadas de água.

O difratograma das amostras de La-esmectita processadas a uma pressão de 2,5GPa e com temperatura a partir de 300°C mostram um deslocamento do pico 001 para ângulos maiores, ou seja, uma diminuição da distância basal de 15,7Å para em torno de 10,25Å. Esse primeiro pico, e outros apresentados no difratograma (fig. 5.12) sugerem a transformação da esmectita para uma fase *tipo-muscovita*, rica em lantânio. Essa distância basal encontrada mostra que a estrutura colapsou, perdendo a água interlamelar. Com o aumento da temperatura, mantendo-se a mesma pressão, os picos passam a ter uma forma mais estreita e intensa, indicando um melhor ordenamento da estrutura. A fase do quartzo está presente na pressão de 2,5GPa em todas as temperaturas estudadas, e passa para a coesita no processamento a 7,7GPa e 900°C, o que já era o esperado. Em nenhum dos experimentos, o quartzo reage com a esmectita para formar outro mineral, o que indica que estes experimentos podem ser utilizados para determinar a estabilidade deste mineral até mesmo na ausência do quartzo. Outras fases, entretanto, ainda são encontradas devido a contaminação do hBN da célula de reação, como por exemplo a buddingtonita e uma outra fase de LaBSiO₆ (anexo E e F, respectivamente).

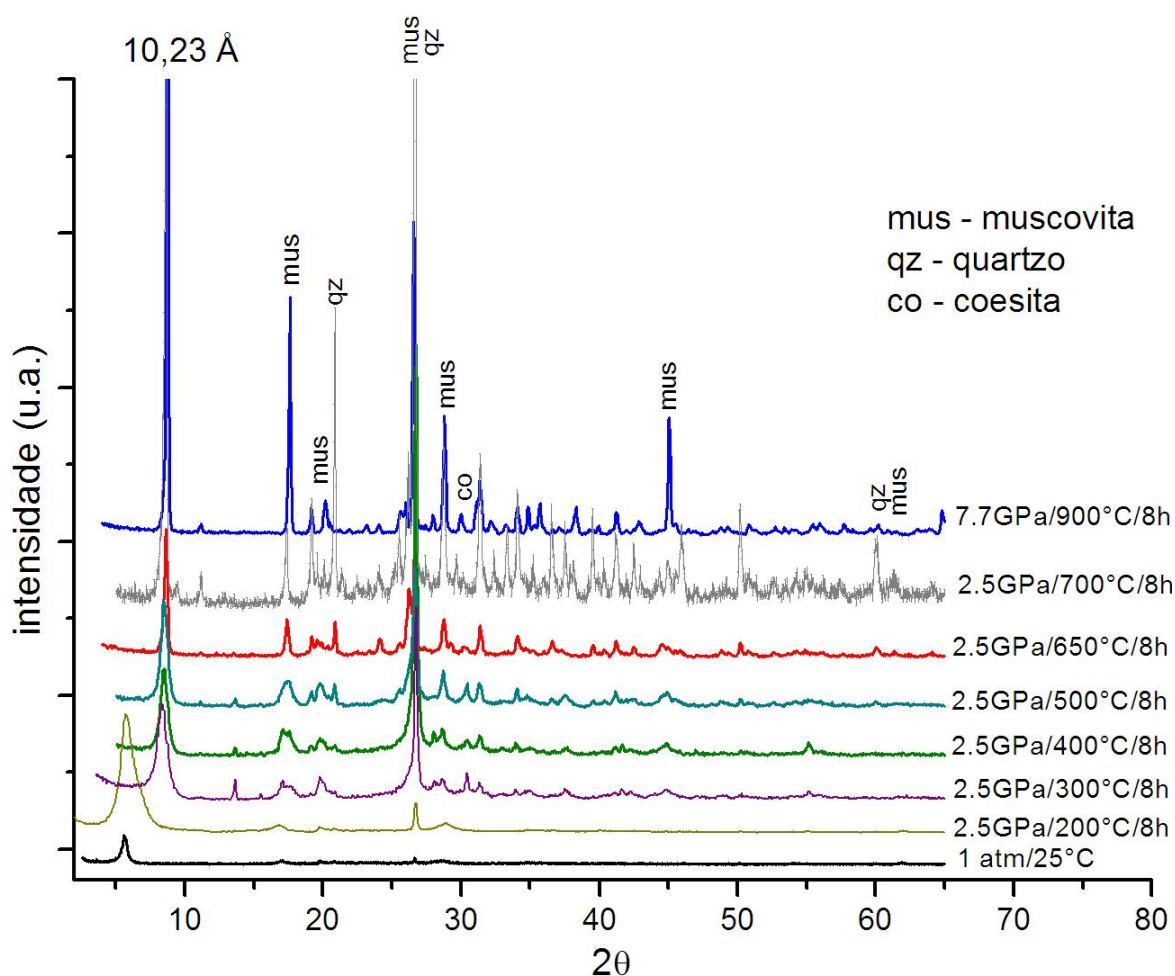


Fig 5.14 – Difratoograma da La-esmectita nas condições ambientes e após processamentos em altas pressões e altas temperaturas. Os picos das fases de muscovita (mus) quartzo (qz) e coesita (co) estão marcados. Os outros picos são devido à contaminação.

Em todos os processamentos, a estrutura da esmectita e do tipo-muscovita rica em La (La-muscovita) permaneceu dioctraédrica, de acordo com o parâmetro-b.

Para confirmar a perda da água interlamelar e comparar os modos vibracionais da estrutura após processamento, foram realizadas análises de FTIR, com a técnica ATR, em uma região de $600 \text{ a } 4000 \text{ cm}^{-1}$, utilizando um equipamento Varian 640-IR, com 32 scans e resolução 4 cm^{-1} .

A figura a seguir mostra o espectro da amostra da La-esmectita em condições ambientes de pressão e temperatura, aquecida a 800°C em pressão e depois de processada em altas pressões e altas temperaturas.

Nota-se que a 2.5 GPa e 200°C a amostra permanece bastante similar com a estrutura de partida. É importante notar que o pico correspondente a água, 1635 cm^{-1} ,

permanece visível nessa condição. Porém, nessa mesma pressão e a cima de 300°C, o pico correspondente a água desaparece, o que mostra que a água na interlamela realmente é eliminada e a estrutura se torna irreversível, já que as análises foram realizadas vários dias após os processamentos terem sido feitos. O mesmo ocorre nos processamentos a 7,7GPa e 900°C.

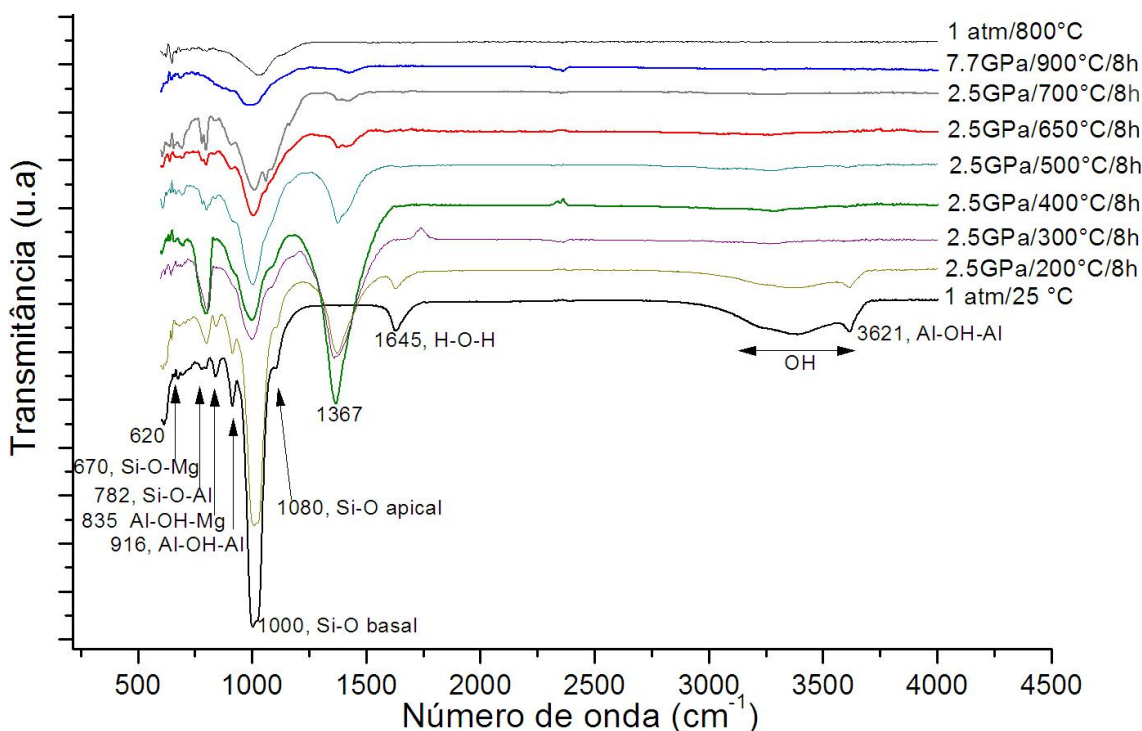


Fig. 5.15 FTIR da esmectita dopada com La e após processamentos em APAT, pelo método ATR.

A banda correspondente à hidroxila, $3000 - 3600\text{cm}^{-1}$, torna-se praticamente imperceptível em todos os experimentos a 2,5GPa e acima de 300°C, assim como a 7,7GPa e 900°C. Com a perda da água essa banda perde muito sua intensidade.

Os picos em 916cm^{-1} e 3621cm^{-1} correspondem a ligação Al-OH-Al [84], assim como o pico em 835cm^{-1} ; e são característicos de uma esmectita dioctaédrica. Outro pico característico da esmectita rica em alumina é em 620cm^{-1} , que também desaparece nas condições com maior temperatura, o que indica que a estrutura sofreu uma mudança de fase [85].

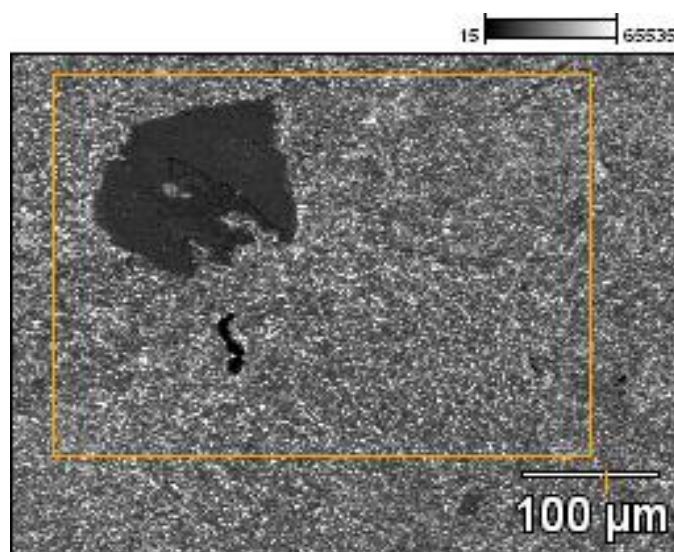
Outros picos observados são em 1000cm^{-1} , que é correspondente a ligação Si-O basal, e em 1080cm^{-1} , correspondente a ligação Si-O apical [83]. A ligação Si-O é

facilmente observada em todos os processamentos, mantendo a mesma posição. Para a ligação Si-O apical, entretanto, devido à baixa intensidade, o pico correspondente fica menos evidente em alguns processamentos. Porém, seria esperado que este pico se mantivesse, já que as folhas tetraédricas permanecem inalteradas em todas as fases do processamento. Outros picos como em 788cm^{-1} , correspondente a ligação de Fe-OH-Mg da folha octaédrica; e 670cm^{-1} , correspondente a ligação de Si-O-Mg entre o tetraedro e o octaedro [86] permanecem visíveis em todos os processamentos.

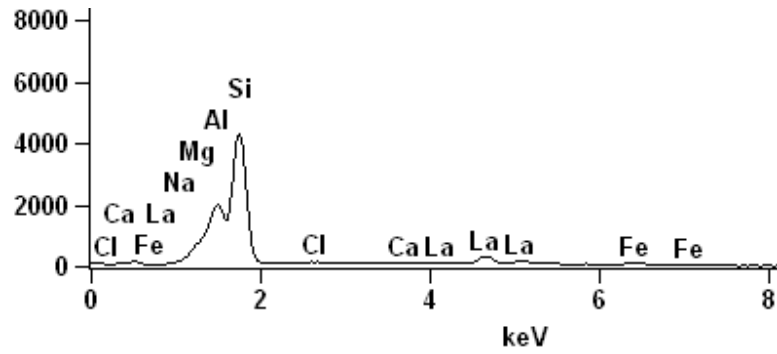
Depois dessas análises, foi repetido o processamento a 2.5GPa, 700°C durante 8 horas para que fosse obtida uma imagem desta amostra pelo microscópio eletrônico de varredura com dispersão em raios X e para que fosse feito também um mapeamento composicional. A condição submetida de pressão e temperatura foi escolhida por ter-se mostrado como boa condição para gerar uma boa cristalinidade na estrutura.

Após o processamento, a amostra foi embutida em resina e lixada com até 1200 mesh e depois polida com pasta diamantada com uma granulometria de $0,5\ \mu\text{m}$. A análise no MEV foi feita com uma voltagem de aceleração de 20,0kV e magnificação de 270.

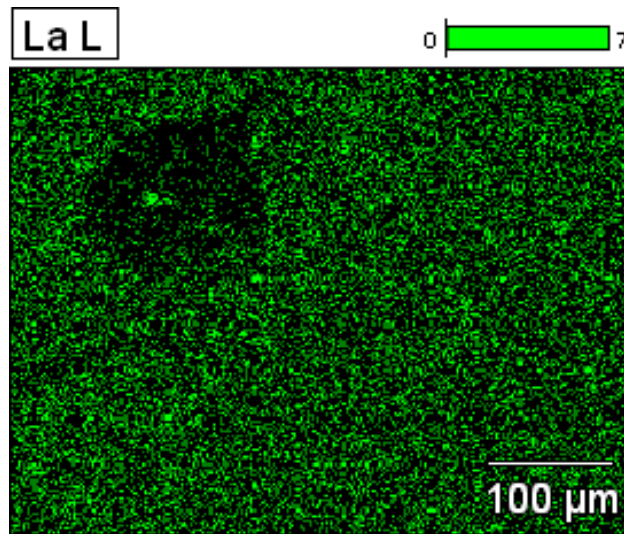
A figura 5.16(a) mostra a imagem por elétrons retroespalhados da La-esmectita processada em APAT. É possível observar uma região mais escura, provavelmente devido à contaminação durante o processamento, e outra região homogênea predominante.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5.16 – (a) imagem por elétrons retroespalhados da amostra processada a 2,5GPa/700°C (b) espectro da região mostrada na imagem (a) e (c) distribuição de lantânio na região

Tab. 5.5 – análise composicional referente à região mostrada na fig. 5.16(a), por porcentagem de massa.

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cl	CaO	Fe ₂ O ₃	La ₂ O ₃
Região	0.96	7.25	22.21	52.75	0.23	0.00	3.55	13.05

De acordo com a análise composicional mostrada na tabela 5.5, que é referente à área delimitada na fig.5.16(a), o lantânio permanece na estrutura após o processamento em alta pressão e temperatura. É possível observar ainda, pela figura 5.16(c) que a distribuição do lantânio é bem homogênea, com exceção de algumas regiões, como o caso da parte mais escura na figura 5.16(a), que mostra ser uma fase pobre em lantânio.

Além disso, foi obtida uma imagem em alta resolução por MET da La-esmectita processada nestas mesmas condições em que foram feitas as análises do MEV-EDS (7,7GPa/700°C/8h). A imagem é mostrada na figura 5.17(a), com sua transformada de Fourier em 5.17(b). A imagem foi obtida por campo claro, com uma voltagem de aceleração de 200kV, com uma magnificação de 500.000x.

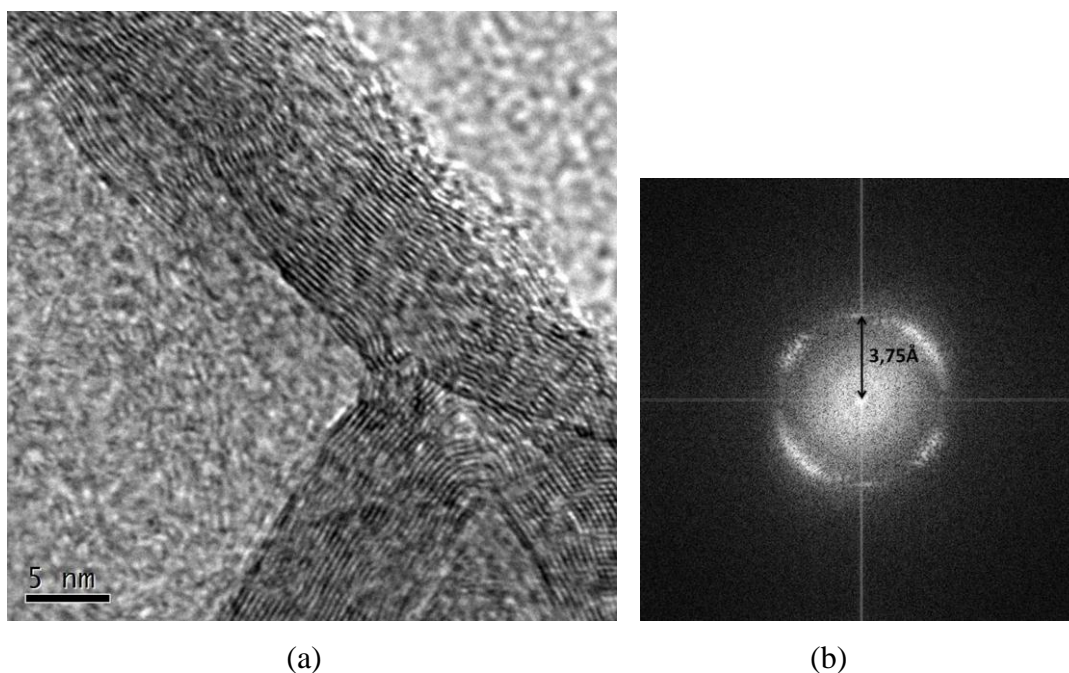


Fig. 5.17 - (a) imagem em alta resolução da La-muscovita. (b) transformada de Fourier da imagem.

Percebe-se que a estrutura continua com o efeito ondulatório (fig. 5.17a) e a distância entre os planos vistos na imagem permanece também em torno de 3,75Å, essa distância também é encontrada no difratograma (fig. 5.14).

A seguir, um gráfico de pressão por temperatura mostrando todas as amostras de La-esmectita deste trabalho (com o formato de quadrado), além de análises da mesma estrutura de outros trabalhos (triângulos) [56, 62]. Em vermelho são as amostras que se comportaram de maneira reversível após determinadas condições e em preto, as amostras que não adquiriram sua estrutura original.

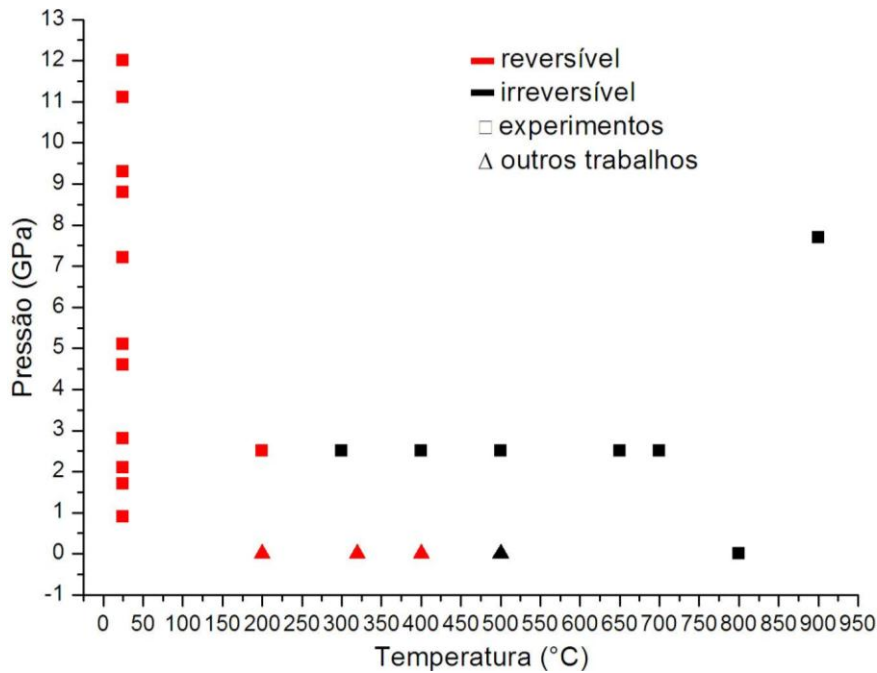


Fig 5.18 – gráfico de pressão por temperatura dos resultados obtidos neste trabalho da La-esmectita e de trabalhos anteriores, mostrando as condições em que a estrutura torna-se irreversível.

Nota-se que, a medida que a pressão aumenta, a temperatura necessária para que a estrutura torna-se irreversível é menor. A uma pressão ambiente, é observado a irreversibilidade em 500°C, já em 2,5GPa, a temperatura necessária cai para entre 200°C e 300°C. A linha de equilíbrio deve-se comportar de forma semelhante a uma função com exponencial negativo. Porém, a irreversibilidade pode estar também associada ao estado da água: enquanto estiver no estado sólido, devido à elevada pressão, a estrutura permanece irreversível pois o gelo não tem mobilidade suficiente para sair da estrutura, por outro lado, se a água da interlamela passar para o estado líquido, devido ao aumento da temperatura, a água é expelida e as lamelas colapsam e a estrutura passa a ser irreversível.

5.5. Processo de troca de cátions na La-esmectita após processamento em APAT

Para verificar a estabilidade dos cátions de Lantânio na estrutura da La-muscovita, foi realizado mais um processo de troca catiônica. Porém, desta vez, foi

utilizado uma solução de CaCl_2 , com concentração 1mol/L, em contato com a amostra de La-esmectita processada a 2.5GPa/700°C/8h. A La-esmectita processada ficou em contato com a solução de CaCl_2 , primeiramente durante 1h. Depois, a solução foi substituída por uma nova e a La-esmectita processada ficou imersa nessa solução por 24h.

Após o experimento de troca iônica, a La-esmectita processada foi submetida a análise por difração de raios X para que fosse possível verificar a distância basal da estrutura após a troca catiônica, através do pico 001 e, com isso, determinar se a estrutura permaneceu inalterada ou se os cátions foram ressubstituídos.

A figura 5.19 mostra o difratograma da estrutura após o processo de troca, entre 3-10°, passo de 0,02° e 4s/passos, para deixar em detalhe a posição do primeiro pico.

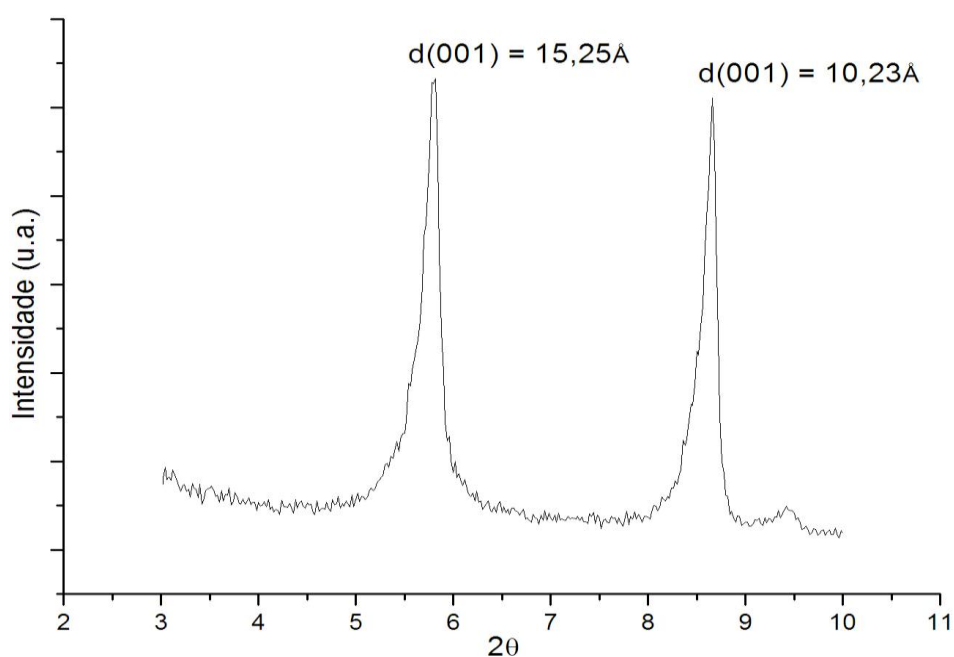


Fig. 5.19 - Difratograma após troca catiônica da muscovita-La por Ca.

Observam-se dois picos nessa região: um dos picos a uma distância de 10,23Å, e outro a uma distância de 15,25Å. Isso mostra que a amostra processada em APAT foi parcialmente substituída por Ca, voltando a sua estrutura original de esmectita calcica, com espaçamento basal de 15,2Å que corresponde a duas camadas de água na interlamela, enquanto uma outra parte da estrutura permaneceu inalterada, com a mesma distância basal da La-muscovita correspondente a 10,23Å.

Foi ainda feita uma análise de MEV-EDS nesta amostra, a fim de confirmar a presença de Ca e de La após o processo de troca e suas respectivas quantidades. A figura 5.20(a) mostra uma imagem obtida por elétrons retroespalhados com voltagem de aceleração de 20kV e magnificação de 1300x. Em 5.20(b) são os espectros de EDS nas regiões marcadas na imagem e a tabela 5.5 apresenta a análise composicional em porcentagem de peso dessas regiões.

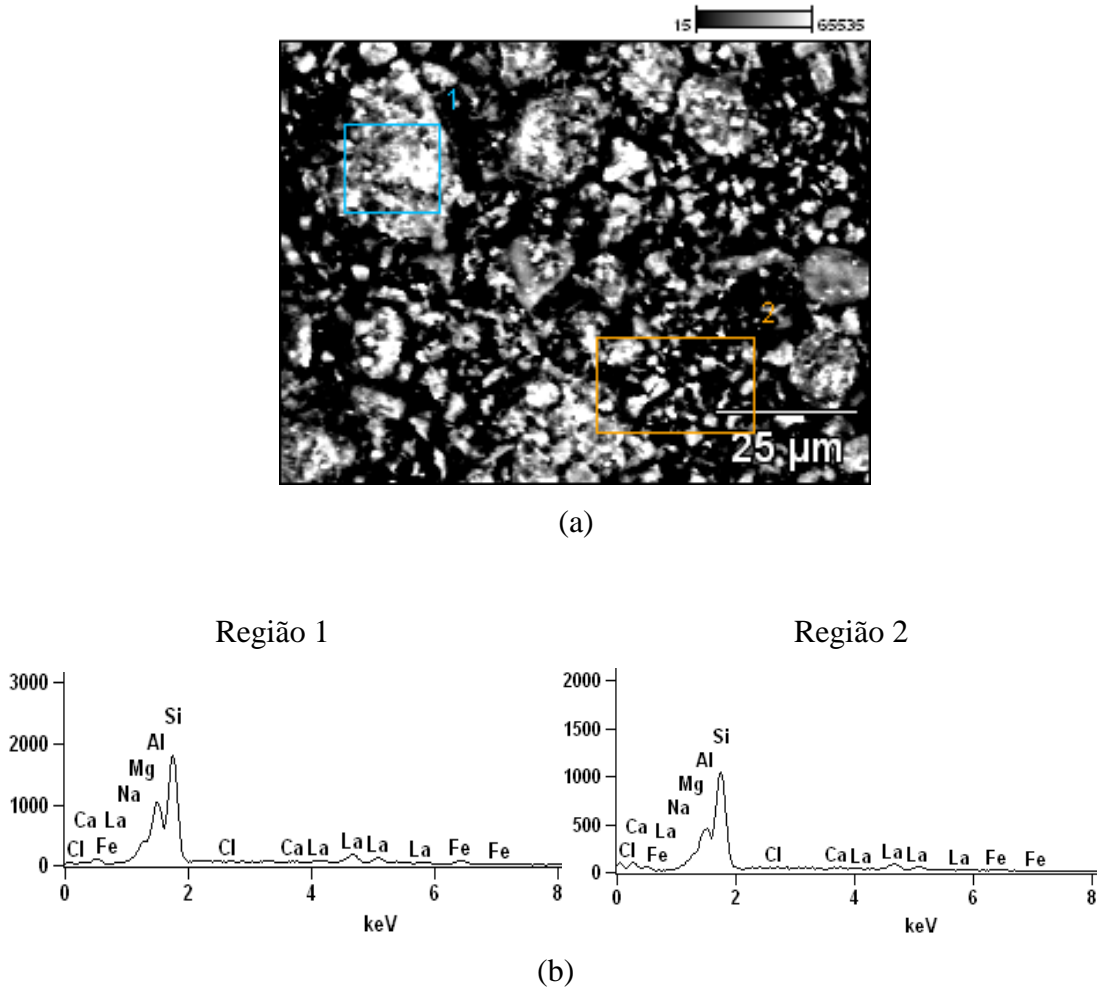


Fig. 5.20 – (a) imagem obtida por elétrons retroespalhados através do MEV. (b) Espectro gerado pelo EDS nas regiões marcadas em (a).

Tabela 5.6 – análise composicional das regiões marcadas na fig. 5.20(a), de acordo com o espectro da fig. 5.20(b).

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cl	CaO	Fe ₂ O ₃	La ₂ O ₃
Região 1	0.00	4.17	22.16	47.74	0.04	0.33	5.02	20.54
Região 2	0.47	2.81	18.53	53.81	0.46	0.92	4.71	18.28

Nota-se uma predominância de cátions de lantânio na amostra, de acordo com a tabela 5.6, mas já se percebe uma presença de cálcio. A região selecionada na fig. 5.20(a) pode não ser muito representativa da composição geral da amostra. Por isso foi feito ainda um mapeamento para verificar a distribuição dos cátions de lantânio e cálcio na imagem. A figura a seguir mostra a distribuição do cálcio em azul (fig. 5.21(a)) e do lantânio em verde (fig.5.21(b)).

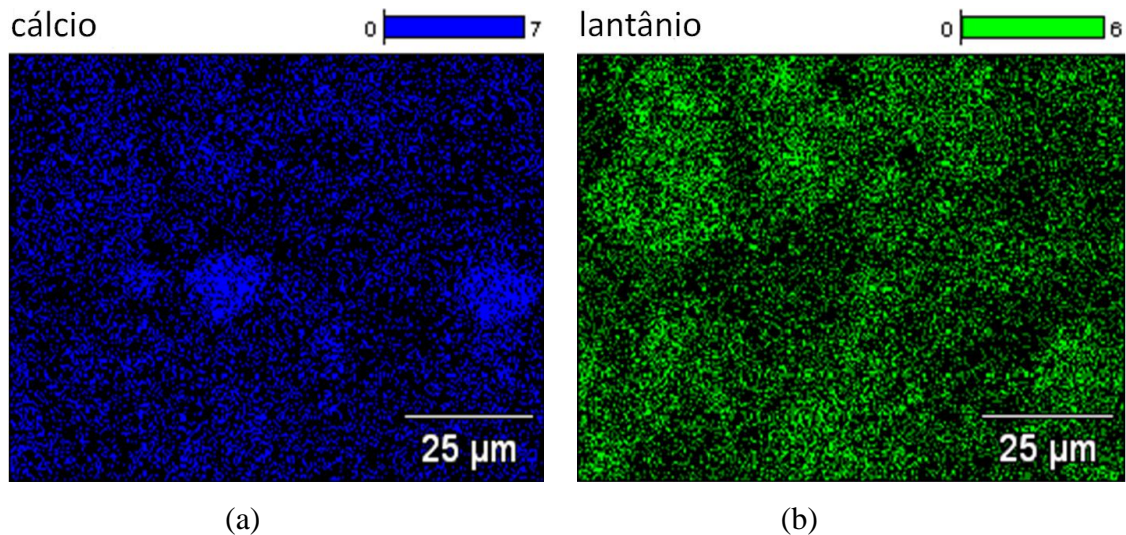
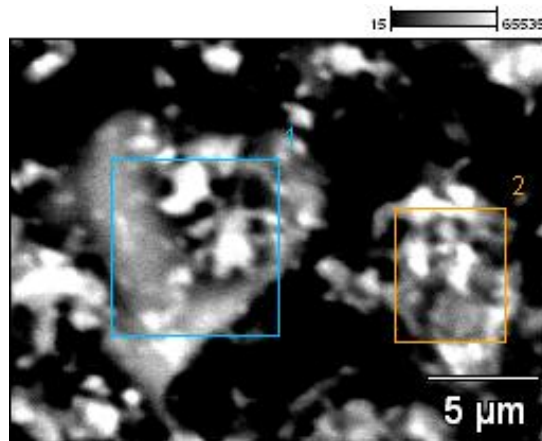


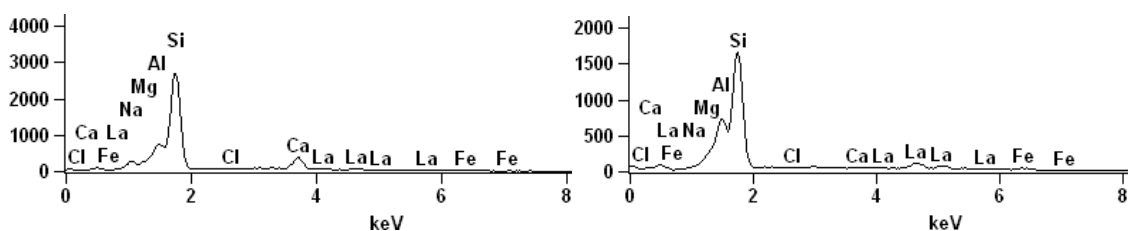
Fig. 5.21 – (a) distribuição do cátion de cálcio na amostra. (b) distribuição do cátion de lantânio.

Notam-se algumas aglomerações que indicam maior concentração de cálcio, enquanto parece haver uma predominância do lantânio em maior quantidade de grãos.

Outras imagens foram obtidas, algumas com uma maior magnificação para dar mais detalhes da presença de estruturas com cálcio, como é o caso da figura 5.17, obtida com magnificação de 5500 e voltagem de aceleração de 20kV.



(a)



(b)

Fig. 5.22 - (a) imagem obtida por elétrons retroespalhados através do MEV. (b) Espectro gerado pelo EDS nas regiões marcadas em (a).

Tab. 5.7 - análise composicional em porcentagem de massa das regiões marcadas na fig. 5.22(a), de acordo com o espectro da fig. 5.22(b).

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cl	CaO	Fe ₂ O ₃	La ₂ O ₃
Região 1	5.30	0.57	11.75	63.56	0.00	13.96	0.68	4.18
Região 2	0.32	2.31	19.08	57.48	0.08	0.65	2.65	17.43

De acordo com a análise de EDS mostrada na tabela 5.7, existem regiões com uma grande concentração de cálcio e com pouco lantânio e outras regiões em que a concentração de lantânio é a predominante. Isso confirma a existência de uma estrutura com a presença de Ca (Ca-esmectita) e uma outra estrutura com a presença do La (Lamuscovita).

A imagem a seguir (Fig. 5.23) mostra a distribuição desses dois elementos referentes a figura 5.22(a). Em azul é a distribuição do cálcio e em verde a distribuição do lantânio.

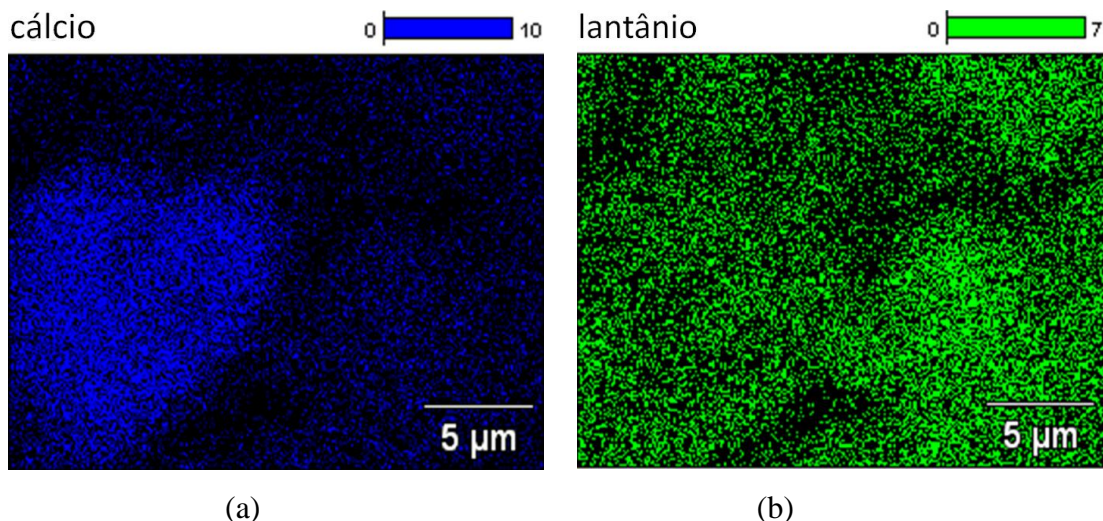


Fig. 5.23 - (a) distribuição do cátion de cálcio na amostra. (b) distribuição do cátion de lantânio.

Nota-se claramente uma região com alta concentração de cálcio (fig. 5.23a) enquanto o lantânio está distribuído de forma mais dispersa (fig.5.23b) na amostra.

Este resultado é bastante interessante no contexto de depósito de rejeitos radioativos, já que, através da DRX (fig. 5.19), foram observadas duas fases distintas: uma mantendo a estrutura La-muscovita e outra retornando à estrutura inicial, ou seja, Ca-esmectita com duas camadas de águas na interlamela. Isso mostra que a estrutura de La-muscovita mantém-se parcialmente estável em contato com outra solução.

Esse resultado foi ainda confirmado através de análises de EDS, em que mostrou regiões com maior concentração de lantânio e outras regiões com maior concentração de cálcio. Embora pelos resultados do EDS e pelas imagens do mapeamento composicional tem-se a impressão de que a quantidade da estrutura que permanece inalterada é maior, a razão exata não foi determinada.

6. CONCLUSÕES

Este trabalho avaliou a estabilidade de La-esmectitas em até 12 GPa a temperatura ambiente e a 2,5 GPa e em temperaturas entre 200°C e 700°C. O estudo foi conduzido de forma a entender como os lantanídeos seriam aderidos a estruturas de argilominerais 2:1 e para avaliar a eficiência desses materiais como barreiras para o aprisionamento de elementos como U, Th e Pu, tendo em vista a semelhança geoquímica dos lantanídeos com os actínídeos. A La-esmectita foi produzida a partir da troca de cátions interlamelares da Ca-esmectita, substituindo-se o cálcio pelo lantânio. Os resultados do EDS após o processo de troca mostraram uma baixa quantidade de cálcio e uma alta quantidade de lantânio, o que sugere que os cátions de cálcio na interlamela foram substituídos por lantânio. A troca de cátions resultou num pequeno aumento na distância basal da estrutura devido à diferença do raio atômico entre os dois cátions, que passou de 15,2Å para 15,7Å. A troca de cátions não conferiu mudanças no arranjo octaédrico da esmectita, que permaneceu dioctaédrica e com duas camadas de água na interlamela, após a troca. A absorção do lantânio na La-esmectita foi por esfera externa, evidenciado pela semelhança das análises de FTIR, em que os modos vibracionais da estrutura não foram afetados. Os planos 004, dos cátions dos tetraedros, octaédros e interlamelares da estrutura da esmectita-Ca e esmectita-La apresentam uma distância de 3,75Å.

A La-esmectita é estável a temperatura ambiente e pressões de até 12GPa, sofrendo apenas uma variação na distância da ligação Si-O, porém, esse efeito é reversível quando a estrutura volta a pressão ambiente.

A La-esmectita é estável a pressão de 2,5GPa em temperaturas abaixo de 200°-300°C, ou seja, mesmo que sofra devido a APAT, a estrutura volta a adquirir o mesmo arranjo inicial. Acima dessas temperaturas, essa estrutura transiciona para uma fase tipo muscovita, rica em lantânio (La-muscovita). Esses resultados demonstram que o efeito da pressão faz com que a La-esmectita seja instável a uma temperatura mais baixa (entre 200 e 300°C), quando comparado aos 500°C sob pressão ambiente, mostrado por Alba, M. D. et al. (1997). Portanto, não há reabsorção de água em La-esmectitas que sejam submetidas a 2,5GPa e temperaturas acima de 300°C. Após 300°C, o aumento da temperatura faz com que a estrutura da La-muscovita adquira um arranjo mais ordenado. Essa estrutura de La-muscovita permanece estável a condições mais elevadas de pressão e temperatura, como em 7.7GPa e 900°C. Este comportamento pode estar

associado ainda ao estado físico da água da interlamela. Enquanto a água permanecer no estado sólido, a estrutura se mantém reversível. Ao passar para o estado líquido, em APAT, a estrutura colapsa e torna-se irreversível. Em todas as condições de processamento a estrutura permaneceu dioctaédrica.

A estrutura La-muscovita mostrou ser uma boa alternativa para depósitos de rejeitos radioativos, onde os radionuclídeos poderiam permanecer aprisionados em uma matriz cristalina mais estável. Embora o resultado não seja ainda totalmente satisfatório, por haver uma parcela que reage em contato com soluções aquosas, já se mostra mais eficiente que a estrutura de La-esmectita, onde 100% dos seus cátions seriam liberados na presença de uma outra solução.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Resenha Energética Brasileira, exercício de 2010 (preliminar) Maio de 2011. Ministério de Minas e Energia.
- [2] International Atomic Energy Agency (IAEA), Classification of Radioactive Waste, Safety Series n ° 111-G-1.1. Vienna, 2009.
- [3] National Research Council (NRC/NAS). *A Study of the Isolation System for Geologic Disposal of Radioactive Wastes*. Washington, DC: Natl. Acad. Press. P. 345, 1983.
- [4] Konrad B. Krauskopf; *Geology of high-level Nuclear waste disposal*. Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 16: 173-200, 1988.
- [5] International Atomic Energy Agency (IAEA), Specific Safety Requirements No SSR-5, Vienna, 2011.
- [6] Fergus G. F. Gibb; *A new scheme for the very deep geological disposal of high level radioactive waste*; Journal of Geological Society, London, Vol. 157, p. 27-36, 2000.
- [7] Pierre Toulhoat; *Confinement and migration of radionuclides in a nuclear waste deep repository*; C. R. Physique 3, p. 975–986, 2002.
- [8] M.J. Apted, *Natural analogues for predicting the reliability of the engineered barrier system for high-level waste*; Journal of Geochemical Exploration, vol. 46; p. 35-62, 1992.
- [9] Meunier, A. Clays. Chapter 10,. Ed. Springer. France, 2005.
- [10] Grim, R.E. *Applied Clay Mineralogy*. New York: McGraw-Hill, p. 422, 1962.
- [11] Murray, H. H. *Traditional and new application for kaolin, smectite and palygorskite: a general overview*. Applied Clay Science, 17(5-6): 207-221, 2000.
- [12] Güngör, N. Effect of the adsorption of surfactants on the rheology of Nabentonite slurries. Journal of Applied Polymer Science, 75:107-110, 2000.
- [13] Porto, J.P.; Aranha, I. B. *Caracterização cristaloquímica preliminar de bentonitas brasileiras*. Anais X jic 2002.
- [14] Aranha, I. B. *Preparação, caracterização e propriedades de argilas organofílicas*. Tese de doutorado, UFRJ. Rio de Janeiro- Brasil, 2007.
- [15] Moore, D. M. *X-ray Diffraction and the identification and analysis of clay mineral*. P.131, 1993.
- [16] Bernal, J. D. *The Physical Basis of Life*. Routledge and Kegan Paul Ltd., London, 1951.

- [17] Cains-Smith, A. G. *Genetic Takeover and Mineral Origin of Life*. Cambridge University Press, Cambridge, 1982.
- [18] Lehn, JM. *Perspectives in supramolecular chemistry – from molecular recognition towards molecular information-processing and self-organization*. *Angew.Chem., Int. Ed.*, 29, p. 1304, 1990.
- [19] Moeller, T.; *The Chemistry of the Lanthanides*, Pergamon Texts in Comprehensive Inorganic Chemistry; Pergamon Press: New York, vol. 26, 1975.
- [20] Santos, E. R.; Santos, M. A. C.; Freire, R. O.; Júnior, S. A.; Barreto, L. S. e Mesquita, M. E. *On the use of theoretical tools in the study of photophysical properties of the new Eu(fod)₃ complex with diphenbipy*. *ChemicalPhysicsLetters* 418, p. 337–341, 2006.
- [21] Martins, T. S.; Isolani, P. C.; Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 1, 111-117, 2005.
- [22] Puche, R. S.; Caro, P.; *RareEarths - Cursos de Verano de El Escorial*, Editorial Complutense: Madrid, 1998.
- [23] Abrão, A.; *Química e Tecnologia das Terras-Raras*, CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, Brasil, 1994.
- [24] Jin, T.; Inoue, S.; Machida, K.; Adachi, G. *Luminescence properties of lanthanide complexes and their silica-based composites*. *Journal of Alloys and Compounds* 265, p. 234–239, 1998.
- [25] Gschneidner Jr., K. A.; Ivans; C. H. *Em Two Hundred Years of Rare Earths*; Gschneidner Jr., K. A.; Capellen, J., eds.; North – Holland: Amsterdam, 1987.
- [26] Kilbourn, B. T.; *A Lanthanide Lanthology*, Molycorp, Inc., White Plains: New York, 1993.
- [27] Blasse, G.; Grabmaier, B. C.; *Luminescent Materials*, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 1994.
- [28] Sá, G.F.; Malta, O.L.; Mello Donegá, C.; Simas, A.M., Longo, R.L.; Santa-Cruz, P. A. e Silva Jr., E. F.; *Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes*. *Coordination Chemistry Reviews*, 196 p. 165–195, 2000.
- [29] Cinara Peverari, *Compostos de Terras Raras, com Alta Absortividade no Ultravioleta, com Agentes de Proteção de Radiações Solares UV-A E UV-B*. Tese de doutorado em Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2007.

- [30] Konrad B. Krauskopf; *Thorium and rare-earth metals as analogs for actinide elements*; Chemical Geology; vol. 55; pp.323-235, 1986.
- [31] Itomare, P., Bernardi, R., Gabriel, D., Nainan, D., Parker, W., Pfundstein, R. *Alternative disposal concepts for high level and transuranic radioactive waste disposal*. USEPA ORP/CSD 79-1, US Environ. Prot. Agency, Washington, DC.p. 270,1979.
- [32] Milnes, A. G. *Geology and Radwaste*. London: Academic. p. 328, 1985.
- [33] National Aeronautics and Space Administration (NASA). *Technical Report on Preliminary Risk Assessment for Nuclear Waste Disposal in Space*, Vol. 1 NASA CR 162028. Columbus, Ohio: Battelle Mem. Inst. p. 30.1986.
- [34] Hollister, C. D.; Anderson; D. R.; Heath, G. R. *Subseabed disposal of nuclear wastes*. Science 213: 1321-26, 1981.
- [35] Guven, N. *Bentonites – Clays for Molecular Engineering*. Elements, Vol. 5, pp. 89-92, 2009
- [36] Gates, W. P.,Bouazza, A. and Churchman, G. J. *Bentonite Clay Keeps Pollutants at Bay*. Elements, VOL. 5, PP. 105–110, 2009.
- [37] Pusch, R. *Clays and nuclear waste management*. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Legaly, G. Handbook of Clay Science Volume 1, Elsevier, Amsterdam, pp 703-716, 2006.
- [38] Pusch, R. *Transport of Radionuclides in Smectite Clay*. Environmental Interactions of Clays – Clays and the Environmental.Parker, A.; Rae, J.E. Ed. Springer, 1998.
- [39] Heike Pieper, *Kristallchemischer Einbautrivalenter f-Elemente in trioktaedrische Smectite*. Von der Fakultat Fur Bauingenieur -, Geo – und Umweltwissenschaften der Universitat Karlsruhe genehmigte Dissertation, 2005.
- [40] Torcellier, P. Immobilization of radionuclides in single-phase crystalline waste forms: a review on their intrinsic properties and long term behavior. Ann. Chim. Sci. Mat, 25, pp. 321-337, 2000.
- [41] Grambow, B. Nuclear Waste Glasses – How Durable?, Elements, Vol. 2., pp. 357-364, 2006.
- [42] Brigatti, M.F.; Galan, E.;Theng, B.K.G. *Chapter 2: Structure and Mineragoly of Clay Minerals*. Elsevier Ltd. 2006.
- [43] Ichikawa, Y; Kawamura, K.; Nakano, M.; Kitayama, K., Seiki, T., Theramast, N. *Seepage and consolidation of bentonite saturated with pure – or salt-water by method of unified molecular dynamics and homogenization analysis*.Engineering Geology. 60, p. 127-138, 2001.

- [44] Hartmann, E.; Baeyens, B.; Bradbury, M. H.; Geckeis, H.; Stumpf, T. *A Spectroscopic Characterization and Quantification of M(III)/Clay Mineral Outer-Sphere Complexes*. Environmental Science & Technology. Vol. 42, No 20, 2008.
- [45] Moore, D. M. ; Reynolds, R. C. J. , *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, 2ed.; Oxford University Press: Oxford, NY; p 378, 1997.
- [46] Huang, W.L.; Bassett, W.A.; Wu, T.C. *Dehydration and hydration of montmorillonite at elevated temperatures and pressures monitored using synchrotron radiation*. American Mineralogist , vol. 79, p. 683-691, 1994.
- [47] Odom, I. E., 1984. *Smectite Clay Minerals: Properties and Uses*. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 311, p. 391-409, 1984.
- [48] Brandt, H., Bosbach, D., Panak P. J.; Fanghanel, T. *Structural incorporation of Cm(III) in trioctahedral smectite hectorite: A time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS) study*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, p. 145–154, 2007.
- [49] Ishida, K.; Saito, T.; Aoyagi, N.; Kimura, T.; Nagaishi, R. Nagasaki, S.; Tanaka, S. *Surface speciation of Eu³⁺ adsorbed on kaolinite by time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS) and parallel factor analysis (PARAFAC)*. Journal of Colloid and Interface Science 374 p. 258–266, 2007.
- [50] Trillo, J. M.; Alba, M. D.; Alvero, R.; Castro, M. A.; Muñoz, A.; Poyato, J.; Tobías, M.M. *Montmorillonites intercalated with Al (III), La (III) and aluminapillars: structural aspects and reactivity*. Solid State Ionics 63-65, 457-463, 1993.
- [51] Stumpf, T.; Bauer, A.; Coppin, F.; Kim, J. I. *Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy Study of the Sorption of Cm(III) onto Smectite and Kaolinite*. Environment Science, 35, 3691-3694. 2001.
- [52] Bradbury, M.H., Baeyens, B. *Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: Experimental investigations and modelling with cation exchange and surface complexation*. Geochim. Cosmochim. Acta 66 (13), 2325–2334, 2002.
- [53] Pieper, H., Bosbach, D., Panak, P.J., Rabung, T., Fanghanel, T. *Eu(III) coprecipitation with the trioctahedral clay mineral hectorite*. Clays Clay Miner. 54, 47–55, 2006.
- [54] Rabung, Th.; Pierret, M. C.; Bauer, A.; Geckeis, H.; Bradbury, M. H.; Baeyens, B. *Sorption of Eu(III)/Cm(III) on Ca-montmorillonite and Na-illite. Part I: Batch sorption and time-resolved laser fluorescence spectroscopy experiments*. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 69, No. 23, pp. 5393–5402, 2005.

- [55] Hartmann, E.; Brendebach, B.; Polly, R.; Geckeis, H.; Stumpf, T. *A Spectroscopic Characterization and Quantification of M(III)/Clay Mineral Outer-Sphere Complexes*. *Journal of Colloid and Interface Science* 353, p. 562–568, 2011.
- [56] Alba, M. D.; Alvero, R.; Becerro, A. I.; Castro, M. A.; Muñoz, A.; Trillo, J. M. *Study of the reversibility on the local La³⁺ environment after thermal and drying treatments in lanthanum-exchanged smectites*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 133 p. 34-38, 1997.
- [57] Freed, R. L. and Peacor, D. R., *Geopressured shale and sealing effect of smectite to illite transition* AAPG Bull, 73 1223-1232, 1989.
- [58] Kamel, G., Arai, T., Yusa, Y., Sasaki, N. and Sakuramoto, Y., *Estimation of illitization rate of smectite from the thermal history of Murakami Deposit, Japan* In V Oversby and P Brown (Editors), *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIII Materials Research Society*, Pittsburgh, PA, pp 657-663, 1990.
- [59] Chapman, N. A., McKanley, I. G. and Smelhe, J. A. T., *The Potential of Natural Analogues in Assessing Systems for Deep Disposal of High-Level Radioactive Waste*. Nagra Technical Report NTB 84-41, Baden. 1984.
- [60] Pusch, R. and Karnland, O., *Hydrothermal Effects on Montmorillonite A Preliminary Study* SKB Technical Report 88-15, Stockholm, 1988.
- [61] Pusch, R., Karnland, O. and Muurmen, A. *Transport and Microstructural Phenomena in Bentonite Clay with Respect to the Behavior and Influence of Na, Cu, and U* SKB Technical Report 89-34, Stockholm, 1989.
- [62] Mozas, T.; Bruque, S.; Rodriguez, A. *Effect of Thermal Treatment on Lanthanide Montmorillonite: Dehydration*. *Clay Minerals*. Vol. 15, p. 421-428, 1980.
- [63] Alabarse, F. G.; Conceição, R. V.; Balzaretto, N. M.; Schenato, F.; Xavier, A. M. *In-situ FTIR analyses of bentonite under high-pressure*. *Applied Clay Science* 51 p. 202–208, 2011.
- [64] Alabarse, Frederico Gil. *Análise da estabilidade estrutural da esmectita sob altas pressões e altas temperaturas*. Tese (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, UFRGS - Porto Alegre – Brasil, 2009.
- [65] Calarge, L.M. *Estudos mineralógicos e geoquímicos de bentonitas do sul da Bacia do Paraná (Aceguá, Brasil e Melo Uruguai)*. Tese de Doutorado. UFRGS, Porto Alegre – Brasil, 2001.

- [66] Albarnaz, L. D. T. *A Jazida de bentonita de Bañado de Medina, Melo, Uruguai: Geologia, mineralogia e aplicações industriais*. Dissertação de mestrado. Instituto de Geologia, UFRGS, Porto Alegre – Brasil, 2009.
- [67] Day, P. R. *Particle fraction and particle size analysis*. Methods of Soil Analysis. Ed. C.A. Black. Pp. 545-567. American society of Agronomy, 1965.
- [68] Bona, Janete de. *Caracterização dos argilominerais da Formação Sergi, Bacia do Recôncavo, Brasil*. 93 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto de Geociências, UFRGS, Porto Alegre – Brasil, 2004.
- [69] Goodhew, P. J.; Humphreys, J.; Beamlan, R. *Electron Microscopy and Analysis*, 3° E. Taylor & Francis, 2001.
- [70] Halliday, D.; Resnick, R.; Walker, J. *Fundamentos da Física*. 4° ed. São Paulo: LTC, v. 4, 1995.
- [71] Villanueva, A. E. L. *Produção de novos materiais carbonáceos por altas pressões*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, UFRGS, Porto Alegre – Brasil, 2003.
- [72] Deer, W. A.; Howie, R. A.; Zussman, J. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. New York, N.Y. 1967.
- [73] Martin Chaplin, Water Structure and Science <http://www.lsbu.ac.uk/water/vibrat.html> acessado em Novembro de 2012.
- [74] Coates, J. *Vibrational Spectroscopy: Instrumentation for infrared and Raman spectroscopy*. *Appl. Spectrosc. Rev.*, New York, v. 33, p. 267-425, 1998.
- [75] Durig, J. R.; Sullivan, J. F. *Vibrational Spectroscopy, Fourier Transforms and Analytical Chemistry*. *Trends Anal. Chem.*, Amsterdam, v. 9, n. 4, p. 104-106, 1990.
- [76] Williams, D. B.; Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Material Science*. Springer, NY, USA, 2009.
- [77] Jayaraman, A.; *Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations*. *Rev. Mod. Phys.*, NY, v. 55, n.1, p. 65-108, 1983.
- [78] Helfer, G. A.; Ferrão, M. F.; Ferreira, C. V.; Hermes, N. *Aplicação de métodos de análise multivariada no controle qualitativo de essências alimentícias empregando espectroscopia infravermelho médio*. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, 26(4): 779-786, 2006.
- [79] *Practical Temperature Measurements*, Omega. Agilent Technologies, 2000.
- [80] Rashid, A. S. E., Rasyid, M. F. A., Akil, H. M., Ariffin, K., Kooi, C. C., *Effect of ion exchange treatment on the properties of muscovite filled epoxy composite*. *Applied Clay Science* 52 295–300, 2011.

- [81] Mookherjee, M. and Redfern, S. A. T., *A high-temperature Fourier transform infrared study of the interlayer and Si–O-stretching region in phengite-2M1*. *Clay Minerals*, 37, 323–336, 2002.
- [82] Wagner, W.; Saul, A.; Prub, A.; *International Equations for the Pressure along the Melting and along the Sublimation Curve of Ordinary Water Substance*. American Institute of Physics and the American Chemical Society, 1994.
- [83] Tonkov, E. Yu. *High Pressure Phase Transformations*. Gordon and Breach Science Publishers S.A. Amsterdam, 1992.
- [84] Calvert, R. and Prost, R., *Cation Migration into Empty Octahedral Sites and Surface Properties of Clays*. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 19, pp. 175-186, 1971.
- [85] Carniel, Larissa Colombo. *Controle de Mudanças Estruturais em Altas Pressões e Altas Temperaturas de Esmectitas Saturadas com Potássio: Aplicação para Zonas de Subducção*. Trabalho de conclusão do Curso de Geologia na Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.
- [86] Farmer, V.C., *The layers silicates: the infrared spectra of minerals*. Mineralogical Society, London 331–363, 1974.

ANEXO A

Card Information

Names: Montmorillonite-15A
Calcium Magnesium Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate
Formula: $\text{Ca}_{0.2} (\text{Al}, \text{Mg})_2 \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_{2.4} \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Al}_2\text{Ca}_{0.2} \text{H}_{10} \text{O}_{16} \text{Si}_4$
PDF Number: 000-13-0135
Quality: unknown
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

Instrument Information

Radiation:		Wavelength:	
Instrument(d):	diffractometer		
Instrument(l):	diffractometer	I type:	unknown

Comments and Additional Information

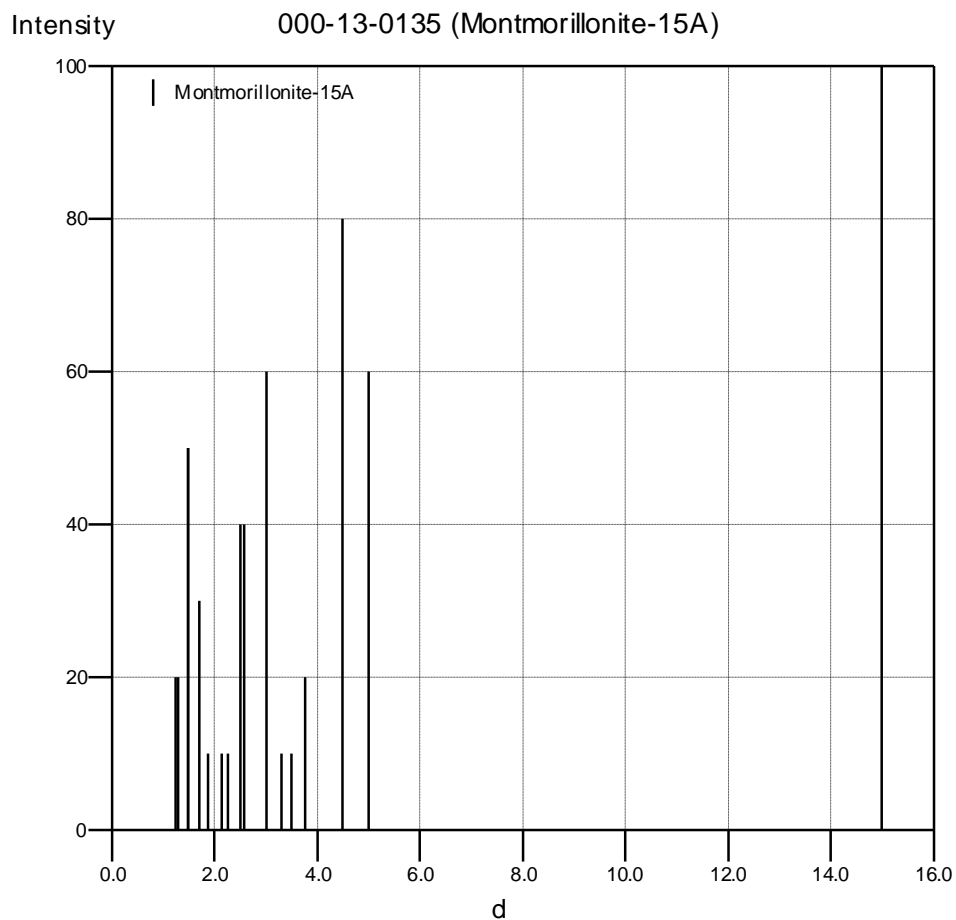
General: Analysis: Analysis (wt.%): Si O2 59.58, Al2 O3 22.96, Fe2 O3 0.47, MgO 3.67, CaO 3.38, Na2 O 0.06, loss 110-950° 9.61. Color: White, yellow, green. Footnotes for D-Spacings and Intensities: 1 15.0 expands to 18.0 with glycerol treatment. Sample Source or Locality: Specimen from Skyrvedalen,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



PeakList

h	k	l	d	2theta	I
0	0	1	15.0000	5.8871	100
0	0	3	5.0100	17.6884	60
1	0	0	4.5000	19.7121	80
0	0	4	3.7700	23.5792	20
-	-	-	3.5000	25.4275	10
1	0	3	3.3000	26.9968	10
0	0	5	3.0200	29.5542	60
1	1	0	2.5800	34.7420	40
0	0	6	2.5000	35.8910	40
2	0	0	2.2600	39.8551	10
0	0	7	2.1500	41.9879	10
0	0	8	1.8800	48.3749	10
2	1	0	1.7000	53.8863	30
0	0	10	1.5000	61.7972	50
3	0	0	1.4930	62.1190	50
2	2	1	1.2850	73.6596	20
3	1	0	1.2430	76.5876	20

ANEXO B

Card Information

Names: Quartz
Silicon Oxide
Formula: Si O₂
O₂ Si
PDF Number: 010-85-0930
Quality: star
Subfiles: inorganic mineral alloy PHR FIZ

Cell and Symmetry Information

System: hexagonal **Space Group:** P3221 (no. 154)
a: 4.911 **c:** 5.407
Density (Dx): 2.65 **Z:** 3

Instrument Information

Radiation: CuKá1 **Wavelength:** 1.5406
Instrument(d): calculated **Cut Off:** 17.7
Instrument(l): calculated **I type:** peak heights
I/I_{cor}: 3.07

Comments and Additional Information

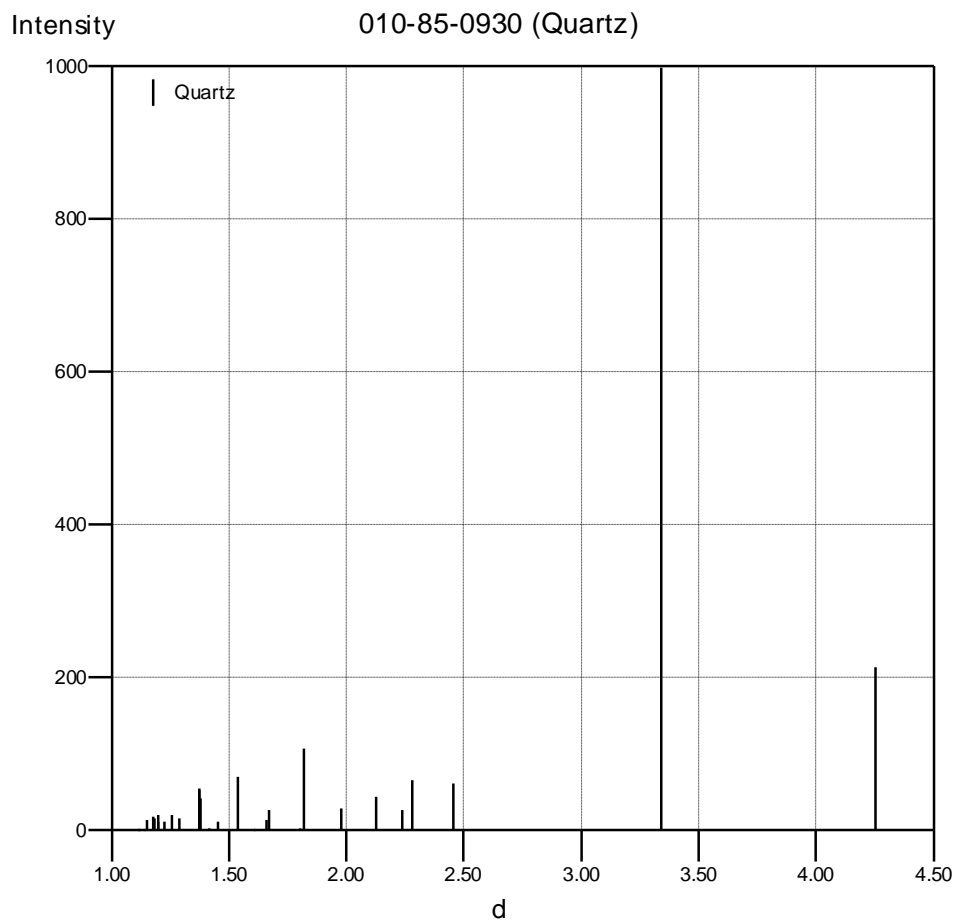
General: Additional Patterns: See PDF 01-078-2315. Test from ICSD: At least one TF missing. ICSD Collection Code: 31228. ANX: AX2. Wyckoff Sequence: c a (P3221). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

Literature References

General: *Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)*
Structure: Will, G. *Fortschr. Mineral.* **59** 31 (1981)

Peak Data

Wavelength 1.5406 used to convert d to 2theta



PeakList

h	k	l	d	2theta	I
1	0	0	4.2530	20.8691	215
0	1	1	3.3428	26.6444	999
1	1	0	2.4555	36.5642	61
1	0	2	2.2816	39.4628	67
1	1	-1	2.2357	40.3061	28
2	0	0	2.1265	42.4739	44
2	0	1	1.9790	45.8135	29
1	1	-2	1.8177	50.1461	108
0	0	3	1.8023	50.6028	4
0	2	2	1.6714	54.8844	28
0	1	3	1.6595	55.3133	15
2	1	0	1.6075	57.2636	2
2	1	-1	1.5409	59.9875	71
1	1	-3	1.4530	64.0310	11
3	0	0	1.4177	65.8224	4
2	1	-2	1.3817	67.7644	42
2	0	3	1.3749	68.1437	53
0	3	1	1.3713	68.3473	55
1	0	4	1.2882	73.4432	17
3	0	2	1.2555	75.6874	20
2	2	0	1.2277	77.7159	11
1	2	-3	1.1997	79.8937	20
2	2	-1	1.1973	80.0862	13
1	1	-4	1.1842	81.1549	16
1	3	0	1.1796	81.5382	18
1	3	1	1.1525	83.8824	14

ANEXO C

Card Information

Names: Coesite
Silicon Oxide
Formula: Si O₂
O₂ Si
PDF Number: 010-73-1748
Quality: unknown
Subfiles: inorganic mineral alloy COR PHR FIZ

Cell and Symmetry Information

System: monoclinic **Space Group:** B2/b (no. 15)
a: 7.17 **b:** 7.17 **c:** 12.38
γ: 120
Density (D_x): 2.896 **Z:** 16

Instrument Information

Radiation: CuKá1 **Wavelength:** 1.5406
Instrument(d): calculated
Instrument(l): calculated **I type:** peak heights
I_{cor}: 0.84

Comments and Additional Information

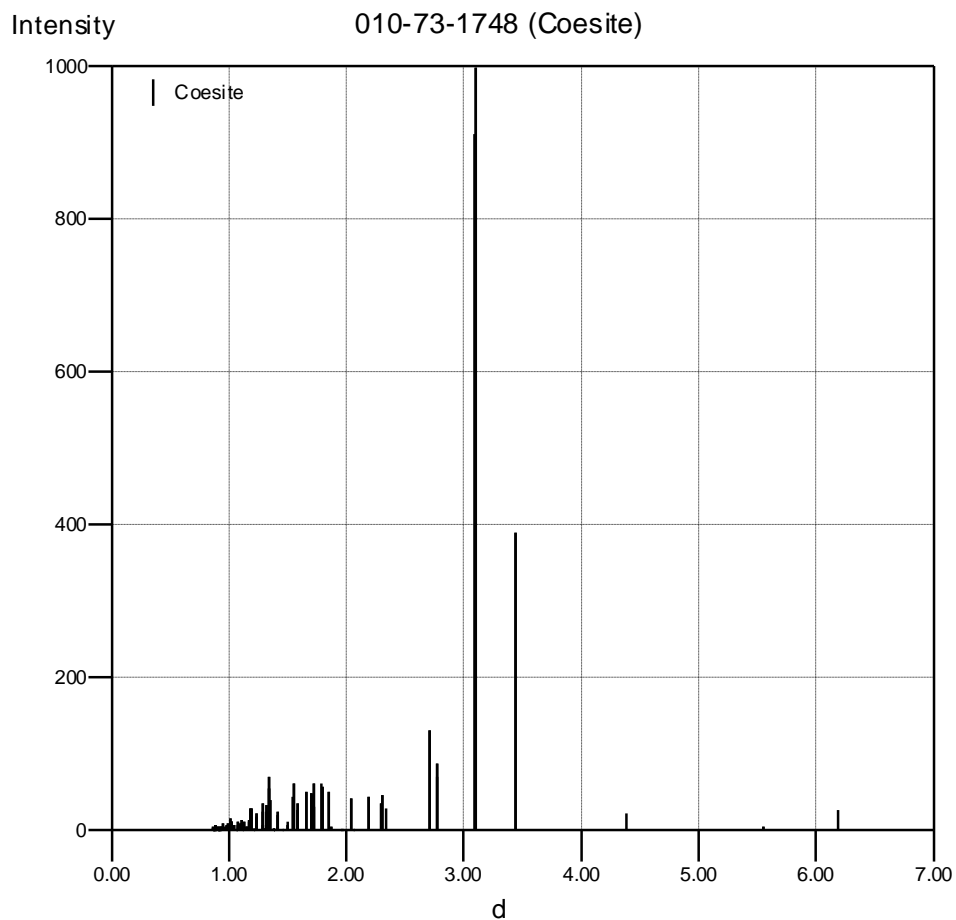
General: Additional Patterns: See PDF 00-014-0654 and 01-076-1805. Analysis: O₂ Si₁. Formula from original source: Si O₂. ICSD Collection Code: 24259. ANX: AX2. Wyckoff Sequence: f5 e a (B112/B). Minor Warning: No e.s.d. reported/abstracted on the cell dimension. Significant Warning: R factor>15% (for powder).

Literature References

General: *Calculated from ICSD using POWD-12++ (2004)*
Structure: Zoltai, T., Buerger, M.J. *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* **111** 129 (1959)

Peak Data

Wavelength 1.5406 used to convert d to 2theta



PeakList

h	k	l	d	2theta	I
0	0	2	6.1900	14.2968	27
-1	1	1	5.5504	15.9545	6
1	0	1	5.5504	15.9545	6
0	1	2	4.3838	20.2399	23
1	1	1	3.4435	25.8516	390
1	0	3	3.4435	25.8516	390
-2	2	0	3.1047	28.7304	999
-2	1	2	3.1047	28.7304	999
0	0	4	3.0950	28.8224	911
0	2	2	2.7752	32.2292	88
2	0	2	2.7752	32.2292	88
0	1	4	2.7700	32.2915	70
-1	2	3	2.7064	33.0720	131
1	1	3	2.7064	33.0720	131
-2	1	4	2.3427	38.3914	29
-1	3	1	2.3059	39.0300	46
1	2	1	2.3059	39.0300	46
-1	1	5	2.2999	39.1352	36
1	0	5	2.2999	39.1352	36
2	0	4	2.1919	41.1481	44
-2	2	4	2.1919	41.1481	44
0	0	6	2.0633	43.8409	1
1	1	5	2.0373	44.4302	42
-3	2	3	2.0373	44.4302	42
0	3	2	1.9630	46.2085	1
0	1	6	1.9581	46.3311	1

-2	3	4	1.8701	48.6484	6
2	1	4	1.8701	48.6484	6
-3	3	3	1.8501	49.2075	52
3	0	3	1.8501	49.2075	52
-2	4	0	1.7925	50.9001	58
-4	2	0	1.7925	50.9001	58
-2	1	6	1.7883	51.0285	61

ANEXO D

Card Information

Names: Muscovite-2M1
PotassiumAluminumSilicateHydroxide
Formula: $K (Al_4 Si_2 O_9 (O H)_3)$
 $Al_4 H_3 K O_{12} Si_2$
PDF Number: 010-70-3754
Quality: unknown
Subfiles: inorganic mineral COR FIZ

Cell and Symmetry Information

System: monoclinic **Space Group:** C2/c (no. 15)
a: 5.2226 **b:** 9.0183 **c:**
20.143
β: 95.665
Density (Dx): 2.802 **Z:** 4

Instrument Information

Radiation: CuKá1 **Wavelength:** 1.5406
Instrument(d): calculated **Cut Off:** 17.7
Instrument(l): calculated **I type:** peak heights
I_{cor}: 0.44

Comments and Additional Information

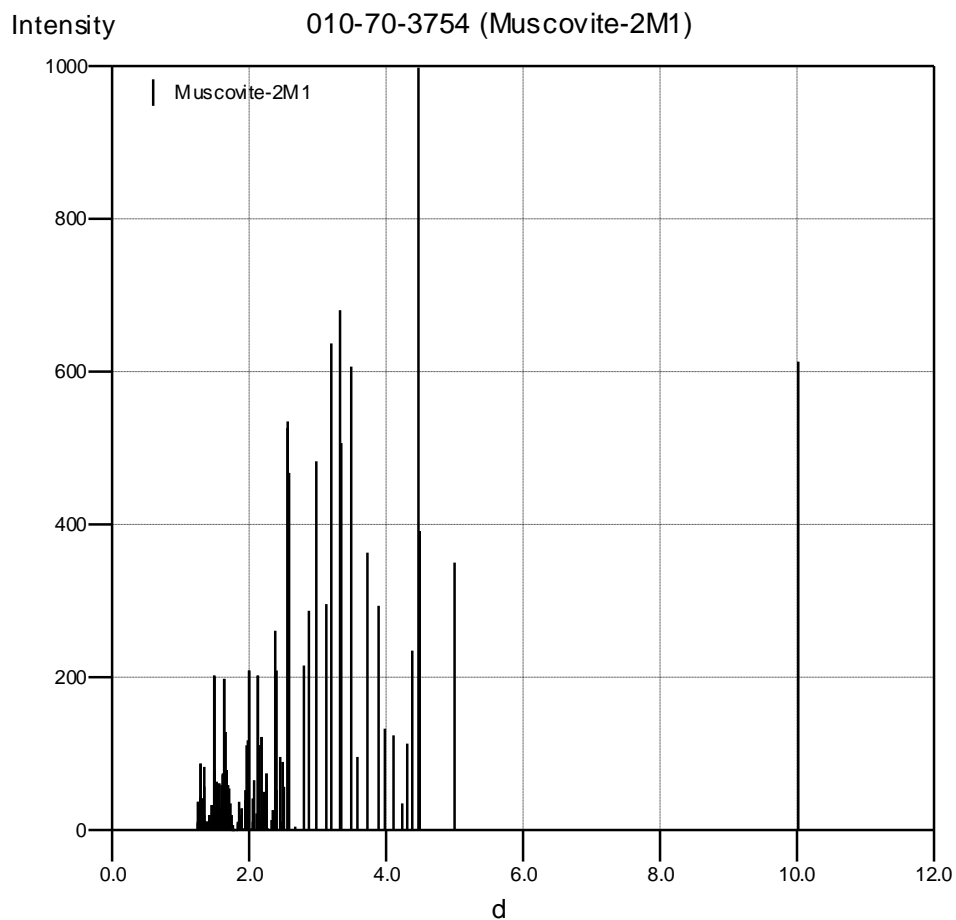
General: Calculated Pattern Original Remarks: ATOM H 1 +1.00 8f 12
Atoms not located in Unit Cell. Test from ICSD: PRS mC88. CLAS 2/m
(Hermann-Mauguin) - C2h (Schoenflies).REF Journal of Applied
Crystallography. ICSD Collection Code: 90144. Sample Source or
Locality: Specimen from Napoli, Italy. Temperature Factor: ITF. Note:
Rietveld profile refinement applied. ANX: AB2C4X12. Wyckoff
Sequence: f9 e (C12/C1). Minor Warning: Site Occupancy factor>1.0
found. Incomplete determination of H atom positions in the structure.
Significant Warning: ICSD Warning: The coordinates are those given in
the paper but the atomic distances do not agree with those calculated
during testing.The coordinates are probably correct. Density calculated
using chemical formula and refined composition differ by 4.282%.

Literature References

General: *Calculated from ICSD using POWD-12++ ()*
Structure: Gualtieri, A.F. *J. Appl. Crystallogr.* **33** 267 (2000)

Peak Data

Wavelength 1.5406 used to convert d to 2theta



PeakList

h	k	l	d	2theta	I
0	0	2	10.0223	8.8158	614
0	0	4	5.0112	17.6843	350
1	1	0	4.5029	19.6993	393
0	2	0	4.5029	19.6993	393
-1	1	1	4.4760	19.8187	999
0	2	1	4.3992	20.1684	236
1	1	1	4.3152	20.5653	114
-1	1	2	4.2454	20.9073	35
0	2	2	4.1121	21.5927	125
1	1	2	3.9820	22.3070	133
-1	1	3	3.8915	22.8329	294
0	2	3	3.7376	23.7864	364
1	1	3	3.5943	24.7495	97
-1	1	4	3.5015	25.4161	607
0	2	4	3.3519	26.5709	508
0	0	6	3.3408	26.6612	682
1	1	4	3.2154	27.7209	638
-1	1	5	3.1301	28.4921	297
0	2	5	2.9960	29.7959	483
1	1	5	2.8746	31.0859	288
-1	1	6	2.8000	31.9356	216
0	2	6	2.6843	33.3517	6
-1	3	1	2.5969	34.5083	469
2	0	0	2.5969	34.5083	469
-2	0	2	2.5780	34.7704	527
1	1	6	2.5780	34.7704	527

1	3	1	2.5644	34.9606	535
-1	1	7	2.5157	35.6593	57
0	0	8	2.5056	35.8083	91
1	3	2	2.4889	36.0565	13
-1	3	3	2.4663	36.3980	91
2	0	2	2.4571	36.5389	96
0	2	7	2.4173	37.1633	53
-2	0	4	2.4059	37.3449	210
1	3	3	2.3852	37.6815	261
-1	3	4	2.3575	38.1414	28
1	1	7	2.3279	38.6465	15
-1	1	8	2.2736	39.6062	3
-2	2	1	2.2589	39.8752	65
0	4	0	2.2546	39.9550	76
2	2	0	2.2546	39.9550	76
0	4	1	2.2404	40.2178	35
-2	2	2	2.2404	40.2178	35
-1	3	5	2.2337	40.3454	50
2	0	4	2.2191	40.6225	37
2	2	1	2.2191	40.6225	37
0	4	2	2.1996	40.9978	17
-2	2	3	2.1910	41.1656	123
0	2	8	2.1910	41.1656	123
-2	0	6	2.1569	41.8475	113
2	2	2	2.1569	41.8475	113
0	4	3	2.1350	42.2969	204
1	3	5	2.1350	42.2969	204
1	1	8	2.1140	42.7382	22
2	2	3	2.0804	43.4626	66
-1	1	9	2.0679	43.7401	12
0	4	4	2.0561	44.0040	42
-2	2	5	2.0389	44.3935	3
1	3	6	2.0045	45.1985	209
0	0	10	2.0045	45.1985	209
0	2	9	1.9969	45.3796	118
-1	3	7	1.9750	45.9114	111
0	4	5	1.9651	46.1548	25
2	0	6	1.9595	46.2946	53
-2	2	6	1.9457	46.6415	41
1	1	9	1.9318	46.9995	4
2	2	5	1.8923	48.0395	29
-1	1	10	1.8923	48.0395	29
1	3	7	1.8801	48.3725	20
0	4	6	1.8688	48.6830	37
-1	3	8	1.8512	49.1775	11
-2	2	7	1.8484	49.2572	9
0	2	10	1.8316	49.7375	1
2	2	6	1.7972	50.7587	1
1	1	10	1.7757	51.4175	2
0	4	7	1.7714	51.5502	8
1	3	8	1.7619	51.8491	1
-2	2	8	1.7508	52.2035	21
-1	1	11	1.7418	52.4941	3
-1	3	9	1.7349	52.7166	35
2	0	8	1.7208	53.1833	56
1	5	0	1.7040	53.7509	60
2	4	0	1.7040	53.7509	60
3	1	0	1.7013	53.8431	44
2	2	7	1.7013	53.8431	44
1	5	1	1.6932	54.1196	25
2	4	1	1.6882	54.2920	80

-3	1	3	1.6882	54.2920	80
-2	4	3	1.6763	54.7095	23
0	4	8	1.6763	54.7095	23
0	0	12	1.6688	54.9779	129
-2	0	10	1.6688	54.9779	129
-1	5	3	1.6641	55.1478	72
2	4	2	1.6607	55.2685	32
-3	1	4	1.6607	55.2685	32
-2	2	9	1.6558	55.4483	38
1	3	9	1.6522	55.5785	198
3	1	2	1.6522	55.5785	198
1	1	11	1.6411	55.9881	13
-1	3	10	1.6294	56.4244	76
-1	5	4	1.6294	56.4244	76
2	4	3	1.6237	56.6403	72
-3	1	5	1.6237	56.6403	72
3	1	3	1.6117	57.0998	59
-1	1	12	1.6117	57.0998	59
2	2	8	1.6077	57.2554	37
1	5	4	1.5976	57.6532	27
-3	1	6	1.5792	58.3889	31
3	1	4	1.5654	58.9521	61
-2	2	10	1.5654	58.9521	61
-2	4	6	1.5585	59.2382	39
1	5	5	1.5502	59.5877	9
1	3	10	1.5502	59.5877	9
-1	5	6	1.5382	60.1015	18
2	4	5	1.5321	60.3644	12
-3	1	7	1.5286	60.5201	65
-1	3	11	1.5286	60.5201	65
1	1	12	1.5242	60.7127	37
2	2	9	1.5197	60.9098	10
2	0	10	1.5164	61.0569	48
-2	4	7	1.5064	61.5060	201
-3	3	1	1.5064	61.5060	201
3	3	0	1.5030	61.6581	204
0	6	0	1.5030	61.6581	204
1	5	6	1.4984	61.8695	79
-1	1	13	1.4984	61.8695	79
-3	3	3	1.4920	62.1648	18
0	6	2	1.4864	62.4243	25
-1	5	7	1.4864	62.4243	25
-2	2	11	1.4797	62.7417	22
2	4	6	1.4797	62.7417	22
-3	1	8	1.4755	62.9383	14
-3	3	4	1.4728	63.0679	6
-2	0	12	1.4728	63.0679	6
0	6	3	1.4664	63.3751	6
3	3	2	1.4664	63.3751	6
0	2	13	1.4590	63.7366	34
1	3	11	1.4590	63.7366	34
-2	4	8	1.4528	64.0384	6
-3	3	5	1.4469	64.3314	3
1	5	7	1.4439	64.4797	12
0	6	4	1.4397	64.6926	8
-1	3	12	1.4373	64.8129	12
2	2	10	1.4373	64.8129	12
0	0	14	1.4318	65.0945	21
-1	5	8	1.4318	65.0945	21
1	1	13	1.4219	65.5998	21
-3	1	9	1.4200	65.7018	11

ANEXO E

Card Information

Names: Buddingtonite, syn
AmmoniumAluminumSilicate
Formula: N H₄ Al Si₃ O₈
Al H₄ N O₈ Si₃
PDF Number: 000-54-0671
Quality: star
Subfiles: inorganic mineral CP

Cell and Symmetry Information

System: monoclinic **Space Group:** C2/m (no. 12)
a: 8.8251 **b:** 13.0553 **c:**
7.1896
β: 116.142
Density (Dx): 2.298 **Z:** 4

Instrument Information

Radiation: CuKα1 **Wavelength:** 1.5406
Instrument(d): diffractometer **Cut Off:** 17.7
Instrument(l): diffractometer **I type:** unknown

Comments and Additional Information

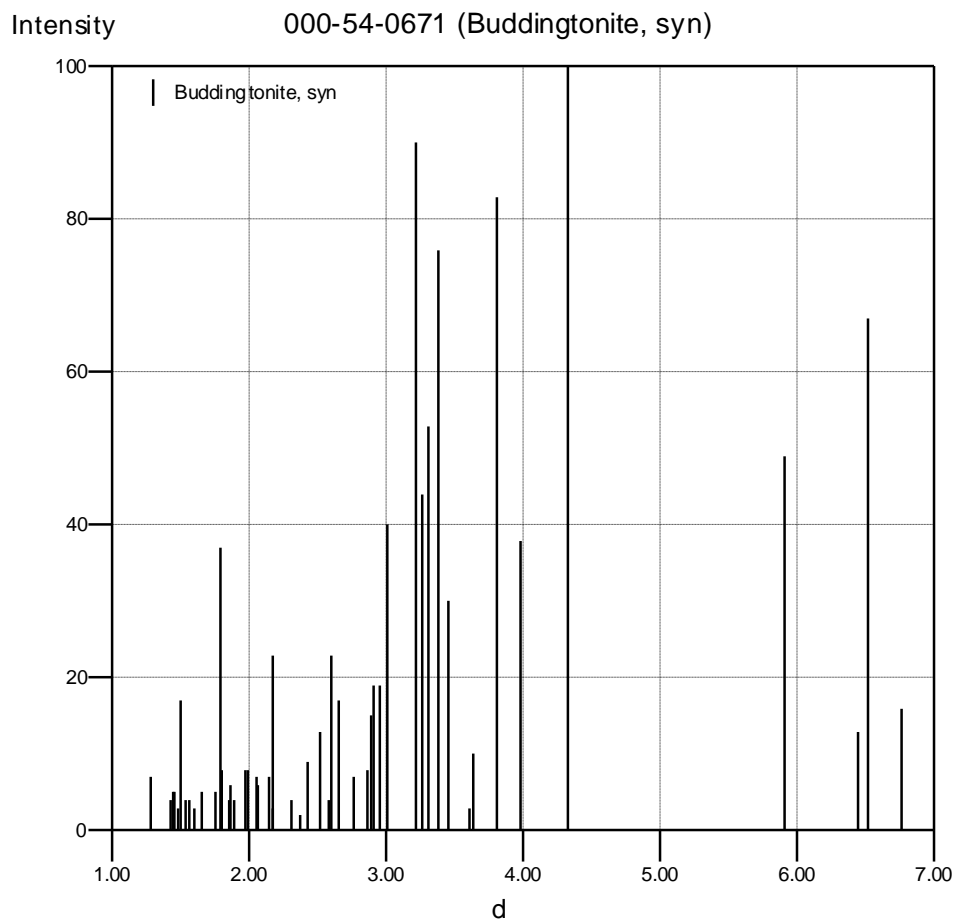
General: Additional Patterns: To replace 00-045-1428. Analysis:
Microprobeanalysis (wt.%): (N H₄)₂ O 10.42, Si O₂ 68.50, Al₂ O₃
19.57. Sample Preparation: Prepared by hydrothermal synthesis at 500
C and 500 MPa for 1-3 weeks from stoichiometric amounts of α-Al₂ O₃
and Si O₂ mixed with enough 25% aqueous N H₃ to give a 50% excess
of N H₄⁺. Unit Cell Data Source: Rietveld or profile fit analysis.

Literature References

General: Harlov, D., Andrut, M., Poter, B. *Phys. Chem. Miner.* **28** 188 (2001)

Peak Data

Wavelength 1.5406 used to convert d to 2theta



PeakList

h	k	l	d	2theta	I
1	1	0	6.7724	13.0617	16
0	2	0	6.5272	13.5546	67
0	0	1	6.4537	13.7096	13
1	1	-1	5.9156	14.9636	49
2	0	-1	4.3325	20.4824	100
1	1	1	3.9827	22.3034	38
1	3	0	3.8142	23.3024	83
1	3	-1	3.6391	24.4403	10
2	2	-1	3.6097	24.6424	3
1	1	-2	3.4635	25.7003	30
2	2	0	3.3863	26.2963	76
2	0	-2	3.3180	26.8473	53
0	4	0	3.2638	27.3022	44
0	0	2	3.2269	27.6203	90
1	3	1	3.0153	29.6013	40
2	2	-2	2.9579	30.1892	19
0	4	1	2.9125	30.6712	19
0	2	2	2.8927	30.8862	15
3	1	-1	2.8679	31.1602	8
1	3	-2	2.7703	32.2881	7
3	1	-2	2.6547	33.7351	17
2	4	-1	2.6068	34.3730	23
3	1	0	2.5882	34.6281	4
2	4	0	2.5188	35.6141	13
3	3	-1	2.4360	36.8671	9
2	0	-3	2.3809	37.7519	2

1	1	-3	2.3176	38.8239	4
3	1	-3	2.1810	41.3640	3
0	6	0	2.1758	41.4668	23
2	4	1	2.1512	41.9638	7
4	2	-1	2.0695	43.7028	6
4	2	-2	2.0560	44.0058	7
2	2	2	1.9914	45.5127	8
4	0	0	1.9805	45.7756	8
4	2	0	1.8952	47.9627	4
4	2	-3	1.8644	48.8046	6
1	1	3	1.8583	48.9767	4
0	6	2	1.8040	50.5515	8
2	0	-4	1.7962	50.7887	37
2	4	2	1.7607	51.8886	5
5	1	-3	1.6626	55.2003	5
4	2	-4	1.6079	57.2472	3
0	2	4	1.5663	58.9145	4
4	6	-1	1.5408	59.9914	4
2	8	0	1.5088	61.3963	17
5	3	0	1.4888	62.3142	3
5	5	-2	1.4606	63.6542	5
2	4	3	1.4478	64.2881	5
4	0	2	1.4302	65.1723	4
2	8	2	1.2865	73.5615	7

ANEXO F

Card Information

Names: Lanthanum Silicon Boron Oxide
lanthanum catena-borosilicate

Formula: La (B Si O₅)
B La O₅ Si

PDF Number: 010-87-2172

Quality: unknown

Subfiles: inorganic COR FIZ

Cell and Symmetry Information

System:	hexagonal	Space Group:	P31 (no. 144)
a:	6.874	c:	6.717
Density (Dx):	4.672	Z:	3

Instrument Information

Radiation:	CuKá1	Wavelength:	1.5406
Instrument(d):	calculated	Cut Off:	17.7
Instrument(l):	calculated	I type:	peak heights
l_{cor}:	3.3		

Comments and Additional Information

General: ICSD Collection Code: 83931. Temperature of Data Collection: 296 K. Temperature Factor: ATF. ANX: ABCX5. Wyckoff Sequence: a9 (P31). Significant Warning: ICSD Warning: The coordinates are those given in the paper but the atomic distances do not agree with those calculated during testing. The coordinates are probably correct.

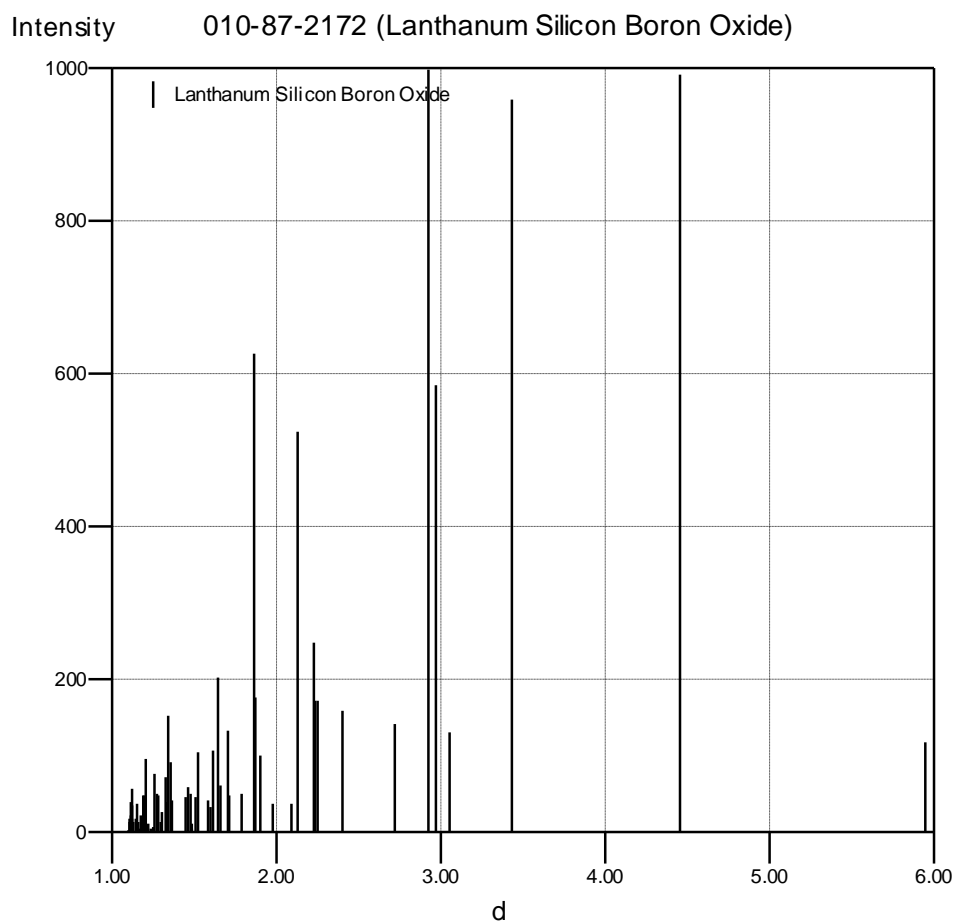
Literature References

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

Structure: Chi, L., Chen, H., Zhuang, H., Huang, J. *J. Alloys Compds.***252** L12 (1997)

Peak Data

Wavelength 1.5406 used to convert d to 2theta



PeakList

h	k	l	d	2theta	I
1	0	0	5.9531	14.8690	119
1	0	1	4.4552	19.9125	992
1	1	0	3.4370	25.9016	959
1	1	-1	3.0597	29.1621	132
2	0	0	2.9765	29.9959	586
0	1	2	2.9251	30.5360	999
0	2	1	2.7213	32.8852	142
1	1	-2	2.4021	37.4070	159
1	2	0	2.2500	40.0391	172
0	0	3	2.2390	40.2450	173
2	0	2	2.2276	40.4603	248
2	1	-1	2.1335	42.3276	524
1	0	3	2.0957	43.1300	39
3	0	0	1.9843	45.6823	39
3	0	1	1.9030	47.7523	101
1	1	-3	1.8760	48.4836	178
1	2	-2	1.8693	48.6694	628
0	2	3	1.7893	50.9979	52
2	2	0	1.7185	53.2601	49
0	3	2	1.7084	53.5990	133
2	2	-1	1.6649	55.1183	62
3	1	0	1.6511	55.6187	204
1	0	4	1.6162	56.9279	107
1	3	-1	1.6034	57.4256	34
1	2	-3	1.5871	58.0692	43

2	2	-2	1.5299	60.4633	105
1	1	-4	1.5088	61.3976	47
4	0	0	1.4883	62.3389	6
3	0	3	1.4851	62.4883	11
3	1	-2	1.4817	62.6456	51
0	2	4	1.4626	63.5614	59
0	4	1	1.4530	64.0271	47
2	3	0	1.3657	68.6666	42