INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**APLICAÇÃO DA DIFRAÇÃO E FLUORECÊNCIA DE RAIOS X (WDXRF):
ENSAIOS EM ARGILOMINERAIS**

MARCOS ANTONIO SCAPIN

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador: Dr. Nelson Batista Lima

SÃO PAULO

2003

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Ao IPEN, pela oportunidade em desenvolver este trabalho.

Ao Dr. Nelson Batista Lima, pela orientação correta durante toda a realização deste trabalho e pela compreensão e paciência nos momentos decisivos.

A MSc. Vera Lúcia R. Salvador, pelos ensinamentos no laboratório de Fluorescência de Raios X, pelos comentários e discussão deste trabalho e pelas palavras sempre positivas em todos os momentos.

A Dra. Maria Aparecida Faustino Pires, pelo apoio e incentivo para a realização deste trabalho.

A Dra. Ivone Mulako Sato, pela especial gentileza em permitir a utilização das instalações do laboratório de Fluorescência de Raios X.

Ao meu irmão Wilson Santo Scapin Junior, pelo apoio constante durante a realização do trabalho, pelas conversas positivas e pelos momentos de incentivos.

Aos colegas Marilene Morelli Serna e Eguiberto Galego, pela atenção e pelos ensinamentos no laboratório de Difração de Raios X que tanto contribuíram para o êxito do trabalho.

Aos colegas Marco Antonio Andrade e Paulo César Silva, pela grata colaboração confeccionando dispositivos para a preparação de amostras e disponibilizando parte da oficina.

Aos componentes da Banca que muito contribuíram com sugestões e críticas que engrandeceram este trabalho.

Aos meus pais, pelo incentivo e apoio constante no processo de elaboração do trabalho.

E a todos que direta ou indiretamente estiveram presentes no processo de elaboração do trabalho.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Definição, Classificação e Propriedades das Argilas.....	2
1.2	Difração de raios X.....	5
1.3	Florescência de raios X por dispersão de comprimento de onda....	6
1.3.1	Método de Parâmetro Fundamental.....	6
1.3.1.1	Cálculo da Intensidade teórica.....	6
1.3.1.2	Biblioteca de sensibilidade (Sensitivity Library)	9
2.	OBJETIVO.....	11
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
3.1	Grupo da Caulinita.....	12
3.2	Grupo da Clorita.....	14
3.3	Grupo da Esmectita.....	16
3.4	Vericulita.....	19
3.5	Grupo da Ilita.....	21
3.6	Argilas de camadas mistas.....	23
3.7	Sepiolita e Paligorskita.....	23
3.8	Técnicas de preparação de amostras para minerais argilosos por DRX.....	26
3.8.1	Desagregação da rocha.....	26

3.8.2	Separação de mineral argiloso do não argilosos.....	26
3.8.3	Remoção de carbonato.....	26
3.8.4	Remoção de sulfato.....	27
3.8.5	Remoção de óxido de ferro.....	27
3.8.6	Remoção de matéria orgânica.....	27
3.8.7	Obtenção de fração argila.....	28
3.8.8	Preparação da argila orientada.....	30
3.8.9	Fluorescência de Raios X por dispersão de comprimento de onda.....	32
4.	PARTE EXPERIMENTAL.....	35
4.1	Equipamentos.....	35
4.2	Materiais e reagentes.....	35
4.3	Procedimento para a Identificação de argilominerais por Difração de Raios X.....	35
4.3.1	Separação da argila do silt por decantação.....	35
4.3.2	Preparação de amostras orientadas no plano basal.....	37
4.3.3	Tratamento com etilenoglicol.....	38
4.3.4	Tratamento Térmico.....	39
4.4	Preparação de amostras para fluorescência de raios X.....	41
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
5.1	Análise Mineralógica.....	43
5.2	Análise Química.....	47
5.2.1	Aplicação do Método de Parâmetros Fundamentais (FP)...	47
5.2.2	Limite de Quantificação.....	54
5.2.3	Validação do Método.....	57
5.2.4	Resultados das amostras.....	62

6.	CONCLUSÕES.....	65
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66

APLICAÇÃO DA DIFRAÇÃO E FLUORECÊNCIA DE RAIOS X (WDXRF): ENSAIOS EM ARGILOMINERAIS

MARCOS ANTONIO SCAPIN

RESUMO

Os argilominerais são elementos estruturais do solo multiplamente aplicados segundo suas propriedades. A caracterização desse material se faz cada vez mais necessária por fatores tecnológicos, ambientais, ecológicos e legais. Neste âmbito disponibilizar uma metodologia rápida, segura e eficiente é especialmente relevante. Neste trabalho são descritos dois procedimentos, o primeiro para identificar os argilominerais encontrados em solos argilosos por difração de raios X e o segundo para determinar quantitativamente os macro e micro constituintes da argila por fluorescência de raios X (WDXRF), aplicando-se o método de parâmetros fundamentais, que, não utiliza curvas de calibração. Esses procedimentos foram aplicados em cinco amostras de solo cedidas por uma empresa de médio porte, localizada em Ipube, Pe. Os resultados por difração de raios X mostraram a predominância dos argilominerais caulinita e illita, os quais, foram confirmados por meio das análises quantitativas dos elementos majoritários por fluorescência de raios X. Os resultados para os elementos minoritários foram comparados com os valores orientadores para solo publicados pela CETESB.

APPLICATION OF X-RAY DIFFRACTION AND FLUORESCENCE (WDXRF): CLAY MINERALS TEST

MARCOS ANTONIO SCAPIN

ABSTRACT

Clay minerals are structural elements of soil applied in agreement with its properties. The characterization of this material has been necessary for technological, environmental, ecological and legal factors. In this scope to make possible a fast methodology, safe and efficient is especially important. In this work two procedures are described, the first to identify the clay minerals found in loamy soils by x-ray diffraction and the second determine quantitative constituent macro and micro of the clay by x-ray fluorescence (WDXRF), applied the fundamental parameters method, that, it doesn't use calibration curves. Those procedures were applied in five soil samples given by a company of little, located in Ipube, Pe. The results by x-ray diffraction showed the predominance of the clays minerals kaolinite and illite, the ones which, they were confirmed by means of the quantitative analyses of the majority elements by x-ray fluorescence. The results for the minority elements they were compared with the values reference for soil published by CETESB.

APLICAÇÃO DA DIFRAÇÃO E FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (WDXRF): ENSAIOS EM ARGILOMINERAIS

1. INTRODUÇÃO

O estudo dos argilominerais vem despertando crescente interesse tanto do ponto de vista acadêmico quanto tecnológico, em razão de suas inúmeras aplicações de acordo com as suas propriedades. Os argilominerais são usados no setor farmacêutico, como excipiente de medicamentos, na indústria petroquímica, como suporte de catalisadores e em outros setores, como aditivos para pinturas, betumes, construção, cosmética, agricultura, e outros.

No mercado europeu são consumidas mais de 300.000 toneladas de argilas e silicatos na alimentação animal, aproximadamente 50% do tipo sapiolita.

As argilas são empregadas na alimentação animal com múltiplas aplicações:

- ✓ Tecnológica: poder aglomerante e fluidificante (talco e caulim), fluidificação de farinha e proteção da mucosa digestiva;
- ✓ Nutrição: aumento na digestibilidade dos nutrientes (sapiolita);
- ✓ Saúde: proteção gástrica e intestinal, prevenção contra diarreias e aumento da consistência das fezes (caulim);
- ✓ Ambiente: redução da emissão de amoníaco e mau odor (sapiolita) (Castaing, J., 2002).

Neste âmbito, existe hoje uma preocupação muito grande em identificar e classificar os argilominerais segundo sua disposição estrutural (fases cristalinas) e composição química. A composição e as fases cristalinas são parâmetros fundamentais para a caracterização de solos, sedimentos e argilas. A difração de raios X é a técnica mais indicada nas determinações das fases cristalinas, porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos, separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X, além disso, apresenta vantagens quando comparada a outras técnicas, como: simplicidade e rapidez nos métodos de preparação de amostra; confiabilidade nos resultados (visto que o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina); possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e análise quantitativa destas fases.

Uma outra questão associada à caracterização de argila é a detecção e quantificação de metais pesados, uma vez que o avanço tecnológico tem aumentado substancialmente o uso de muitos elementos metálicos (como V, Cr, Co, Ni, Cu, Mn, Zn, As, Pb, Al, Se, Cd, Hg, e outros) nos processos químicos, gerando rejeitos para o meio ambiente. Esses rejeitos podem contaminar o solo e dependendo do tipo de argilomineral, nele fixar-se, conseqüentemente, impossibilitando sua aplicação, principalmente na área alimentícia.

A fluorescência de raios X é muito eficiente para esse propósito, visto que permite determinar a composição química e os metais em baixas concentrações (poluentes). Apresenta alta precisão, sensibilidade e exatidão, quando comparada às técnicas de absorção atômica e emissão com fonte de plasma. Os procedimentos de preparação de amostras são simples, não requerendo tratamentos químicos prévios, as análises quantitativas são multielementares e pode utilizar o Método de Parâmetros Fundamentais, o qual não necessita de curvas de calibração. É provavelmente a mais versátil de todas as técnicas químicas analíticas instrumentais, no que se refere à variedade de formas, tamanhos e estados físicos das amostras. Em virtude desta versatilidade, é hoje muito atrativa para as análises de materiais particulados e sólidos em suspensão.

Este trabalho apresenta uma metodologia simples e de baixo custo que permite a identificação do grupo do argilomineral, por difração de raios X e a determinação multielementar quantitativa de macro e micro constituintes de materiais argilosos, sem o uso de curvas de calibração, por meio da fluorescência de raios X (WDXRF) e o Método de Parâmetros Fundamentais.

1.1 Definição, Classificação e Propriedades das Argilas

As Argilas são rochas compostas (>50%) por partículas com dimensões inferiores a 2 μ m (diâmetro esférico equivalente), estando abaixo do poder de resolução dos microscópios ópticos.

Até o final do século XIX a estrutura cristalina das argilas era uma incógnita, e acreditava-se que eram compostas por matéria não-cristalina (amorfa) (Gomes, 1988). A mineralogia dos argilominerais só foi possível com o descobrimento dos raios X por W.C. Röntgen e do fenômeno da difração dos raios X por M. Von Laue. O posterior desenvolvimento da difração de raios X (DRX) a partir de 1913 por W. H. Bragg e seu filho, W. L. Bragg, marca o início da

cristalografia moderna (Gomes, 1984). Por meio da DRX, descobriu-se que as argilas são compostas principalmente por um grupo especial de filossilicatos, que são aluminossilicatos hidratados com estrutura em camadas. Alguns outros tipos de minerais podem ocorrer na faixa granulométrica menor que $2\mu\text{m}$, principalmente hidróxidos de Fe-Al e zeólitas, que apresentam propriedades semelhantes às dos argilominerais, quando estão na mesma fração granulométrica.

Os argilominerais são os minerais mais abundantes da superfície da crosta terrestre, formados pelo intemperismo de silicatos e constituindo parte importante de solos, rochas sedimentares continentais e sedimentos de fundo oceânico (Velde, 1992), assim como, os demais filossilicatos, são compostos por duas unidades estruturais fundamentais, que são as folhas (do grego *phyllon*, folha) tetraédricas e octaédricas.

As folhas tetraédricas se formam pelo compartilhamento de três dos quatro oxigênios de cada tetraédro, sobrando um oxigênio apical, usado nas ligações entre as folhas. Um plano ideal de tetraédros apresenta simetria hexagonal, o principal cátion é o Si^{+4} , mas pode ser parcialmente substituído por Al^{+3} e Fe^{+3} .

As folhas octaédricas são compostas por octaédros, cujos ápices são ocupados por hidroxilas, contendo cátions bivalentes (2+) ou trivalentes (3+), que formam estruturas denominadas trioctaédrica, por exemplo, $[\text{Al}_3(\text{OH})_6]$ ou dioctaédrica $[\text{Mg}_2(\text{OH})_6]$. Estas folhas são formadas pelo compartilhamento das arestas dos octaedros pelos cátions Al^{+3} e Mg^{+2} , mas podem estar presentes também Fe^{+2} ou Fe^{+3} ou outros elementos de transição e Li.

À distância entre os átomos apicais de oxigênio das folhas tetraédricas é semelhante à distância entre as hidroxilas das folhas octaédricas, o que torna possível a formação de ligações regulares entre os dois tipos de folhas. (Velde, 1995).

A classificação dos argilominerais está relacionada com a disposição dos átomos de silício em sua estrutura cristalina, que apresenta dimensões da mesma ordem de grandezas dos comprimentos de onda dos raios X, possibilitando a ocorrência da difração dos raios X sobre a estrutura desses minerais. As distâncias interplanares d , perpendiculares ao eixo c $\langle 001 \rangle$, são características para cada tipo de argilomineral, permitindo distinguí-los e classificá-los. A classificação encontra-se resumida na TAB. 1, que apresenta casos ideais de

estruturas cristalinas simples e ordenadas. Entretanto, são comuns os argilominerais formados pela alternância de camadas de diferentes filossilicatos, formando estruturas interestratificadas. As interestratificações podem ser ordenadas, onde as camadas distintas se repetem em intervalos regulares, ou turboestráticas, onde a repetição não segue padrão definido.

As micas também pertencem à família dos filossilicatos (argilominerais), a diferença reside no tipo de ligação entre os conjuntos de planos estruturais. Nos argilominerais estas ligações são feitas por forças de Van Der Waals, que pela sua baixa intensidade dão ao mineral baixa dureza e untuosidade ao tato. Nas micas os planos estruturais são interligados por cátions (em geral K^+), cuja intensidade de ligação é maior, fazendo com que a untuosidade desapareça e que a dureza seja maior.

TABELA 1 - Classificação de Filossilicatos com ênfase nos argilominerais

Proporção	Dimensão	Grupo	Subgrupo	Octaedro	Minerais
1:1	7 Å	caulinita serpentina	caulinita serpentina	tri-*	crisotilo, antigorita, lizardita, bertienita, odinita
				di-*	caulinita, dickita, nacrita, haloisita
	9 Å	talco- pirofilita		tri- di- tri-	talco pirofilita sapiolita, hectorita
	14 Å	esmeclita		di-	montmorilonita, beidelita, nontronita
2:1	14 Å	vermiculita		tri- di-	vermiculita vermiculita
	10 Å	ilita		tri- di-	ilita ilita, glauconita
	10 Å	mica		tri- di-	biotita, flogopita, lepidolita muscovita, paragonita
	10 Å	mica quebradiça		di-	margarita
2:1:1	14 Å	clorita		tri-tri	nome baseado no cátion (Fe^{+2} , Mg^{+2} , Mn^{+2} , Ni^{+2}).
				di-di	Donbasita
				di-tri tri-di	Suodoita, cookeita Ex. desconhecido

tri-* = trioctaédrico; di- = dioctaédrico

FONTE – MOORE, D. M. *X-ray Diffraction and the identification and analysis of clay mineral*. 1993. p. 131.

1.2 Difração de Raios X

A difração de raios X é um fenômeno de interação entre a radiação eletromagnética (raios X) e a matéria ordenada. Para a ocorrência da difração é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente, seja da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico do material analisado, ou seja, da ordem de angstrom. A incidência de raios X sobre um átomo provoca o espalhamento da radiação em todas as direções. A interferência construtiva dos raios X espalhados, provenientes de vários átomos, caracteriza a difração. No caso de um cristal, a seqüência ordenada e periódica de átomos, pode ser visualizada como um conjunto de planos, os quais são denominados planos cristalográficos e indexados por meio dos índices de Miller (hkl). O espalhamento coerente dos raios X (mesma energia da radiação incidente) por um conjunto de planos cristalinos (hkl) ocorre em um ângulo bem definido, denominado ângulo de Bragg. A condição é estabelecida pela Lei de Bragg (Eq. 1) (Klug & Alexander, 1974).

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \text{ sen } \theta_{hkl} \quad (1)$$

onde n é a ordem de difração (normalmente considera-se $n = 1$); λ é o comprimento de onda da radiação incidente; d_{hkl} é a distância interplanar e θ_{hkl} é o semi-ângulo de difração medido em relação aos raios incidentes. Os valores de d_{hkl} para compostos padrões estão tabelados, disponíveis em micro-fichas ou CD-ROM no sistema ICDD (JCPDS) da International Union of Crystallography.

Na caracterização de argilas, o elevado teor de quartzo e sua facilidade de orientar-se, resultam em picos bem definidos e de alta intensidade, prejudicando muitas vezes, a identificação e caracterização das demais fases.

Neste trabalho é descrito um procedimento rápido e eficiente para identificar os argilominerais, que minimiza a presença do quartzo (interferente na identificação dos argilominerais) e facilita a identificação das demais fases.

1.3 Fluorescência de raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF)

A Fluorescência de raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF), consiste em incidir um feixe de raios X em uma amostra e produzir radiações fluorescentes (transições eletrônicas dos elétrons das camadas mais internas dos átomos), que são características para cada elemento químico. Estas radiações são difratadas por um cristal analisador (de acordo com a Lei de Bragg) e captadas por um detector.

A técnica WDXRF é aplicada para a determinação qualitativa e quantitativa de maiores e menores constituintes e traços em diversos tipos de materiais, incluindo solos. As vantagens dessa técnica são: análises químicas multielementares sem o uso de curvas de calibração (Método de Parâmetros Fundamentais), alta sensibilidade, metodologias não destrutivas e rápidas.

1.3.1 Método de Parâmetros Fundamentais (FP)

1.3.1.1 Cálculo da Intensidade Teórica

O Método de Parâmetros Fundamentais (FP) consiste em calcular a intensidade teórica dos elementos químicos por meio de amostras de composição química conhecida, (próxima ou não da amostra) submetida aos parâmetros instrumentais bem definidos, como excitação do tubo de raios X e geometria óptica.

Relacionando-se a intensidade fluorescente teórica calculada e a medida para cada elemento químico, pode-se obter uma curva de sensibilidade do equipamento e assim, determinar a composição química e as impurezas de amostras desconhecidas.

O método foi apresentado em 1955 por Sherman, passando por modificações em 1966 por Shiraiwa e Fujino. Nestes últimos algoritmos foi introduzida uma correção para a radiação fluorescente secundária, graças ao advento dos modernos computadores, que possibilitaram cálculos mais refinados. Em 1968, Criss e Birks conseguiram quantificar matematicamente a intensidade fluorescente em termos de parâmetros físicos fundamentais e parâmetros instrumentais, que são as bases para as correções do efeito de matriz. As maiores dificuldades encontradas referem-se às expressões que constavam de

integrais múltiplas, laboriosas de serem resolvidas na prática. Outra dificuldade consistia também na obtenção do espectro primário do tubo de raios X com precisão. A partir de 1977, o método começou a ser utilizado para filmes finos e atualmente é utilizado para qualquer tipo de amostra.

Os cálculos teóricos para a intensidade fluorescente de raios X baseiam-se nos seguintes critérios (Kataoka, Y., 1989):

- ✓ Todos os elementos devem estar uniformemente distribuídos na amostra;
- ✓ A intensidade fluorescente característica é proporcional à concentração do elemento medido;
- ✓ Os efeitos de intensificação e ou absorção da matriz podem ser calculados usando-se as constantes físicas, isto é, coeficiente de absorção de massa, rendimento de fluorescência, etc;
- ✓ A intensidade fluorescente de raios X proveniente da amostra é dependente da configuração do equipamento e das condições de medida.

De acordo com esses critérios a intensidade teórica é calculada por meio da Eq. 2.

$$I_i = I_{Pi} + I_{Si} \dots\dots\dots(2)$$

onde;

I_i = intensidade teórica;

I_{Pi} = excitação primária e

I_{Si} = excitação secundária.

As intensidades de excitação primária e secundária são obtidas por meio da Eq. 3 e Eq. 4, respectivamente.

$$I_{Pi} = \frac{K(\lambda_i)}{\text{sen } \psi_2} \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_e^i} \frac{Q_i(\lambda)}{X} I_0(\lambda) d\lambda \dots\dots\dots(3)$$

$$I_{Si} = \frac{K(\lambda_i)}{2 \text{sen } \psi_2} \sum_j \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_e^j} \frac{Q_j(\lambda) Q(\lambda_j)}{X} I_0(\lambda) \cdot Y \cdot d\lambda \dots\dots\dots(4)$$

Os algoritmos Q, X e Y são obtido por meio das Eq. 5, Eq.6 e Eq.7, respectivamente.

$$Q_i(\lambda) = \tau_i(\lambda) W_i \left(1 - \frac{1}{j_i}\right) \omega_i R_p^i \dots\dots\dots(5)$$

$$X = \frac{\mu(\lambda)}{\text{sen } \psi_1} + \frac{\mu(\lambda_i)}{\text{sen } \psi_2} \dots\dots\dots(6)$$

$$Y = \frac{\text{sen } \psi_1}{\mu(\lambda)} \ln \left[1 + \frac{\mu(\lambda)}{\mu(\lambda_j) \text{sen } \psi_1} \right] + \frac{\text{sen } \psi_2}{\mu(\lambda_i)} \ln \left[1 + \frac{\mu(\lambda_i)}{\mu(\lambda_j) \text{sen } \psi_2} \right] \dots\dots(7)$$

Na TAB. 2 são apresentadas as abreviações das fórmulas para os cálculos da intensidade teórica.

TABELA 2 – Abreviações utilizadas nas equações para os cálculos da intensidade teórica.

K	fração da radiação fluorescente que passa através do colimador em direção ao cristal analisador;
I_0	radiação incidente proveniente do espectro primário de raios X;
ψ_1, ψ_2	ângulos incidentes e emergentes;
W_i	composição química;
μ_λ	coeficiente de absorção de massa total;
$\tau_i(\lambda)$	coeficiente de absorção de fóton;
ω_i	rendimento de fluorescência;
$1 - \frac{1}{J_i}$	absorção “Jump”
R_p^i	probabilidade de ocorrer transição;
λ_i, λ_e^i	comprimento de onda de raios X fluorescente e absorção “edge”;
$\lambda_{\min}$	comprimento de onda mínimo.

Na FIG. 1 é mostrado a produção das radiações secundárias dos elementos i e j , a excitação primária I_{p_i} para um comprimento de onda λ_i , incidindo com um ângulo ψ_1 , em uma amostra infinitamente espessa (“bulk”), sofrendo absorção do elemento j e intensificação do elemento i .

FIGURA 1 – Excitação primária e secundária em uma amostra infinitamente espessa

1.3.1.2 Biblioteca de Sensibilidade (Sensitivity Library)

A sensibilidade instrumental é um fator de conversão entre a intensidade medida e a teórica, é função do sistema óptico do equipamento, da eficiência de reflexão do cristal analisador e da eficiência das contagens do detector, variando para cada elemento químico.

Por meio do Método de Parâmetros Fundamentais a sensibilidade instrumental é determinada para cada elemento analisado. Utilizando-se amostras “padrão” (material de referência), pode-se estabelecer uma correlação entre a sensibilidade instrumental e número atômico do elemento, que são armazenadas em uma biblioteca. Para os elementos não medidos, a sensibilidade pode ser determinada por interpolação. É recomendado medir o maior número possível de elementos, para obter-se resultados mais exatos.

O uso de elemento puro é preferível, porém compostos também podem ser utilizados, desde que se conheça sua fórmula química.

Por meio dos dados armazenados na biblioteca de sensibilidade, é possível analisar os elementos de $Z=5$ (boro) a $Z=92$ (urânio), quer seja, em alta ou baixa concentração.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é aplicar a difração e a fluorescência de raios X (WDXRF) para ensaios em argilominerais visando:

- ✓ Implantar no laboratório de difração de raios X, do IPEN/SP, uma metodologia que permita classificar os diferentes tipos de argilominerais em função de sua estrutura cristalina, utilizando-se procedimentos simples e rápidos;
- ✓ Implantar no laboratório de fluorescência de raios X, do IPEN/SP, uma metodologia que permita determinar a composição química e metais pesados em argilas, por meio de procedimento simples e sem o uso de curva de calibração;
- ✓ Aplicar esses procedimentos em cinco amostras, fornecidas por uma indústria de médio porte, instalada na cidade de Ipube, Pe, denominadas: Lama, B, R, G1, e G2.
- ✓ Disponibilizar essas metodologias para estudos de argilominerais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Grupo da Caulinita

O grupo da caulinita inclui os minerais dioctaédricos (caulinita, dickita, nacrita, e haloisita) e trioctaédricos (antigorita, chamosita, chrisotila e cronstedita). A unidade estrutural primária deste grupo é composta por uma folha octaédrica condensada com uma folha tetraédrica. Nos minerais dioctaédricos os sítios são ocupados por alumínio e nos trioctaédricos por magnésio e ferro. A caulinita e a haloisita apresentam estruturas de camadas simples, mostrado na FIG. 2, a dickita e a nacrita apresentam a mesma estrutura, entretanto, a seqüência de empilhamento das camadas são diferentes (Dixon, 1989; Moore e Reynolds, 1997).

A caulinita, a dickita, e a nacrita ocorrem na forma de pratos e a haloisita na forma tubular, isto porque apresenta água entre suas folhas. Todos os associados do grupo da caulinita formam-se durante alterações hidrotérmicas ou desgaste de feldspato sobre condições ácidas, mas a caulinita e a haloisita provavelmente em solos (Deer et al., 1975; Swindale, 1975).

As caulinitas dioctaédricas são identificadas após aquecimento (500-550°C), visto que seus padrões de difração desaparecem, já que se tornam amorfos aos raios X. Na FIG. 3 é mostrado o padrão de DRX da caulinita (radiação Cu K α , λ = 1,54 Å), natural, solvatado em etilenoglicol e aquecido a 400 e 550°C. Podemos observar que o pico mais intenso <001> desaparece quando a amostra é aquecida a 550°C, fato que confirma a presença da caulinita.

De acordo com Biscaye, 1965, as caulinitas são diferenciadas das cloritas pela comparação de picos (caulinita 3.58 Å, clorita 3.54 Å).

De acordo com Moore e Reynolds, 1997, apenas o aquecimento não permite diferenciar a caulinita da clorita, já que os picos de clorita <002>, <003> e <004> também desaparecem com esse tratamento, eles sugerem tratamentos de saturação com diferentes complexos, por exemplo, desidratação da haloisita para distinguir a caulinita saturada com formolamida.

FIGURA 2 – Estrutura cristalina da caulinita.¹

FIGURA 3 – Padrão DRX da caulinita natural, solvatado em etilenoglicol e aquecida a 400 e 550°C.¹

¹ <http://pubs.usgs.gov/of/of01-041/html/docs/clay.htm>

3.2 Grupo da Clorita

A estrutura da clorita é formada por camadas regulares de mica ligadas (2:1), carregadas negativamente, alternadas por folhas octaédricas de brucite, carregadas positivamente. Estão associados ao grupo, os minerais brunsvigita, chamosita, clinochlore, cookita, diabantita, nimita, pennantita, rapidolita, sheridanita e thuringita. Esses minerais são diferenciados por meio do tipo e quantidade de substituições que ocorrem dentro da camada de brucita, e pelas posições tetraédrica e octaédrica das camadas de mica. São formadas por rochas metamórficas e ígneas (produtos de alteração hidrotermica de minerais ferromangânês) e sedimentos argilosos (Deer et al., 1975). Na FIG. 4 é mostrada a estrutura cristalina da clorita.

As cloritas têm seus picos $<001>$ entre 14-14,4 Å, dependendo da espécie individual. As posições de pico não se alteram por saturação iônica, solvatação com etilenoglicol ou aquecimento, entretanto, quando aquecidas a 500°C, as suas intensidades de pico são alteradas (Barnhisel e Bertsch, 1989; Moore e Reynolds, 1997). Normalmente o pico de clorita $<001>$ pode aumentar consideravelmente e os picos de ordens maiores ser notavelmente atenuados. Em amostras poli-minerais, a clorita pode ser distinguida da caulinita por comparação dos picos (caulinita 3.58 Å e clorita 3.54 Å), da esmectita pela expansão (quando solvatada em etilenoglicol) e contração (quando aquecida a 400°C) e da vermiculita pelo progressivo desaparecimento do pico $<001>$ durante os tratamentos de aquecimento. Na FIG 5 é mostrado o padrão DRX da rapidolita (radiação Cu K $_{\alpha}$, $\lambda = 1,54$ Å) natural, solvatado em etilenoglicol e aquecido a 400 e 550°C, podemos observar o aumento da intensidade do pico $<001>$ e a atenuação do $<002>$, quando a amostra é aquecida a 550°C.

FIGURA 4 – Estrutura cristalina da clorita.¹

FIGURA 5 – Padrão DRX da rapidolita natural, solvatado em etilenoglicol e aquecido a 400 e 550°C¹

¹ <http://pubs.usgs.gov/of/of01-041/html/docs/clay.htm>

3.3 Grupo da Esmeclita

Os associados do grupo da esmeclita incluem os minerais dioctaédricos; montmorilonita, beidelita e nontronita e os minerais trioctaédricos, hectorita (rico em Li), saponita (rico em Mg) e sauconita (rico em Zn). A estrutura é formada por duas folhas tetraédricas e uma octaédrica com um alumínio central, mostrado na FIG. 6.

As camadas são contínuas nas direções **a** e **b**, apresentando ligações fracas e excelente clivagem, o que permite a entrada de água e outras moléculas entre suas folhas, provocando a expansão na direção **c**.

As esmeclitas são resultados do desgaste de rochas, favorecidas por terrenos levemente alcalino, baixo nível de escoamento (como ambiente marinho) e alto teor de silício e magnésio (Borchardt, 1977). Outros fatores que favorecem a formação de esmeclita são a disponibilidade de cálcio, baixa quantidade de potássio e pouca drenagem, uma vez que a água pode lixiviar íons livres (Deer et al., 1975). As esmeclitas são usadas na indústria como filtros, absorventes, retentores e componentes de fluídos de perfuração.

Os padrões de difração das esmeclitas são caracterizados pela reflexão do plano basal $\langle 001 \rangle$ a 14Å, que varia com a umidade, exposições a certas moléculas orgânicas, tratamentos por temperatura e troca de cátions (Wilson, 1987). Quando saturadas com etilenoglicol, a reflexão $\langle 001 \rangle$ expande-se para ~17Å. Quando aquecidas a 400°C, a reflexão $\langle 001 \rangle$ se contrai para ~10 Å, com a diminuição da intensidade (a diminuição da intensidade está relacionada à quantidade de troca catiônica e tipo da esmeclita). Isto é mostrado nas FIG. 7, 8 e 9 para a saponita, a nontronita e a montmorilonita (radiação Cu K $_{\alpha}$, $\lambda = 1,54$ Å). As esmeclitas isoladas podem ser diferenciadas por picos de ordem superiores ou pela saturação por cátions, por exemplo, as esmeclitas dioctaédricas apresentam reflexão $\langle 060 \rangle$ em 1.50-1.52Å, enquanto que as trioctaédricas em 1.53-1,54 Å. A saturação por Li pode ser usada para diferenciar montmorilonita de beidelita (Schultz, 1969).

FIGURA 6 – Estrutura cristalina da esmectita.¹

FIGURA 7 – Padrão DRX da saponita natural, solvatado em etilenoglicol e aquecido a 400°C¹

¹ <http://pubs.usgs.gov/of/of01-041/html/docs/clay.htm>

FIGURA 8 – Padrão DRX da nontronita natural, solvatado em etilenoglicol e aquecido a 400 e 550°C¹

FIGURA 9 – Padrão DRX da montmorilonita natural, solvatado em etileno glicol e aquecido a 400 e 550°C¹

¹ <http://pubs.usgs.gov/of/of01-041/html/docs/clay.htm>

3.4 Vermiculita

A estrutura da vermiculita saturada com magnésio apresenta uma camada octaédrica, coordenada por íons magnésio, entre duas folhas tetraédricas, que estão separadas da camada octaédrica por moléculas de água (Mathieson, 1958). A progressiva remoção de água das intercamadas resulta nas fases: 14.36Å (duas moléculas de água), 11.59Å, (uma molécula de água) e 9.02Å (totalmente desidratada) (Walker, 1975). Considerando-se que as camadas são eletricamente neutras e os cátions nas intercamadas só ocupam um-terço dos sítios disponíveis, a coesão entre estas camadas são tipicamente fracas. Na FIG. 10 é mostrada a estrutura cristalina da vermiculita.

As vermiculitas são formadas em sedimentos, pela alteração dos minerais micacêneos (biotita e clorita para vermiculita trioctaédrica e moscovita para vermiculita dioctaédrica) (Moore e Reynolds, 1997). As formadas por alterações de mica são raras em sedimentos marinhos, quando presentes, são derivadas de material vulcânico ou clorita (Deer et al., 1975).

A identificação da vermiculita é problemática em virtude da variação de suas características. A dioctaédrica apresenta um pico $\langle 001 \rangle$ a 14Å, que não se expande quando solvatada com etilenoglicol. Quando aquecida a 400°C, ocorre uma contração para ~12Å e a 550 °C para ~11Å. A trioctaédrica, aquecida a 400°C, apresenta um pico $\langle 001 \rangle$ a 14Å, que se desloca para ~10Å e nenhuma mudança ocorre quando aquecida a 550°C. Podem também ser diferenciadas pelas reflexões (060) (1.50Å e 1.52-1.54Å), respectivamente (Douglas, 1989). Na FIG 11 é mostrado o padrão DRX da vermiculita (radiação Cu K_{α} , $\lambda = 1,54$ Å) natural, solvatada em etilenoglicol, saturada com magnésio e potássio (aquecida a 500°C) e o padrão calculado. Podemos observar a diminuição de intensidade na amostra glicolada, o desaparecimento de todas as fases na amostra saturada com magnésio (aquecida a 500°C), a contração do pico $\langle 001 \rangle$ de 14,37Å para 9,99Å na amostra saturada com potássio (aquecida a 500°C).

FIGURA 10 – Estrutura cristalina da vermiculita, projeção do plano X, Z.¹

FIGURA 11 – Padrão DRX da vermiculita natural, solvatada em etilenoglicol, saturadas com Mg e K (aquecida a 500°C) e calculado.¹

¹ <http://pubs.usgs.gov/of/of01-041/html/docs/clay.htm>

3.5 Grupo da Illita

Neste grupo estão os minerais micacêneos, dioctaédricos. A illita possui uma estrutura similar a moscovita, constituída por duas folhas interna tetragonal de sílica, com uma folha central octaédrica, possui maior teor de silício, magnésio, ferro, e água e menor de alumínio e potássio intercamadas, que a moscovita (Bailey, 1980). Sua variabilidade de empilhamento está associada à força intercamadas, que é baixa, em razão da presença de alguns cátions. Na FIG. 12 é mostrada a estrutura cristalina da illita.

O grupo da illita é formado pelo desgaste de silicatos (principalmente feldspato), pela alteração de outros minerais argilosos e degradação da moscovita, favorecida por condições alcalina e alta concentração de alumínio e potássio (Deer et al., 1975). O grupo é caracterizado por picos intensos $\langle 001 \rangle$ a $10\text{\AA}$ e $\langle 003 \rangle$ a $3.3\text{\AA}$, que permanecem inalterados, pela solvatação em etilenoglicol, saturação por potássio e aquecimento a 550°C .

Na FIG 13 é mostrado o padrão DRX da illita (radiação Cu K_{α} , $\lambda = 1,54\text{\AA}$), natural, solvatado em etileno glicol e aquecido a 400 e 550°C . Podemos observar que os tratamentos aplicados não alteram as reflexões $\langle 001 \rangle$ e $\langle 003 \rangle$

FIGURA 12 – Estrutura cristalina da ilita. ¹

FIGURA 13 – Padrão DRX da ilita natural, solvatado em etileno glicol e aquecido a 400 e 550°C ¹

¹ <http://pubs.usgs.gov/of/of01-041/html/docs/clay.htm>

3.6 Argilas de Camadas mistas

Os minerais argilosos de camadas mistas são formados por diferentes tipos de argilas alternadas. A mistura ou interestratificação pode ser regular (ordenado ou segregado) ou ao acaso (MacEwan e Ruiz-Amil, 1975; Reynolds, 1980; Wilson, 1987). Normalmente as argilas de camadas mistas incluem: illita-vermiculita, illita-esmectita, clorita-vermiculita (corrensita), clorita-esmectita e caulinita-esmectita.

As argilas interestratificadas são formadas pela remoção ou substituição de cátions (K^+), provocada por intempéries. As alterações hidrotérmicas ou a remoção de hidroxilas intercamadas representam, em alguns casos, o estágio intermediário de expansão e contração ou vice versa (MacEwan e Ruiz-Amil, 1975; Sawhney, 1989). As estruturas interestratificadas regulares são identificadas por reflexão basal $\langle 001 \rangle$, com a correspondente soma das distâncias interplanares dos componentes individuais (Sawhney, 1989). Por exemplo: illita-esmectita interestratificada regularmente, quando saturada com magnésio e glicolada, pode ser identificada por um pico de difração $\langle 001 \rangle$ a $\sim 27\text{\AA}$, correspondendo à illita ($10\text{\AA}$) e esmectita ($17\text{\AA}$), respectivamente. As estruturas interestratificadas ao acaso (randomly), por exemplo: illita-clorita, identificadas pelos picos de difração $\langle 001 \rangle$ entre 10 e $14\text{\AA}$.

3.7 Sapiolita e Paligorskita

A morfologia da sapiolita e paligorskita é fibrosa ou lisa, constituídas de magnésio e silicatos, a paligorskita apresenta maior diversidade em sua estrutura, com menor teor de magnésio e maior de alumínio (Caillere e Henin, 1961; Moore e Reynolds, 1997).

As estruturas desses minerais são similares, o tetraédro aponta na mesma direção da folha 2:1, que se estende na direção do eixo **a** e tem o eixo **b** comum, com os três tetraédros ligados na cadeia da sapiolita, dois ligados na cadeia da paligorskita (Singer, 1989) e canais retangulares, que possuem os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis, zeólita hidratada e moléculas de água, ligadas pelas extremidades das folhas. Nas FIG. 14 e 15 são mostradas as estruturas da sapiolita e paligorskita.

A sapiolita e paligorskita requerem condição alcalina, altos teores de silício e magnésio para se estabilizarem (Singer, 1989) e estão associadas a baixas

latitudes e climas semi-áridos. Os maiores depósitos foram formados em mares e lagos, por sedimentos químicos, reconstituição de esmectitas, alterações hidrotérmicas de materiais vulcânicos e calcários pela cristalização direta (Callen, 1984). Em virtude de suas propriedades de absorção, a saponita e paligorskita são utilizadas comercialmente como filtros, agentes clarificantes e na reciclagem de lubrificantes.

As fibras naturais da saponita e paligorskita evitam a formação de agregados orientados, o que aumenta a intensidade das reflexões $\langle 001 \rangle$ e $\langle 011 \rangle$. Na FIG. 16 é mostrado o padrão DRX da saponita (radiação $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), natural, solvatado em etilenoglicol e aquecido a 400 e 550°C, é observado o pico $\langle 110 \rangle$ a 12,3Å. Na FIG. 17 é mostrado o padrão DRX da paligorskita (radiação $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), natural, solvatado em etilenoglicol e aquecido a 400 e 550°C, é observado o pico $\langle 110 \rangle$ a 10,4Å. Estes picos são inalterados pela solvatação em etilenoglicol, mas o aquecimento acima de 400°C, reduz suas intensidades. O aquecimento acima de 550°C, elimina completamente o pico $\langle 011 \rangle$ e novos picos para a saponita surgem em 10,4 e 8,2 Å.

FIGURA 14 – Estrutura cristalina da saponita.¹

¹ <http://pubs.usgs.gov/of/of01-041/html/docs/clay.htm>

FIGURA 15 – Estrutura cristalina da paligorskita.¹

FIGURA 16 – Padrão DRX da sepiolita, natural, solvatado em etilenoglicol e aquecido a 400 e 550°C¹

FIGURA 17 – Padrão DRX da paligorskita, natural, solvatado em etilenoglicol e aquecido a 400 e 550°C¹

¹ <http://pubs.usgs.gov/of/of01-041/html/docs/clay.htm>

3.8 Técnicas de preparação de amostras de minerais argilosos para a DRX

As técnicas de preparação de amostras para os ensaios por difração de raios X dependem de fatores como materiais, equipamentos e propósitos do ensaio, isto é, qualitativo ou quantitativo, por isso, não existe um simples método de preparação de amostras. Moore e Reynolds (1997).

3.8.1 Desagregação da rocha

Segundo Moore e Reynolds (1997), as amostras de rocha que requerem diferentes tratamentos podem ser classificadas como:

- a) Arenito (sílica cimentada), pedras, conchas e xisto petrificado;
- b) Calcário e dolomita;
- c) Gesso (sulfato de cálcio hidratado) e
- d) Materiais não consolidados, tais como, solos e sedimentos modernos.

A redução do tamanho de grão desses materiais não deverá ser feita por trituração ou moagem, já que se tornaria impossível a separação dos minerais argilosos dos não-argilosos, visto que estariam com o mesmo tamanho de grão. As amostras devem ser desagregadas em almofariz, utilizando-se pistilo com ponta de borracha e suave pressão, para aumentar a área da superfície específica.

3.8.2 Separação de mineral argiloso do não argiloso

Os minerais não-argilosos mais comuns são: quartzo, feldspato, calcário, gesso, pirita, zeólitas e óxidos de ferro. A separação é feita por meio de desagregação em almofariz, ultra-som e decantação, a fração fina é separada da fração grossa e extraída por drenagem.

Segundo Moore (1933), ~10g de amostra são adicionadas em 200mL de água destilada, e submetida ao ultra-som por 3-5 minutos (300W) (tempo longo de irradiação pode causar esfoliação nas estruturas cristalinas dos minerais).

3.8.3 Remoção de carbonato

Segundo Moore e Reynolds (1997), a remoção de carbonato é realizada tratando-se 15 a 30g de amostra dispersada em 50mL de água destilada, com HCl concentrado. O HCl é gotejado com cuidado para evitar que o meio torne-se

muito ácido. A ausência de efervescência indica que todo o carbonato foi removido.

Ostrum (1961), realizou a remoção de carbonato usando uma solução de ácido acético (0,3M) em banho de gelo.

Jackson (1969), recomenda o aquecimento da amostra (desagregada) e o uso de uma solução de ácido acético tamponado com acetato de sódio em pH 5.

3.8.4 Remoção de sulfato

Bodine e Fernald (1973), realizaram a remoção de sulfato tratando 20g de amostra (desagregada) com 600mL de solução de EDTA (0,2M). A mistura foi aquecida à fervura por 4 horas. O sobrenadante contendo o sulfato foi separado por centrifugação e descartado. O resíduo insolúvel foi lavado por várias vezes.

3.8.5 Remoção de óxido de ferro

A remoção de óxido de ferro é necessária quando se utiliza tubo de raios X com ânodo de Cu. A presença de ferro aumenta a radiação de fundo, “mascarando” os picos de alguns minerais, além disso, inibe a dispersão dos argilominerais. Jackson (1969), recomenda o tratamento pelo método CBD (citrato/bicarbonato/ditionita). O método não é recomendado para grandes quantidades de óxido de ferro.

3.8.6 Remoção de matéria orgânica

A matéria orgânica pode alargar os picos de difração, aumentar a radiação de fundo e inibir a dispersão de outros minerais. É removida tratando-se a amostra com agentes oxidantes fortes.

Gluskoter (1965), recomenda tratar a amostra com 10 a 20mL de NaOCl em pH 9,5, ajustado com HCl. A mistura é aquecida até ebulição por 15 minutos, centrifugada por 5 min em rotação de 800 rpm. O sobrenadante é descartado e o procedimento é repetido até a remoção total.

Moore e Reynolds (1997), sugerem a remoção da matéria orgânica, tratando 50mL da suspensão com 10mL H₂O₂ (110 volumes), sob agitação e aquecimento (70 °C), a separação é feita por meio de centrifugação.

3.8.7 Obtenção da fração argila

Segundo Moore e Reynolds (1997), após a aplicação dos tratamentos adequados, teremos uma amostra ideal, ou seja, partículas como simples cristais. Para evitar a floculação do material (pela presença de sais remanescentes dos tratamentos) ele recomenda a dispersão da amostra em 200mL de água destilada seguido de centrifugação. Com a repetição deste procedimento por três ou quatro vezes, o sobrenadante apresentará uma turbidez ou baixa opalescência, indicando o início da dispersão e o processo deverá ser completado com a adição de agente dispersante adequado.

Todos os agentes dispersantes têm em comum, produzir um “tampão” na suspensão (em pH acima do neutro). O dispersante mais eficiente possui íons fosfatos, o qual promove a dispersão. Presume-se que íons fosfatos sejam adsorvidos à extremidade dos argilominerais e ocorra a inversão da carga positiva impedindo a floculação. O fosfato de sódio é o mais utilizado e a sua concentração não deverá ser muito alta, visto que poderá ocorrer floculação, pelo motivo do aumento da força iônica. Aproximadamente 10^{-3} - 10^{-4} M são suficientes para 200mL de suspensão, o que equivale a 20-30mg de reagente. Após a adição do reagente a amostra é dispersa em ultra-som, repousada alguns minutos e agitada suavemente com uma espátula.

A separação da fração argila (partículas com diâmetro esférico $<2\mu\text{m}$), está fundamentada na Lei de Stokes e é aplicada estritamente para partículas esféricas, o que não é válido para as folhas de argilominerais. Assim, quando dizemos que um cristalito de argilomineral é de $1\mu\text{m}$, nós consideramos que esse cristalito tenha a mesma velocidade de queda de uma esfera de $1\mu\text{m}$ de densidade equivalente. Sabemos que uma folha cairá no do ar, mais lentamente que uma esfera de mesmo volume, logo, um cristalito de argilomineral de $1\mu\text{m}$ é bem maior.

As partículas de tamanho próximo de $20\mu\text{m}$, presentes em um fluído, obedecem a Lei de Stokes, ou seja, uma expressão numérica que descreve uma partícula puxada por gravidade, resistente por um fluído. O balanço dessas duas forças resultam em uma velocidade final (V_F) (não acelerada), inversamente proporcional a viscosidade do líquido (ν) e proporcional a força da gravidade (g) (em cm/s^2). Também é proporcional, à diferença de densidade entre as partículas

do líquido ($d_p - d_l$) e do diâmetro quadrado da partícula (D^2) em centímetros (isto é, o tamanho da superfície que resiste ao movimento no fluido), (Eq 8).

$$V_F = g(d_p - d_l) \frac{D^2}{18\nu} \quad (8)$$

Na Lei de Stokes pode-se introduzir o termo velocidade = altura do cilindro/tempo

($V = \frac{h}{t}$), obtendo-se a (Eq.9)

$$t = 18\nu \frac{h}{g} (d_p - d_l) D^2 \quad (9)$$

A Eq. 9 permite calcular a altura (h), queda da partícula (em centímetros) em um determinado intervalo de tempo (t) (em segundos).

Na TAB. 3 é apresentado a diferença de tempo de sedimentação por gravidade, para as partículas dispersas em água em função do tamanho de partícula.

TABELA 3 – Diferenças para o tempo de sedimentação por gravidade para partículas dispersas em água a 20 °C. (densidade =2,65).

Diâmetro de partícula (μm)	h	min	s
50	***	***	22
20	***	2	20
5	***	37	30
2	3	50	***

Tabela adaptada para representação de dados do Jackson, 1969.

3.8.8 Preparação da argila orientada

Segundo Hughes et al. (1994), as amostras para ensaios de difração de raios X devem ser lisas, (não apresentar rugosidade) planas, espessas e homogêneas ao longo da profundidade ou espessura.

Moore e Reynolds (1997), recomendam quatro métodos de preparação de amostra orientada no plano basal $\langle 001 \rangle$.

- a) Método da lâmina de vidro: consiste em depositar por meio de conta gota, alíquotas da suspensão sobre a superfície de uma lâmina de vidro (utilizada em microscópio, 2,7 x 4,6cm), com o cuidado de não deixar transbordar, em seguida e secá-la em uma estufa por 1h a 90 °C. Esse método é o mais utilizado em ensaios de rotina e apresenta como vantagem a simplicidade na preparação da amostra, apresentando orientação satisfatória. Normalmente as partículas apresentam-se segregadas sobre a lâmina. O filme de argila é muito fino e para obter-se boa intensidade de difração é recomendada a leitura em ângulos moderados a altos.
- b) Método do emplastro: consiste em adicionar sobre uma lamínula de vidro, uma ponta de espátula (alguns mm³) de amostra em ~10mm de diâmetro e estendê-la completamente sobre a lamínula com o auxílio da espátula. Adicionar uma ou duas gotas de solução dispersante e misturar até obter-se uma pasta. Quando aplicado corretamente não apresentará segregação. Não é recomendado para amostras ricas em caulinita.
- c) Método de filtragem em sistema “Millipore”: consiste em realizar a filtragem da suspensão e transferir o material filtrado para uma lamínula de vidro por inversão (sobrepor o papel de filtro com a face que contém a amostra sobre uma lamínula de vidro, tal qual colar um adesivo sobre o vidro). Secar a amostra por 3 a 4 min a 50 °C e retirar lentamente o papel de filtro. O método produz algumas falhas na orientação dos cristalitos, mas a superfície de argila apresenta-se representativa. O método é recomendado para análises quantitativas.
- d) Método da Placa porosa centrifugada: Esse método produz agregados espessos com alto grau de orientação preferencial e por essa razão apresenta excelentes padrões de difração. Para a aplicação do método é necessário um dispositivo similar o da FIG. 16. O dispositivo pode ser

confeccionado em alumínio ou outro material. Uma placa porosa cerâmica retangular de ~2,5 x 4,5cm é utilizada como substrato. A placa é fixada ao dispositivo, colocada em uma “cubeta” (suporte adequado para centrifugação), em seguida a suspensão de argila é transferida e centrifugada por 10min a 2000rpm. O sobrenadante é descartado e a placa é removida do dispositivo e seca a temperatura inferior a 100 °C. A grande vantagem desse procedimento é utilizar a mesma amostra para tratamentos posteriores, incluindo tratamentos térmicos.

FIGURA 16 – Dispositivo de alumínio para o método de placa porosa

Na TAB. 4 é apresentado um resumo das diferentes preparações de amostra, considerando-se as vantagens, desvantagens, nível de dificuldade e aplicação.

TABELA 4 – Comparação para os diferentes métodos de preparação de amostra

Método	Vantagem	Desvantagem	Dificuldade	Aplicação
Lâmina de vidro	Rápido	Todas	Baixa	Análises qualitativas
Emplastro	Moderadamente homogêneo	Muitas	Moderada	Minerais argilosos e não argilosos
Filtragem	Agregados homogêneos	Intensidades parciais	Moderada	Análises quantitativas
Placa porosa	Excelentes intensidades	Agregados não homogêneos	Alta	Estudo de estruturas cristalinas

Tabela adaptada para representação de dados de Moore e Reynolds, 1997.

3.9 Fluorescência de Raios X (WDXRF)

Segundo Kataoka (1989), por meio do Método de Parâmetros Fundamentais é possível realizar análises químicas semi-quantitativas e quantitativas sem o uso de curva de calibração. Neste trabalho, ele apresenta os resultados semiquantitativos obtidos para liga de cobre, aço inoxidável e rochas. É descrito também o conceito de biblioteca de sensibilidade, introduzido pela Rigaku, isto é, a sensibilidade instrumental.

A sensibilidade instrumental é um fator de conversão entre a intensidade medida e a teórica, é uma função do sistema óptico do instrumento, da eficiência de reflexão do cristal analisador, da eficiência de contagens do detector e excitação do tubo de raios X.

As intensidades de raios X, de um elemento químico selecionado em uma amostra, de composição conhecida, são medidas, obtendo uma correlação entre a sensibilidade instrumental e número atômico do elemento. Essas informações são armazenadas na biblioteca para todos os elementos medidos e os elementos não medidos são determinados por interpolação.

O Método de Parâmetros Fundamentais juntamente com a biblioteca de sensibilidade fornecem resultados precisos e exatos e permitem análises químicas de materiais desconhecidos.

Atsushi e Yoshiuki (1996), reportaram um procedimento para ensaios quantitativos, de elementos traços em rochas. O procedimento permite corrigir o efeito de sobreposição de linha espectral para $\text{Ti-K}\alpha$ sobre $\text{Ba-L}\alpha$, $\text{Y-K}\beta$ sobre $\text{Nb-K}\alpha$, $\text{Sr-K}\beta$ sobre $\text{Zr-K}\alpha$ e $\text{Rb-K}\beta$ sobre $\text{Y-K}\alpha$. As amostras ensaiadas foram preparadas pelo método do pó compactado (pastilha prensada). Neste mesmo trabalho, utilizando o Método de Parâmetros Fundamentais, eles investigaram as limitações que as amostras na forma de pó compactado apresentam. Concluíram que as amostras compactadas não podem ser utilizadas para a determinação de todos os elementos, mas apresentam melhores resultados quando comparados com amostras fundidas.

Ohno e Yamazaki (1998), avaliaram a exatidão de resultados por Parâmetros Fundamentais em ligas metálicas homogêneas e não homogêneas, precipitados duros e ligas tipo duplex. Concluíram, que a sensibilidade instrumental (parâmetro utilizado para a análise quantitativa sem padrão), fornecem resultados excelentes quando se utiliza material de referência

multielementar (próximo ao material analisado), visto que o uso de material puro é mais conveniente. Neste trabalho, foram simultaneamente determinadas a composição química e a espessura de filme fino de níquel/ferro sobre substrato de ferro, utilizando material de referência puro para a obtenção da sensibilidade instrumental.

Rousseau e Boivin (1998), baseados na equação de Sherman (1955), apresentaram o algoritmo fundamental (sem qualquer aproximação durante o processo de derivação) para uma correção completa e exata de todos os efeitos de matriz. (efeitos que modificam a intensidade líquida de um analito em uma amostra). Esse algoritmo combina a flexibilidade prática do conceito de coeficiente de absorção/atenuação e a exatidão teórica do método de Parâmetros Fundamentais, associado com o procedimento de calibração, pode ser aplicado para a análise de qualquer tipo de amostra e oferece máxima exatidão. Sua limitação está associada à preparação de amostra e materiais de referência.

Wheeler (1998), utilizou o método empírico com Parâmetros Fundamentais (um espectrômetro RIX 3100) para determinar quantitativamente os macro e micro constituintes em ligas metálicas (aço baixa-liga, aço ferramenta, aço inoxidável e monel). Esses materiais apresentam problemas de efeitos de matriz, tais como, sobreposição, absorção e intensificação das linhas características. Por esse motivo, é necessário utilizar curvas de calibração individual com materiais de referência próximos do material a ser analisado. Neste trabalho, ele apresenta um método que utiliza uma única curva de calibração, que permite determinar os elementos constituintes dos materiais citados acima, porque os efeitos de matriz são corrigidos por meio do software acoplado ao espectrômetro, fornecendo resultados exatos e precisos.

Segundo Wheeler (1999), as dificuldades de se analisar materiais geológicos estão associadas com o tamanho de partícula e composição mineralógica, que influenciam as intensidades das linhas analíticas, em razão dos efeitos de absorção, intensificação e sobreposição de linha espectral. Alguns procedimentos, visando minimizar estes efeitos, tais como, padrões internos, fusão e diluição são propostos na literatura.

O método utilizado pelo autor emprega a moagem (para redução do tamanho de partícula) e compactação do material na forma de pastilha prensada. Cálculos empíricos são utilizados para as correções de absorção, intensificação e

sobreposição de linha por meio do software instalado num espectrômetro RIX 3110.

Aplicando-se este método foram analisadas amostras de calcário e dolomita. Os resultados mostraram que uma preparação adequada de amostra juntamente com as correções matemáticas para os efeitos de matriz produz resultados exatos e precisos.

Rousseau (2001), explica porque o termo ***limite de detecção*** (aplicado especialmente na fluorescência de raios X) é mal interpretado e confundido como ferramenta para estimar a incerteza nos resultados de análises por fluorescência de raios X. Neste trabalho, ele discute os termos, limite mínimo de detecção teórico e experimental, sensibilidade instrumental e limite de quantificação; também descreve o método para calculá-los.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Equipamentos

- ✓ Difratorômetro de Raios X, modelo Multiflex, Rigaku, tubo de Cu e monocromador*.
- ✓ Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda. Modelo RIX 3000, Rigaku, 1996, tubo de Rh com todos os acessórios necessários para a análise**.
- ✓ Sonificador Thorton;
- ✓ Sistema de filtragem a vácuo Millipore;
- ✓ Bomba de vácuo Edwards, modelo 110285.

4.2 Materiais e Reagentes

- ✓ Lâmina de vidro 75mm x 25mm;
- ✓ Membrana HA em éster de celulose, 0,45µm de poro de 50mm de diâmetro (Millipore);
- ✓ Hexametáfosfato de sódio PA;
- ✓ Etileno glicol PA;
- ✓ Ácido bórico PA;
- ✓ Cera Hoechst

4.3 Procedimento para a Identificação de Argilominerais por Difração de Raios X

4.3.1 Separação da Argila do Silte por Decantação

A fração fina (tamanho de grão < # 200 ABNT – abertura 74µm) foi separada da fração grossa (areia e pedra) por peneiramento. Após esse procedimento, 20g da fração fina foram desagregadas cuidadosamente em almofariz de porcelana, utilizando um pistilo com ponta de borracha e água, obtendo-se uma suspensão. Essa suspensão foi transferida para um frasco de vidro e a fração argila foi separada do silte por decantação (Lei de Stokes) de acordo com o procedimento proposto por U. S. Geological Survey Open-File Report 01-041, descrito a seguir:

* Laboratório de Difração de Raios X do CCTM/IPEN/CNEN-SP

** Laboratório de Fluorescência de Raios X do CQMA/IPEN/CNEN-SP

1. Frasco de vidro boca larga (1000mL); fita ou régua para medir; caneta para retroprojektor; etiquetas; dispersante (hexametáfosfato de sódio PA); espátula; pisete com água deionizada; ultra-som; papel toalha; termômetro; cronômetro e seringa plástica.

2. Identificar as amostras e marcar no frasco os intervalos 0cm, 5cm e 10cm.

3. Adicionar a suspensão (fração fina dispersa em água) ao frasco e completar até a linha 0cm com água deionizada. Adicionar pequena quantidade de dispersante com a espátula. (Obs: a quantidade de dispersante não deverá exceder 0,5% do peso da suspensão. Fechar o frasco e homogeneizar a suspensão).

4. Dispersar a amostra em ultra-som por 20 segundos.

5. Verificar a temperatura da suspensão para determinar o tempo de repouso, mostrado na (TAB 5).

6. Após o tempo apropriado, o silte estará abaixo da marca de 5cm. Utilizando-se uma seringa, drenar a suspensão no intervalo 0cm-5cm.

FONTE - U. S. Geological Survey Open-File Report 01-041²

² <http://pubs.usgs.gov/of/of01-041/html/docs/clay.htm>

TABELA 5 - Tempo e temperatura para a separação da fração argila de silt por decantação;

Temperatura	Tempo
20 ⁰ C	1h 1min 30s
24 ⁰ C	55 min 30s
32 ⁰ C	47 min 0s

FONTE - FOLK, 1974; POPPE et al., 2000.

4.3.2 Preparação de Amostras Orientadas no Plano Basal

As amostras orientadas no plano basal foram obtidas de acordo com o procedimento proposto por U. S. Geological Survey Open-File Report 01-041, descrito a seguir:

1. Lâmina de vidro; papel toalha; bomba de vácuo; aparatos de filtragem Millipore; membrana de filtro Millipore HA, 47mm, 0,45- μ m; pipeta de 20ml; espátula; cilindro com 5 cm de diâmetro.
2. Ajustar o dispositivo de filtração e verter 20mL da suspensão para o dispositivo.
3. Após conclusão da filtração, remover o funil de vidro e usando uma espátula de metal remover o filtro úmido do dispositivo.
4. Suportar a membrana de filtro firmemente ao redor do cilindro com o filme de argila e segurar firmemente com o dedo polegar e indicador.

5. Deslizar a lâmina de vidro sobre o filme de argila para transferir o filme de argila para o vidro. Qualquer movimento brusco durante a transferência pode causar ondulação do filme e alterar a orientação preferencial.
6. A amostra seca em alguns minutos e estão prontas para análise de difração de raios X.

FONTE - U. S. Geological Survey Open-File Report 01-041²

Estes procedimentos não permitem determinar com segurança o argilomineral, visto que a sobreposição de linha de alguns minerais, pode ocorrer. Diante deste fato, aplicou-se o tratamento com etilenoglicol e aquecimento.

Na TAB. 6 são apresentadas as distâncias interplanares (d), pico principal e secundário $<001>$ característicos, para os minerais normalmente presentes em argilas nacionais.

TABELA 6 - Distâncias Interplanares Características para os Argilominerais

Distância Interplanar (Å) Pico principal	Distância Interplanar (Å) Pico secundário	Argilomineral (grupo)
7	3,58	Caulinita
10	5,0 e 3,33	Ilita
14	7,0; 4,7 e 3,5	Clorita
14	7,0; 4,7 e 3,5	Clorita expansível
12 ou 14	5,1 e 3,5	Esmectita
14		vermiculita

FONTE - NEVES, L. E., 11 [1], 123-135, Jan./Mar.1968.

4.3.3 Tratamento com Etilenoglicol

Os líquidos orgânicos, primeiramente etilenoglicol e glicerol, são extensivamente usados como um auxiliar para o tratamento de expansão de argilas. Se um mineral se expande ou não e quanto se expande, é uma informação adicional que contribui para a sua identificação.

² <http://pubs.usgs.gov/of/of01-041/html/docs/clay.htm>

Este procedimento baseia-se na capacidade de alguns argilominerais admitirem em suas estruturas, ligações com álcoois e estes por sua vez, com água. Desta forma, aumenta-se a distância interplanar referentes à direção $\langle 001 \rangle$.

Como exemplo prático, temos o pico principal da montmorilonita-12Å, que se desloca para $\sim 17\text{\AA}$, possibilitando distingui-la da vermiculita, que mantém o pico a 14Å. Para as amostras analisadas seguiu-se o procedimento proposto por U. S. Geological Survey Open-File Report 01-041, descrito a seguir:

1. Etilenoglicol PA; bastão de vidro; papel toalha.

2. Depositar uma gota de etilenoglicol diretamente à superfície da amostra com o bastão de vidro.

3. As amostras estão prontas para serem analisadas assim que o líquido estiver uniformemente absorvido. O excesso de etilenoglicol pode ser enxugado suavemente, usando um papel de filtro.

FONTE - U. S. Geological Survey Open-File Report 01-041²

4.3.4 Tratamento Térmico

O tratamento térmico é utilizado para auxiliar na identificação de argilominerais, por propiciar mudanças nas distâncias interplanares (d) ou perda da estrutura cristalina. Nas amostras estudadas, buscou-se eliminar as moléculas de água, resultando na redução da distância interplanar referentes à direção $\langle 001 \rangle$. Como exemplo prático temos o desaparecimento do pico da caulinita por

² <http://pubs.usgs.gov/of/of01-041/html/docs/clay.htm>

tornar-se amorfa para os raios X. O procedimento proposto por U. S. Geological Survey Open-File Report 01-04, é descrito a seguir:

1. Mufla pré-aquecida a 400°C; pinça e arame.

2. Colocar a amostra na mufla com a pinça. Aquecer por 1 hora.

3. Remover a amostra puxando-se com um arame até à extremidade e retirar com a pinça.

4. Repita o procedimento para 500 °C.

FONTE - U. S. Geological Survey Open-File Report 01-041²

Na TAB. 7 são apresentadas as alterações da distância interplanar dos minerais, quando submetidos aos tratamentos de glicolagem e aquecimento. Na FIG. 17 são mostrados os sítios onde os fenômenos ocorrem.

FIGURA 17 - Estruturas de filossilicatos e suas dimensões aproximadas <001>.

X= cátion.

a) tipo 1:1 caulinita-serpentina

b) tipo 2:1 talco-pirofilita.

² <http://pubs.usgs.gov/of/of01-041/html/docs/clay.htm>

- c) tipo 2:1 micas-ilitas (com cátion intercamadas)
- d) tipo 2:1 esmectita-vermeculita (com água + cátion intercamadas)
- e) tipo 2:1:1 clorita (com folha octaédrica intercamadas)

TABELA 7 – Posições referentes aos picos principais (direção $\langle 001 \rangle$) dos argilominerais em condições normais (N), após glicolagem (G), aquecimento (A) e quartzo- α (cartão PDF 33-1161^{*}).

d(Å) N	d(Å) G	d(Å) A	Argilomineral
7	7	---	Caulinita
10	10	10	Ilita
14	14	14	Clorita
14	17	14	Clorita expansível
12	17	10	Esmeclita (Montmorilonita – 12 Å)
14	17	10	Esmeclita (Montmorilonita – 14 Å)
14	14	10	Vermiculita
4.27	4.27	4.27	
3.43	3.43	3.43	quartzo - α

FONTE - NEVES, L. E., 11 [1], 123-135, Jan./Mar.1968.

4.4 Preparação de Amostras para Fluorescência de Raios X

As amostras foram preparadas na forma de pastilha prensada de dupla camada, (diluição 1:1 - Hoechst Wax C Micropowder), utilizando-se uma base de ácido bórico, de acordo com o procedimento abaixo:

1. Separar aproximadamente 20g de amostra por “quarteamento”. Secar a 105°C por 24h. Reduzir o tamanho do grão para 74 μ m (# 200 ABNT), por meio de trituração em almofariz e posterior peneiramento.
2. Pesar 1,5g de H₃BO₃ (base - Merck). Pesar 0,5g de amostra e completar para 1,0g com cera (Hoechst Wax C Micropowder).

^{*} Moore e Reynolds (1997), p.251.

3. Transferir a mistura (amostra/cera) para um frasco plástico (25mL) e homogeneizar por 5 minutos (Homogeneizador Spex).

4. Prensar (prensa hidráulica Herzog), primeiro a base com 5 Ton (100MpA) por 10s e posteriormente a amostra, 1 Ton (20Mpa) por 10s.

5. Pastilha prensada de dupla camada com densidade superficial de aproximadamente $50\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$

6. Acondicionar à porta-amostra do WRXRF.

7. Efetuar as medidas sob condições estabelecidas.

5 RESULTADOS E DISCUSÕES

5.1. Análise Mineralógica

As análises por difração de raios X nas amostras orientadas foram realizadas no difratômetro de raios X, Multiflex, equipado com um contador proporcional e analisador de altura de pulso usando radiação CuK_{α} ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$), produzidos sob condição 40kV e 20 mA. Os espectros de difração foram coletados varrendo no intervalo de 2θ , $2^\circ - 30^\circ$, passo 0,02, velocidade de $0,5^\circ/\text{min}$ e fendas $1/2^\circ$, $1/2^\circ$ e 0,03mm.

Na FIG. 18 é mostrado o difratograma da amostra Lama natural, glicolada e aquecida a 400°C e 500°C .

Comparando-se o difratograma (amostra Lama) com a TAB. 7 verificamos os picos da illita, caulinita e quartzo. No intervalo de 2θ entre $5^\circ - 6^\circ$, verificamos a presença de uma fase amorfa, tanto para a amostra natural, quanto para a glicolada. Após o aquecimento a 400°C e 500°C verificamos o desaparecimento dessa fase, indicativo da presença de illita/esmectita interestratificada. Esse fato é confirmado pelo deslocamento do pico $\sim 14\text{\AA}$ para $\sim 17\text{\AA}$, quando a amostra é solvatada em etilenoglicol, como mostrado na FIG. 19. No caso da amostra Lama não se pode confirmar a presença de illita/esmectita por meio do deslocamento, provavelmente por causa da baixa concentração ou grau de cristalinidade da esmectita.

FIGURA 18 – Espectro de Difração de Raios X - amostra Lama natural, glicolada e aquecida a 400 e 500 °C.

FONTE – MOORE, D. M. X-ray Diffraction and the identification and analysis of clay mineral, 1993. p. 272.

FIGURA 19 – Espectro de Difração de Raios X de ilita/esmectita (1:1) seca ao ar e glicolada.

Na FIG. 20 é mostrado o difratograma da amostra B natural, glicolada e aquecida a 400°C e 500°C.

Comparando-se o difratograma (amostra B) com a TAB. 7 verificamos apenas os picos da illita, da caulinita, e do quartzo.

FIGURA 20 – Espectro de Difração de Raios X - amostra B natural, glicolada e aquecida a 400 e 500°C.

Na FIG. 21 é mostrado o difratograma da amostra R natural, glicolada e aquecida a 400°C e 500°C.

Comparando-se o difratograma (amostra R) com TAB. 7 verificamos os picos da illita, da caulinita e do quartzo. O pico $d=11,051\text{\AA}$ presente na amostra natural e $d=12,283\text{\AA}$ na amostra glicolada é característico para caulinita/esmectita interestratificada. Na FIG. 22 é mostrado o padrão de difração da caulinita/esmectita interestratificada (1:1) seca ao ar e glicolada, que permite a confirmação de caulinita/esmectita interestratificada na amostra Lama.

FIGURA 21 – Espectro de Difração de Raios X - amostra R, natural, glicolada e aquecida a 400 e 500°C.

FONTE – MOORE, D. M. X-ray Diffraction and the identification and analysis of clay mineral, 1993. p. 290.

FIGURA 22 – Espectro de Difração de Raios X de caulinite/esmectite (1:1) seca ao ar e glicolada.

Na FIG. 23 é mostrado o difratograma da amostras G1 natural, glicolada e aquecida a 400°C e 500°C.

Comparando-se o difratograma (amostra G1) com a TAB. 7 verificamos os picos da illita, da caulinita, do quartzo e da illita/esmectita interestratificada, semelhante à amostra Lama (FIG. 18), provavelmente com maior teor ou grau de cristalinidade da esmectita.

FIGURA 23 – Espectro de Difração de Raios X - amostra G1 natural, glicolada, aquecida a 400 e 500°C.

Na FIG. 24 é mostrado o difratograma da amostras G2 natural, glicolada e aquecida a 400°C e 500°C.

Comparando-se o difratograma (amostra G2) com a TAB. 7 verificamos os picos da illita, da caulinita, do quartzo e da esmectita (montmorilonita-12Å). Podendo-se observar que das 5 amostras analisadas é a que apresenta esmectita (montmorilonita-12Å), com o maior grau de cristalinidade, e provavelmente com maior teor, em virtude do perfil do pico.

FIGURA 24 – Espectro de Difração de Raios X - amostra G2, natural, glicolada e aquecida a 400 e 500°C.

5.2. Análise Química

5.2.1 Aplicação do Método de Parâmetros Fundamentais (FP)

As análises químicas foram realizadas utilizando-se o Método de Parâmetros Fundamentais.

Inicialmente foram realizadas análises qualitativas em amostras padrões fornecidos pela RIGAKU (discos metálicos e compostos compactados na forma de pastilhas, ambos de 40mm de diâmetro), com o propósito de se verificar as posições de pico e background. Posteriormente, foi realizada uma análise qualitativa no material de referência JB2(GSJ), para a verificação de possíveis casos de sobreposição de linhas.

As interferências observadas foram:

- Sobreposição da linha Pb-L-alfa sobre As-K-alfa, o que impossibilita medir As na presença de Pb e vice versa. Optou-se em medir a linha As-K-beta1 e para o elemento Pb a linha Pb-L-beta1.

- Sobreposição da linha Rh-K-beta2, (linha esta proveniente do tubo de raios X) sobre a linha Cd-K-alfa, esta interferência foi corrigida utilizando-se filtro de Zr.
- Sobreposição da linha Sr-K-beta1 sobre Zr-K-alfa, esta interferência foi corrigida medindo-se a linha Zr-K-beta1.
- Sobreposição da linha Rh-K-alfa1 (segunda ordem) sobre Hg- L-alfa, esta interferência foi corrigida utilizando-se filtro de Zr.
- Sobreposição da linha Pb-L-gama1 sobre Y-K-alfa, esta interferência foi corrigida medindo-se a linha Y-K-beta1.

Na FIG.25 são mostrados alguns casos de sobreposição na amostra JB2.

FIGURA 25 – Casos de sobreposição de linha para a amostra JB2(GSJ) (WDRXF Rigaku 3000,1996 -Tubo de Rh).

Após o estabelecimento das condições de análises, foram efetuadas as medidas nas amostras padrões (RIGAKU) para a determinação da sensibilidade instrumental.

No APÊNDICE A são apresentados as condições de operação instrumental e no APÊNDICE B as amostras utilizadas, linha de emissão característica, intensidade experimental, intensidade teórica e a sensibilidade, calculada por meio do programa de software instalado no espectrômetro RIX 3000, RIGAKU Co, modelo 1996.

Na FIG. 26 é mostrada a relação entre a sensibilidade instrumental e o número atômico para as Linhas de emissão K e L.

FIGURA 26 – Relação entre a sensibilidade instrumental e o número atômico para as Linhas de emissão K e L. - WDRXF Rigaku 3000,1996 (Tubo de Rh).

5.2.2. Limite de Quantificação

O limite de quantificação para o Método de Parâmetros Fundamentais está relacionado com o de detecção instrumental, visto que o espectro contínuo, as linhas características emitidas pelos elementos são parâmetros de cálculo para a sensibilidade.

Assim, em cada pico no espectro há uma área devida em parte às intensidades de raios X característicos (denominada intensidade líquida) de um elemento *i* e em parte ao **continuum** ou **background** (BG).

O limite de quantificação $LQ_{\mu g \cdot g^{-1}}$ para cada elemento *i* esta diretamente relacionado com a intensidade do BG_i (cps) sob o pico desse elemento de acordo com Eq (10):

$$LQ_{\mu g \cdot g^{-1}} = \frac{3}{m} * \frac{\sqrt{BG_i}}{TBG} \quad (10)$$

Este limite pode ser expresso como uma concentração elementar ($\mu g \cdot g^{-1}$), com um nível de confiança de 95%, que resulta em uma intensidade líquida igual a três vezes a intensidade do BG (cps):

Onde;

m = sensibilidade (quociente entre intensidade teórica/intensidade medida) extraída da curva de sensibilidade;

BG_i = intensidade de fundo na posição de pico expresso em contagem por segundo (cps) e

T_{BG} = tempo total (tempo utilizado para medir as intensidades na posição de pico e background).

A intensidade **BG** foi calculada por meio da Eq (11).

$$BG_i = \frac{i_1(2\theta_3 - 2\theta_2) + i_3(2\theta_2 - 2\theta_1)}{2\theta_3 - 2\theta_1} \quad (11)$$

Onde;

I_1, I_3 = intensidade da radiação de fundo, à esquerda e à direita do pico, respectivamente.

$2\theta_2, 2\theta_1, 2\theta_3$ = posição de ângulo (2θ) de Bragg no pico, à esquerda e à direita do pico, respectivamente.

Na TAB. 8 são apresentados os limites de quantificação calculados para os elementos de acordo com os materiais do APÊNDICE B.

TABELA 8 – Valores calculados para os Limites Quantificação.

Elemento	LQ (mg.kg ⁻¹)	Elemento	LQ (mg.kg ⁻¹)
O	5	Sn	28
F	5	Sb	31
Na	5	Te	31
Mg	5	I	32
Al	5	Cs	42
Si	5	Ba	10
P	5	La	11
S	5	Ce	10
Cl	7	Pr	11
K	5	Nd	10
Ca	6	Sm	9
Ti	15	Gd	6
V	10	Tb	5
Cr	7	Dy	6
Mn	7	Yb	6
Fe	7	Hf	7
Co	7	Ta	8
Ni	8	W	8
Cu	9	Ir	8
Zn	13	Pt	10
Ga	9	Au	10
Ge	9	Hg	10
As	10	Tl	8
Br	15	Pb	12
Sr	15	Bi	10
Y	15	Th	15
Zr	16	U	17
Nb	19		
Mo	21		
Pd	36		
Ag	37		
Cd	32		
In	32		

5.2.3. Validação do Método

Para a validação do método foram aplicados testes estatísticos no material de referência certificados JB2 – Geological Survey of Japan (GSJ) (APÊNDICE C). Para a eliminação de valores dispersos (outliers) foi aplicado o teste de rejeição do Critério de Chauvenet (6 repetições) (Santos, Victor M., 2001), conforme Eq.(12), para cada conjunto de dados de cada elemento. Após a eliminação dos “outliers” recalculou-se a média e o seu desvio padrão.

$$|x_i - \bar{x}| > k_{(n)} s \quad (12)$$

x_i = Valor medido;

$\bar{x}$ = Média aritmética amostral do conjunto;

$k_{(n)}$ = Coeficiente de Chauvenet tabelado (ANEXO A);

s = Desvio padrão amostral do conjunto.

Posteriormente, foi aplicado o critério de Cochran (Chui, Queenie S. H., 1999), segundo a Eq.(13), que se baseia na lei de distribuição da relação entre o valor da maior variância encontrada com a soma de todas as variâncias, como pré-requisito para análise das variâncias (ANOVA).

$$C < \frac{s_{\max}^2}{\sum s_i^2} \quad (13)$$

C = valor tabelado do Critério de Cochran (nível de confiança 95%) (ANEXO B);

$s_{\max}^2$ = valor da maior variância;

$\sum s_i^2$ = somatória de todas as variâncias;

Comparando-se o valor calculado com o valor tabelado, verificou-se que $C_{\text{tabelado}} < C_{\text{calculado}}$, logo, não houve dispersão entre os resultados. Em seguida procedeu-se o cálculo da tabela ANOVA segundo a Tabela 9 (Chui, Queenie S. H., 1999).

Tabela 9. Análise da Variância – ANOVA

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F
Entre grupos			
$V_b = b \sum_j (\bar{X}_j - \bar{X})^2$	$\alpha - 1$	$\hat{S}_b^2 = \frac{V_b}{\alpha - 1}$	$\frac{\hat{S}_b^2}{\hat{S}_w^2}$
Dentro dos grupos			
$V_w = V - V_b$	$a(b - 1)$	$\hat{S}_w^2 = \frac{V_w}{a(b - 1)}$	
Variação total			
$V = \sum_{j,k} (X_{jk} - \bar{X})^2$	$ab - 1$		

Os resultados obtidos pela análise de variância (ANOVA), mostraram para todos os elementos analisados a aceitação da hipótese H_0 , significando que todas as médias das populações individuais são iguais.

A avaliação da exatidão foi obtida calculando-se os valores de Z-score com base na variação dos desvios, segundo a Eq.(14), que pondera o desvio padrão da amostra certificada e o desvio padrão do laboratório (Chui, Queenie S. H., 1999). Aceita-se como resultado satisfatório os valores dentro do nível de $-3\sigma < z < 3\sigma$.

$$z = \frac{\bar{x}_{\text{det}} - x_{\text{cert}}}{\sqrt{\sigma_{\text{det}}^2 + \sigma_{\text{cert}}^2}} \quad (14)$$

Os valores obtidos da média, desvio padrão e correspondentes valores certificados da amostra JB2 (GSJ) encontram-se relacionados na Tabela 10.

Tabela 10. Valores certificados e determinados da amostra certificada JB2 (GSJ)

Elemento %	$\bar{x}_{\text{det}} \pm \sigma_{\text{det}}$	$x_{\text{cert}} \pm \sigma_{\text{cert}}$
Al ₂ O ₃	15,2 ± 0,2	15,1 ± 0,3
CaO	9,62 ± 0,05	9,8 ± 0,2
Fe ₂ O ₃	13,98 ± 0,04	14,2 ± 0,5
K ₂ O	0,41 ± 0,01	0,42 ± 0,04
MgO	4,57 ± 0,04	4,6 ± 0,2
MnO	0,216 ± 0,001	0,22 ± 0,01
Na ₂ O	2,03 ± 0,02	2,05 ± 0,14
P ₂ O ₅	0,1002 ± 0,0002	0,098 ± 0,018
SiO ₂	53,5 ± 0,2	53,3 ± 0,4
TiO ₂	1,17 ± 0,01	1,17 ± 0,04
Elemento μg/g	$\bar{x}_{\text{det}} \pm \sigma_{\text{det}}$	$x_{\text{cert}} \pm \sigma_{\text{cert}}$
Co	34 ± 2	38 ± 7
Cr	29,8 ± 0,4	28 ± 5
Cu	225 ± 5	225 ± 16
Ga	17,5 ± 0,2	17 ± 3
Ni	84,4 ± 0,8	87 ± 7
Sr	184 ± 5	178 ± 19
V	553 ± 25	575 ± 36
Y	27 ± 2	25 ± 3
Zn	106 ± 9	108 ± 11
Zr	62 ± 3	51 ± 6

$\bar{x}_{\text{det}} \pm \sigma_{\text{det}}$: média e o desvio padrão do laboratório

$x_{\text{cert}} \pm \sigma_{\text{cert}}$: valores certificados

Os valores de Z-score mostrado na FIG. 27 estão entre $-1 < Z < 1$, com exceção do Zr, que está entre $1 < Z < 2$. Considerando que os valores entre $-3 < Z < 3$ são aceitos, pode-se afirmar que a metodologia está validada e o método analítico estabelecido.

FIGURA 27 Valores Z-Score – JB2 – (GSJ).

Nas TAB. 11, 12 e 13 são apresentados os valores certificados e determinados das amostras de referência CRM-2704 – Buffalo River Sediment (NIST), JP1 e JG1a – Geological Survey of Japan.

O propósito destas análises foi verificar a eficiência do programa de software de Parâmetros Fundamentais instalado no espectrômetro RIX 3000 para correção dos efeitos de matriz.

Podemos observar que as amostras apresentam uma composição química, que varia substancialmente as relações dos macros constituintes.

Os resultados foram satisfatórios, os erros relativos em termos de coeficiente de variação percentual são inferiores a 5%, o que demonstra a eficiência do software para a correção dos efeitos de matriz.

TABELA 11 – Teores certificados e determinados para o material de referência CRM-2704 – Buffalo River Sediment (NIST)

Elemento %	$x_{cert} \pm \sigma_{cert}$	$\bar{x}_{det} \pm \sigma_{det}$	C.V %
SiO ₂	62,21±0,13	62,8±0,2	0,95
TiO ₂	0,76±0,02	0,79±0,01	3,9
Al ₂ O ₃	11,5±0,2	11,48±0,04	0,52
Fe ₂ O ₃	5,9±0,1	5,87±0,07	0,2
MnO	0,07±0,01	0,073±0,005	4,3
MgO	1,99±0,02	1,93±0,03	3,0
CaO	3,64±0,03	3,82±0,03	4,9
Na ₂ O	1,44±0,01	1,50±0,01	4,2
K ₂ O	1,66±0,04	1,59±0,01	4,2
P ₂ O ₅	0,23±0,03	0,235±0,005	2,2

$x_{cert} \pm \sigma_{cert}$: valores certificados

$\bar{x}_{det} \pm \sigma_{det}$: média e o desvio padrão do laboratório

TABELA 12 – Teores certificados e determinados para o material de referência JP1(GSJ).

Elemento %	$x_{cert} \pm \sigma_{cert}$	$\bar{x}_{det} \pm \sigma_{det}$	C.V %
SiO ₂	42,39±0,71	43,5±0,22	2,6
TiO ₂	<0,01	***	***
Al ₂ O ₃	0,62±0,09	0,64±0,01	3,2
Fe ₂ O ₃	8,34±0,01	8,3±0,1	0,5
MnO	0,12±0,01	0,125±0,005	4,2
MgO	44,7±0,1	44,67±0,04	0,1
CaO	0,56±0,06	0,55±0,01	1,8
Na ₂ O	0,020±0,008	0,019±0,009	5,0
K ₂ O	***	***	***
P ₂ O ₅	***	***	***

$x_{cert} \pm \sigma_{cert}$: valores certificados

$\bar{x}_{det} \pm \sigma_{det}$: média e o desvio padrão do laboratório

*** - Não determinado

TABELA 13 – Teores certificados e determinados para o material de referência JG1a(GSJ).

Elemento %	$x_{cert} \pm \sigma_{cert}$	$\bar{x}_{det} \pm \sigma_{det}$	C.V %
SiO ₂	72,19±0,77	73,60±0,02	2,0
TiO ₂	0,25±0,09	0,26±0,01	4,0
Al ₂ O ₃	14,2±0,4	14,06±0,04	1,1
Fe ₂ O ₃	2,05±0,07	2,1±0,1	2,4
MnO	0,060±0,009	0,059±0,009	1,7
MgO	0,69±0,08	0,691±0,05	0,1
CaO	2,13±0,09	2,32±0,01	0,43
Na ₂ O	3,41±0,09	3,45±0,05	1,2
K ₂ O	4,01±0,09	4,11±0,05	2,5
P ₂ O ₅	0,080±0,015	0,083± 0,006	3,6

$x_{cert} \pm \sigma_{cert}$: valores certificados

$\bar{x}_{det} \pm \sigma_{det}$: média e o desvio padrão do laboratório

5.2.4. Resultados das amostras

Os resultados da análise química para as amostras analisadas (TAB. 14) mostram que os maiores constituintes são o SiO₂ e Al₂O₃, indicativos do predomínio de caulinita. Os teores de K₂O e MgO são indicativos da presença de illita confirmado pela análises por DRX.

Na TAB. 15 são mostrados os valores orientadores para solos e água do Estado de São Paulo, que apresenta os valores de referência (solo naturalmente limpo), valores de alerta (possível alteração na qualidade natural do solo) e valores de intervenção (existe risco potencial a saúde humana). Comparando-se os resultados dos micros constituintes determinados nas amostras B e G2, verificamos que estas apresentam risco potencial à saúde humana. As amostras Lama, R e G1 apresentam alterações na qualidade natural do solo, porém, os teores estão abaixo do limite que representam risco a saúde humana.

Na FIG.28 é mostrada a comparação dos resultados obtidos e dos valores orientadores, de referência, de alerta e de intervenção agrícola para os elementos As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. O resultado de V é comparado apenas com o valor orientador de referência.

TABELA 14 – Resultados da análise química para as amostras Lama, B, R, G1 e G2.

Elemento	Lama %	B %	R %	G1 %	G2 %
SiO ₂	55,98±0,05	61,49±0,05	56,84±0,05	60,95±0,05	57,26±0,05
TiO ₂	1,23±0,02	2,30±0,01	1,77±0,03	1,64±0,02	1,61±0,02
Al ₂ O ₃	30,83±0,05	25,20±0,05	27,72±0,05	25,72±0,05	25,80±0,05
Fe ₂ O ₃	6,68±0,04	5,49±0,01	7,36±0,04	4,63±0,04	8,56±0,04
MgO	1,08±0,01	1,03±0,01	1,43±0,01	1,53±0,01	1,33±0,01
CaO	0,05±0,01	0,08±0,01	0,11±0,01	0,12±0,01	0,05±0,01
Na ₂ O	0,76±0,01	1,10±0,05	1,07±0,05	1,23±0,01	1,35±0,03
K ₂ O	1,54±0,01	2,00±0,01	2,25±0,01	2,64±0,01	2,44±0,01
P ₂ O ₅	1,01± 0,01	1,84± 0,02	1,53± 0,01	2,14± 0,01	0,80± 0,01
LOI	13,3± 0,5	11,3± 0,5	9,8± 0,5	10,3± 0,6	13,4± 0,5
$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$					
As	<10	17±2	<10	19±2	87±5
Cd	<32	<32	<32	<32	<32
Co	13±2	16±2	18±2	<7	44±3
Cr	90±3	94±3	114±1	73±10	83±10
Cu	14±2	12±1	12±2	11±1	13±2
Ga	28±3	12±1	21±2	17±3	27±3
Hg	<10	<10	<10	<10	<10
Ni	16±1	13±4	61±2	17±1	21±3
Pb	42±3	23±3	<12	<12	43±3
Rb	26±1	14±2	58±1	20±1	95±3
Sr	27±2	25±1	19±3	28±5	36±4
V	39±2	23±2	38±2	10±2	55±3
Y	<15	<15	<15	<15	<15
Zn	90±2	56±1	80±3	88±1	109±4
Zr	41±3	32±4	27±3	35±3	40±4

LOI = Perda ao fogo por ignição a 900 °C

TABELA 15 – Valores Orientadores para solos e para águas subterrâneas no Estado de São Paulo

Elemento	VALORES ORIENTADORES				
	SOLOS (mg*kg ⁻¹)				Intervenção
	Referencia	Alerta	Agrícola AP Max	Residencial	
As	3,50	15	25	50	100
Cd	<0,5	3	10	15	40
Co	13	25	40	80	100
Cr	40	75	300	700	1000
Cu	35	60	100	500	700
Ga	***	***	***	***	***
Hg	0,05	0,5	2,5	5	25
Mn	***	***	***	***	***
Ni	13	30	50	200	300
Pb	17	100	200	350	1200
Rb	***	***	***	***	***
Se	0,25	5	***	***	***
Sr	***	***	***	***	***
V	275	***	***	***	***
Y	***	***	***	***	***
Zn	60	300	500	1000	1500
Zr	***	***	***	***	***

Fonte – CETESB, 2001.

FIGURA 28 – Comparação dos teores determinados com os valores orientadores para solos.

6. CONCLUSÕES

Os procedimentos para a identificação de argilominerais por difração de raios X, apresentado neste trabalho permitem uma identificação rápida e confiável.

Os argilominerais predominantes nos materiais analisados são illita e caulinita para as amostras Lama, B, R e G1 e illita, caulinita e esmectita para a amostra G2.

Os tratamentos estatísticos aplicados aos resultados do material de referência JB2 permitiram validar a metodologia estabelecida para a determinação de macro e micro constituintes de argilominerais.

Os teores de SiO_2 e Al_2O_3 obtidos na análise química por fluorescência de raios X, são indicativos da presença de caulinita, os teores de K_2O e MgO são indicativos da illita, resultados confirmados pelas análises por DRX.

As amostras B e G2 apresentaram resultados para os micro-constituintes Cr, Ni, As e Co, que superam os valores de intervenção agrícola, sugerindo um estudo nessa área para explicar os motivos das alterações.

As amostras Lama, R e G1, apresentaram resultados (para os micro-constituintes) inferiores aos valores de intervenção, indicando que não existe risco potencial a saúde humana.

APÊNDICES

APÊNDICE A - Condições de medidas utilizadas para a curva de sensibilidade do Espectrômetro WDRXF Rigaku 3000,1996 (Tubo de Rh).

Elemento/ Linha de emissão	Pico 2 θ grau	BG(1) grau	BG(2) grau	Cristal de Difração	Colimador	Detector	Potência kV x mA	PHA	Filtro
B-K $_{\alpha}$	51.120	45.075	57.110	RX-70	480 μ m	FPC	50x50	100-300	***
C-K $_{\alpha}$	33.070	28.050	39.070	RX-70	480 μ m	FPC	50x50	100-300	***
O-K $_{\alpha}$	132.850	130.880	134.880	TAP	4800 μ m	FPC	50x50	100-300	***
F-K $_{\alpha}$	90.720	85.720	92.720	TAP	480 μ m	FPC	50x50	100-300	***
Na-K $_{\alpha}$	55.230	53.500	57.120	TAP	480 μ m	FPC	50x50	100-300	***
Mg-K $_{\alpha}$	45.300	43.190	47.190	TAP	480 μ m	FPC	50x50	100-300	***
Al-K $_{\alpha}$	144.700	139.610	146.810	PET-001	480 μ m	FPC	50x50	100-300	***
Si-K $_{\alpha}$	109.045	106.040	112.040	PET-001	480 μ m	FPC	50x50	100-300	***
P-K $_{\alpha}$	141.100	139.180	143.180	GE	480 μ m	FPC	50x50	100-300	***
S-K $_{\alpha}$	110.820	108.820	112.820	GE	480 μ m	FPC	50x50	100-300	***
Cl-K $_{\alpha}$	92.870	91.370	94.870	GE	480 μ m	FPC	50x50	100-300	***
K-K $_{\alpha}$	70.000	68.000	72.000	GE	480 μ m	FPC	50x50	100-300	***
Ca-K $_{\alpha}$	61.980	59.980	63.980	GE	480 μ m	FPC	50x50	100-300	***
Ti-K $_{\alpha}$	86.110	85.510	86.710	LiF-200	160 μ m	SC	50x50	100-300	***
V-K $_{\alpha}$	76.910	76.310	77.510	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Cr-K $_{\alpha}$	69.340	68.730	69.930	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Mn-K $_{\alpha}$	62.950	62.350	63.550	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Fe-K $_{\alpha}$	57,500	56.900	58,000	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Co-K $_{\alpha}$	52.760	52.170	53.370	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Ni-K $_{\alpha}$	48.660	48.050	49.250	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Cu-K $_{\alpha}$	45.020	44.410	45.610	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Zn-K $_{\alpha}$	41.780	41.180	42.380	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Ga-K $_{\alpha}$	38.900	38.300	39.500	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Ge-K $_{\alpha}$	36.310	35.720	36.910	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
As-K $_{\alpha}$	33.980	33.380	34.580	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Br-K $_{\alpha}$	29.950	29.350	30.550	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Sr-K $_{\alpha}$	25.060	24.530	25.730	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Y-K $_{\alpha}$	23.780	23.180	24.380	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Zr-K $_{\alpha}$	22.540	21.940	23.140	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Nb-K $_{\alpha}$	21.390	20.790	21.990	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Mo-K $_{\alpha}$	20.320	19.720	20.920	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Rh-K $_{\alpha}$	17.550	16.950	18.150	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***

APÊNDICE A - Condições de medidas utilizadas para a curva de sensibilidade do Espectrômetro WDRXF Rigaku 3000,1996 (Tubo de Rh).

Elemento/ Linha de emissão	Pico 2 θ grau	BG(1) grau	BG(2) grau	Cristal de Difração	Colimador	Detector	Potência kV x mA	PHA	Filtro
Pd-K $_{\alpha}$	16.750	16.150	17.350	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Ag-K $_{\alpha}$	16.000	15.400	16.600	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Cd-K $_{\alpha}$	15.300	14.700	15.900	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	Zr
In-K $_{\alpha}$	14.640	14.040	15.240	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Sb-K $_{\alpha}$	13.450	12.850	14.050	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Te-K $_{\alpha}$	12.900	12.300	13.500	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
I-K $_{\alpha}$	12.390	11.790	12.990	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Cs-K $_{\alpha}$	11.445	***	***	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Ba- L $_{\alpha}$	87.130	86.530	87.730	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
La- L $_{\alpha}$	82.880	82.280	83.480	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Ce- L $_{\alpha}$	78.980	78.380	79.580	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Pr- L $_{\alpha 1}$	68.220	67.500	68.500	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Nd- L $_{\alpha}$	72.100	71.000	***	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Sm- L $_{\alpha 1}$	59.475	57.000	61.000	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Gd- L $_{\alpha}$	61.080	***	***	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Dy- L $_{\alpha}$	56.570	***	***	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Yb- L $_{\alpha}$	49.045	***	***	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Hf- L $_{\alpha}$	45.860	45.260	46.460	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Ta- L $_{\alpha}$	44.400	43.800	45.000	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
W- L $_{\alpha}$	43.000	42.400	43.600	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Ir- L $_{\alpha}$	39.200	37.000	41.000	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Pt- L $_{\alpha}$	38.040	37.440	38.640	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Au- L $_{\alpha}$	36.940	36.340	37.540	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Hg- L $_{\alpha}$	35.890	35.290	36.490	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	Zr
Tl- L $_{\alpha}$	34.880	34.280	35.480	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Pb- L $_{\beta 1}$	28.240	27.640	28.840	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Bi- L $_{\alpha}$	32.990	32.390	33.590	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Th- L $_{\alpha}$	27.450	26.850	28.050	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
U- L $_{\alpha}$	26.130	25.530	26.760	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***

□

PHA* = Analisador de altura de pulso – Linha de Base x Abertura de Janela

APÊNDICE B – Amostras, linha de emissão, intensidade experimental, intensidade teórica e sensibilidade calculada por meio do programa de software RIX 3000.

Nº Atômico	Elemento	Material	Linha	I EX*	I Teórica**	Sensibilidade
5	B	H ₃ BO ₃	B-K α	0,447	4,7632	0,09377
6	C	Interpolado	C-K α	0,181	1.0000	0,18093
7	N	Interpolado	N-K α	0,049	1.0000	0,04874
8	O	H ₃ BO ₃	O-K α	1,622	45,456	0,03567
9	F	LiF	F-K α	10,008	36,8348	0,2717
11	Na	NaCl	Na-K α	30,131	19,0519	1,58152
12	Mg	Mg-metal	Mg-K α	344,444	100.0000	3,44444
13	Al	Al-metal	Al-K α	1199,888	100.0000	11,99888
14	Si	SiO ₂	Si-K α	410,888	44,1039	9,31637
15	P	CaHPO ₄	P-K α	778,856	28,3864	27,43765
16	S	S	S-K α	1784,476	100.0000	17,84476
17	Cl	NaCl	Cl-K α	181,246	55,2654	3,27956
19	K	KBr	K-K α	577,841	15,1394	38,16795
20	Ca	CaHPO ₄	Ca-K α	1004,053	76,6921	13,092
22	Ti	Ti-metal	Ti-K α	417,305	100.0000	4,17305
23	V	V-metal	V-K α	662,237	100.000	6,62237
24	Cr	Cr-metal	Cr-K α	349,257	36,0768	9,68093
25	Mn	Mn-metal	Mn-K α	267,587	17,6509	15,15992
26	Fe	Fe-metal	Fe-K α	1948,836	100.0000	19,48837
27	Co	Co-metal	Co-K α	2513,12	100.0000	25,1312
28	Ni	Ni-metal	Ni-K α	3123,38	100.0000	31,2338
29	Cu	Cu-metal	Cu-K α	3699,581	100.0000	36,99581
30	Zn	Zn-metal	Zn-K α	4376,787	100.0000	43,76787
31	Ga	Ge/Ga	Ga-K α	387,36	7,0843	54,67873
32	Ge	Ge/Ga	Ge-K α	426,003	7,1242	59,79647
33	As	TTAs	As-K α	1316,44	20,1984	65,17551
35	Br	KBr	Br-K α	5029,772	71,868	69,98623
38	Sr	GeGa	Sr-K α	1085,983	14,5713	74,52878
39	Y	YBa	Y-K α	913,067	12,2656	74,44154
40	Zr	Zr-metal	Zr-K α	7428,938	100.0000	74,28938
41	Nb	Nb-metal	Nb-K α	7393,107	100.0000	73,93107
42	Mo	Mo-metal	Mo-K α	7343,76	100.0000	73,4376
44	Ru	Interpolado	Ru-K α	33,235	1.0000	33,23456

APÊNDICE B – Amostras, linha de emissão, intensidade experimental, intensidade teórica e sensibilidade calculada por meio do programa de software RIX 3000.

Nº Atômico	Elemento	Material	Linha	I EX*	I Teórica**	Sensibilidade
45	Rh	Interpolado	Rh-K α	25,6	1.0000	25,60005
46	Pd	Pd/Ir	Pd-K α	1507,125	81,1354	18,57542
47	Ag	Ag-metal	Ag-K α	1580,871	100.0000	15,80871
48	Cd	Cd-metal	Cd-K α	1310,608	100.0000	13,10608
49	In	In-metal	In-K α	1120,487	100.0000	11,20487
50	Sn	Sn-metal	Sn-K α	1118,765	99,115	11,28754
51	Sb	Sb/Ce	Sb-K α	291,925	33,1567	8,80439
52	Te	TTAs	Te-K α	177,143	26,5875	6,66263
53	I	Interpolado	I-K α	5,41	1.0000	5,41049
55	Cs	Cs ₂ O	Cs-K α	71,913	29,1861	2,46394
56	Ba	Y/Ba	Ba-L α	34,769	57,7888	0,6165
57	La	RLTS	La-L α	24,94	35,2383	0,70777
58	Ce	Sb/Ce	Ce-L α	25,589	28,5914	0,89498
59	Pr	Interpolado	Pr-L α	1,003	1.0000	1,00279
60	Nd	NdO ₂	Nd-L α a	48,142	45,8729	1,04946
62	Sm	Sm/Co	Sm-L β 1	90,62	53,4627	1,69501
64	Gd	Gd ₂ O	Gd-L α	301,859	98,1961	3,07404
65	Tb	Interpolado	Tb-L α	3,499	1.0000	3,49894
66	Dy	DyO ₂	Dy-L α	386,86	98,442	3,92983
70	Yb	Yb ₂ O	Yb-L α	584,331	98,7543	5,91702
72	Hf	HfO ₂	Hf-L α	591,723	100.0000	5,91723
73	Ta	Ta-metal	Ta-L α	644,387	100.0000	6,44397
74	W	W-metal	W-L α	686,377	100.0000	6,86377
77	Ir	Pd/Ir	Ir-L α	114,789	13,2535	8,66106
78	Pt	Pt/Rh	Pt-L α	848,858	93,3191	9,09629
79	Au	Au-metal	Au-L α	923,266	100.0000	9,23266
80	Hg	HgCl	Hg-L α	946,129	93,8663	10,07953
81	Tl	TTAs	Ta-L α	500,243	45,3326	11,03495
82	Pb	Pb-metal	Pb-L β 1	1151,912	100.0000	11,51912
83	Bi	Bi	Bi-L α	490,635	42,6366	11,50737
90	Th	ThO ₂	Th-L α	990,813	83,4076	11,87917
92	U	U ₃ O ₈	U-L α	1218,081	97,5802	12,48287

I EX* = Intensidade Experimental (kcps)

I Teórica** = Intensidade calculada - Método de Parâmetros Fundamentais (kcps)

APÊNDICE C – Teores certificados e determinados do material de referência certificados JB2 – Geological Survey of Japan (GSJ).

	Certificado	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	$\bar{X}$	s	s ²	C.V. %
					[‰]						
SiO ₂	53,3	53,6	53,8	53,5	53,3	53,4	53,5	53,5	0,2	3,E-02	-0,5
TiO ₂	1,17	1,15	1,16	1,18	1,18	1,17	1,18	1,17	0,01	2,E-04	0,1
Al ₂ O ₃	15,1	15,3	15,5	15,1	15,1	15,1	15,1	15,2	0,2	3,E-02	-0,7
Fe ₂ O ₃	14,2	14,01	14,04	13,95	13,99	13,97	13,93	13,98	0,04	2,E-03	1,5
MnO	0,22	0,215	0,215	0,217	0,215	0,218	0,218	0,216	0,001	2,E-06	0,4
MgO	4,6	4,57	4,58	4,55	4,51	4,62	4,60	4,57	0,0353	1,E-03	0,4
CaO	9,8	9,55	9,62	9,58	9,67	9,67	9,65	9,62	0,0453	2,E-03	1,5
Na ₂ O	2,05	2,01	2,03	2,04	2,01	2,01	2,07	2,03	0,0219	6,E-04	0,8
K ₂ O	0,42	0,40	0,39	0,40	0,40	0,42	0,43	0,41	0,0137	2,E-04	2,0
P ₂ O ₅	0,098	0,1006	0,1000	0,1002	0,1001	0,1003	0,1002	0,1002	0,0002	4,E-08	-2,4
					µg/g						
Sr	178	179	189	184	192	182	180	184	5	27	-4
Zr	51	62	65	64	63	63	57	62	3	8	-22
V	575	553	558	530	538	568	570	553	15	259	4
Y	25	27	29	29	26	26	26	27	2	2,30	-10
Ni	87	84,4	84,7	85,0	85,2	85,2	83,0	84,6	0,8	0,7	3
Zn	108	100	103	97	99	115	117	106	9	85	2
Cr	28	29,8	29,4	29,7	30,5	28,9	30,5	29,8	0,6	0,4	-6
Cu	225	230	223	227	220	225	226	225	3	12	0
Ga	17	17,5	17,8	17,5	17,0	17,5	17,9	17,5	0,2	0,03	-3
Co	38	36	32	35	30	33	35	34	3	10	12

ANEXOS

ANEXO A – Coeficientes de Chauvenet

Número de leituras (n)	K _{9(n)}	Número de leituras (n)	K _{9(n)}
3	1,38	25	2,33
4	1,54	50	2,57
5	1,65	100	2,81
6	1,73	300	3,14
7	1,80	500	3,29
10	1,96	1000	3,48
15	2,13	***	***

ANEXO B – Valores tabelado co Critério de Cochran

P	n=2		n=3		n=4		n=5		n=6	
	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%
2	-	-	0.995	0.975	0.979	0.939	0.959	0.906	0.937	0.877
3	0.993	0.967	0.942	0.871	0.883	0.798	0.834	0.746	0.793	0.707
4	0.968	0.906	0.864	0.768	0.781	0.684	0.721	0.629	0.676	0.590
5	0.928	0.841	0.788	0.684	0.696	0.598	0.633	0.544	0.588	0.506
6	0.883	0.781	0.722	0.616	0.626	0.532	0.564	0.480	0.520	0.445
7	0.838	0.727	0.664	0.561	0.568	0.480	0.508	0.431	0.466	0.397
8	0.794	0.680	0.615	0.516	0.521	0.438	0.463	0.391	0.423	0.360
9	0.754	0.638	0.573	0.478	0.481	0.403	0.425	0.358	0.387	0.329
10	0.718	0.602	0.536	0.445	0.447	0.373	0.393	0.331	0.357	0.303
11	0.684	0.570	0.504	0.417	0.418	0.348	0.366	0.308	0.332	0.281
12	0.653	0.541	0.475	0.392	0.392	0.326	0.343	0.288	0.310	0.262
13	0.624	0.515	0.450	0.371	0.369	0.307	0.322	0.271	0.291	0.246
14	0.599	0.482	0.427	0.352	0.349	0.291	0.304	0.255	0.274	0.232
15	0.575	0.471	0.407	0.335	0.332	0.276	0.288	0.242	0.259	0.220
16	0.553	0.452	0.388	0.319	0.316	0.262	0.274	0.230	0.246	0.208
17	0.532	0.434	0.372	0.305	0.301	0.250	0.261	0.219	0.234	0.198
18	0.514	0.418	0.356	0.293	0.288	0.240	0.249	0.209	0.223	0.189
19	0.496	0.403	0.343	0.281	0.276	0.230	0.238	0.200	0.214	0.181
20	0.480	0.389	0.330	0.270	0.265	0.220	0.229	0.192	0.205	0.174
21	0.465	0.377	0.318	0.261	0.255	0.212	0.220	0.185	0.197	0.167
22	0.450	0.365	0.307	0.252	0.246	0.204	0.212	0.178	0.189	0.160
23	0.437	0.354	0.297	0.243	0.238	0.197	0.204	0.172	0.182	0.155
24	0.425	0.343	0.287	0.235	0.230	0.191	0.197	0.166	0.176	0.149
25	0.413	0.334	0.278	0.228	0.222	0.185	0.190	0.160	0.170	0.144
26	0.402	0.325	0.270	0.221	0.215	0.179	0.184	0.155	0.164	0.140
27	0.391	0.316	0.262	0.215	0.209	0.173	0.179	0.150	0.159	0.135

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ATSUSHI, G. and YOSHIUKI, T., Quantitative analysis of rocks samples by an x-ray fluorescence spectrometer II, ***The Rigaku Journal***, vol. 13/ N^o2, 1996. Disponível em: <<http://www.rigakumsc.com/journal/index.jsp>> Acesso em: 03 nov. 1998.

- 2 BARNHISEL, R.I., e BERTSCH, P.M., ***Chlorites and hydroxy-interlayered vermiculite and smectite***, 1989, in Dixon, J.B., Weed, S.B. (eds.) Minerals in soil environments, Soil Science Society of America Book Series, Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI, 2nd Edition, p. 729-788,

- 3 BAILEY, S.W., ***Chlorites, in Giesecking***, J.E. (ed.) Inorganic components, Soil components, v. 2, p. 191-263, 1980.

- 4 BODINE, M. W., Jr. e FERNALD, T. H., ***EDTA dissolution of gypsum, anhydrite, and Ca-Mg carbonates***, J. Sed. Pet. 43, 1152-56, 1973.

- 5 BORCHARDT, G.A., ***Montmorillonite and other smectite minerals***, 1977, in Dixon, J.B., Weed, S.B., Kittrick, J.A., Milford, M.H., and White, J.L. (eds.), Minerals in soil environments, Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wis., p. 293-330,.

- 6 BISCAYE, P.E., ***Distinction between kaolinite and chlorite in recent sediments by X-ray diffraction***: American Mineralogist, v. 49, p. 1281-1289, 1964.

- 7 CAILLERE, S., e HENIN, S., ***Sepiolite***, in Brown, G (ed.) The X-ray identification and crystal structures of clay minerals, Chapter 8, Mineralogical Society, London, p. 325-342, 1961.

- 8 CAILLERE, S., e HENIN, S., ***Palygorskite***, in Brown, G (ed.) The X-ray identification and crystal structures of clay minerals, Chapter 9, Mineralogical Society, London, p. 343-353, 1961.

- 9 CASTAING, J., ***Uso de las arcillas en alimentación animal***. XIV CURSO DE ESPECIALIZACIÓN AVANCES EN NUTRICIÓN Y ALIMENTACIÓN. Disponível em:<<http://www.etsia.upm.es/fedna/capitulos/98CAPVIII.pdf>>. Acesso em 10 mar. 2002.

- 10 CETESB.Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. ***Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e água***

subterrâneas no estado de São Paulo. Disponível em: <<http://biblioteca.cetesb.sp.gov.br/>>. Acesso em 3 mar. 2003.

- 11 CHURCHMAN, G.J., ***Dehydration of halloysite: newsletter*** - New Zealand Geochemical Group, Petone, New Zealand, no. 5, p. 5, 1984.
- 12 CHUI, Q. S. H., ***Estatística básica aplicada à análise química***, Divisão de Química, agrupamento de análises químicas, IPT, 1996.
- 13 CRISS, J. W.; BIRKS, L.S., Calculation methods for fluorescent X-ray spectrometry, ***Anal. Chem.***, Vol.40, 1080-1086, 1968.
- 14 DEER, W.A., HOWIE, R.A., e ZUSSMAN, J., ***An introduction to rock-forming minerals***: Longman Group Ltd., London, 528 p, 1975.
- 15 DIXON, J.B., ***Kaolinite and serpentine group minerals***, in Dixon, J.B., Weed, S.B., Kittrick, J.A., Milford, M.H., and White, J.L. (eds.) *Minerals in soil environments*, Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wis., p. 357-403, 1989.
- 16 DOUGLAS, L.A., ***Vermiculites***, 1989, in Dixon, J.B., e Weed, S. B. (eds.), ***Minerals in soil environments***, 2nd Edition, Soil Science Society of America Book Series, Soil Science Society of America, Madison, WI, p. 625-674.
- 17 GLUSKOTER, H. J., ***Electronic low-temperature ashing of bituminous coal***, Fuel 44, 285, 91, 1965.
- 18 GOMES, C.B., ***Técnicas analíticas aplicadas à geologia***, Blucher, São Paulo, 218p., 1984.
- 19 GOMES, C.F., ***Argilas: o que são e para que servem***. Calouste Gulbenkian, Lisboa, 457p., 1988.
- 20 GOTO, A., Quantitative analysis of rock samples by an X-ray fluorescence spectrometer (II), ***The Rigaku Journal***, 1996. Disponível em: <http://www.rigakumsc.com/journal/index.jsp> Acesso em 03 nov. 1998.
- 21 GRIM, R.E., ***Clay mineralogy***. Mcgraw Hill, New York, 1962.

- 22 HUGHES, R. E., MOORE, D. M. e GLASS, H. D., Qualitative and quantitative analysis of clay minerals in soil, **Science Society of America**, Madison, wis., 330-59, 1994.
- 23 JACKSON, M. L., **Soil chemical analysis-advanced course**, Published by the autor, Madison, Wis., p 895, 1969.
- 24 JENKIS, R., GOULD, R.W. e GEDCKE, D., **Quantitative X-ray spectrometry**, New York, Plenum, 1972.
- 25 JOHNSTON, H.M., VORSAUER, A. e CHAN, H.T., Groundwater impact studies at three ontario hydrocoal ash landfills, **Air and Waste Management Association** 301, 67p., 1992.
- 26 KATAOKA, Y., Standard less X-ray fluorescence spectrometry-fundamental parameter method using sensitivity library, **The Rigaku Journal**, vol.6, 33-39, 1989.
- 27 KLUG, H. P. e ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**, 2.ed, New York, N.Y.: Wiley-Interscience, 1974.
- 28 LACHANCE, G.R., Defining and deriving theoretical influence coefficient algorithm, **Adv. X-ray Anal.**,.vol. 31, 471-478, 1988.
- 29 LONG, R. e DAVIS, P., **Major and trace element concentration in surface organic layers, mineral soil and white OAK xylem downwind from a coal-fired power plant**, Canadian J. Forest Research V13 N6, 48p, 1988.
- 30 MACEWAN, D.M.C., e RUIZ-AMIL, A., **Interstratified clay minerals**, 1975, in Giesecking, J.E. (ed.), Inorganic components, Soil components, v. 2, Springer-Verlag, New York, , p. 265-334.
- 31 MATHIESON, A.M., **Mg-vermiculite: a refinement and reexamination of crystal strcuture of the 14.36-angstrom phase**: American Mineralogist, v. 43, p. 216-227, 1958.
- 32 MOORE, D. M., **X-ray Diffraction and the identification and analysis of clay mineral**, 1993. p. 131.

- 33 MOORE, D. M. and REYNOLDS, R. C. Jr., ***X-ray Diffraction and the identification and analysis of clay mineral***, 1997. p. 204.
- 34 MÜLLER, R., ***Spectrochemical analysis by X-ray fluorescence***. New York, Plenum, 1972.
- 35 NASCIMENTO FILHO, V. F., ***Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X (ED-XRF) e por (TXRF)***, Dept^o de Ciências Exatas/ESALQ (CENA), 1999.
- 36 OHNO, K. and YAMAZAKI, M., Accuracy evaluation of results obtained by fundamental parameter method in x-ray fluorescence spectrometry, ***The Rigaku Journal***, vol. 13/ N^o2, 1998.
- 37 OSTRUM, M. E., Separation of clay minerals from carbonate rocks by using acid, ***J. Sed. Petrol.*** 31, 123-29, 1961.
- 38 REYNOLD, R.C., ***Interstratified clay minerals***, 1980, in Brindley, G.W., and Brown, G. (eds.), *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*, Chapter 4., Mineralogical Society, London, 249-303 p.
- 39 ROUSSEAU, R., Detection limit and estimate of uncertainty of analytical XRF results, ***The Rigaku Journal***, vol. 18/ N^o2, 2001.
- 40 ROUSSEAU, R. M. and BOIVIN, J.A., The fundamental algorithm: A natural extension of the Sherman equation part I: Theory, ***The Rigaku Journal***, vol. 13/ N^o1, 1998.
- 41 SANTOS, V.M., ***Instrumentação e Medida; elementos de análises estatísticas***, Universidade de Aveiro, 2001.
- 42 SAWNHEY, B.J., ***Interstratification in layer silicates***, 1989, in Dixon, J.B., Weed, S.B., Kittrick, J.A., Milford, M.H., and White, J.L. (eds.), *Minerals in soil environments*, Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wis., p. 405-434.
- 43 SCHULTZ, L., ***Lithium and potassium absorption, dehydration temperature, and structural water content of aluminous smectites: Clays and Clay Minerals***, v. 17, p. 115-149, 1969.
- 44 SHERMAN, J., The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures. ***Spectrochim, Acta***, vol. 7, 283-306, 1955.

- 45 SHIRAIWA, T. e FUJINO, N., Theoretical calculation of fluorescent X-ray intensities in fluorescent X-ray spectrochemical analysis, **Jpn. J. Appl. Phys**, vol. 5, 886-899, 1966.
- 46 SWINDALE, L.D., **The crystallography of minerals of the kaolin group**, in Giesecking, J.E. (ed.) Inorganic components, v. 2, Soil components, p. 121-154, 1975.
- 47 SINGER, A., **Palygorskite and sepiolite group minerals**, 1989, in Dixon, J.B., and Weed, S.B. (eds.), Minerals in soil environments, Soil Science Society of America, Madison, WI, 2nd Ed., p. 829-872
- 48 TERTIAN, R. e CLAISSE, F. **Principles of quantitative X-ray fluorescence analysis**, London, Heyden, 1982.
- 49 U. S. GEOLOGICAL SURVEY Open-File Report 01-041. **A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction**. Disponível em:<
<http://pubs.usgs.gov/of/of01-041/html/docs/clay.htm>>. Acesso em 10 nov. 2001.
- 50 VELDE, B., **Introduction to clay minerals**. Chapman & Hall, London, 198p, 1992.
- 51 VELDE, B., **Origin and mineralogy of clay minerals**. Springer, Berlin, 334p, 1995.
- 52 WALKER, G.F., **Vermiculites**, in giesecking, J.E. (ed.), Soil Components, v. 2, Inorganic Components, Springewr Verlag, New York, p. 155-189, 1975.
- 53 WHEELER, B. D., Chemical analysis of ferrous base alloys utilizing the fundamental parameters technique assisted by standards of similar and dissimilar materials, **The Rigaku Journal**, vol. 15/ N^o1, 1998.
- 54 WHEELER, B. D., Analysis of limestone's and dolomites by X-ray fluorescence, **The Rigaku Journal**, vol. 16/ N^o1, 1999.
- 55 WILSON, M.J., X-ray powder diffraction methods, 1987, in Wilson, M.J. (ed.) **A handbook of determinative methods in clay mineralogy**, Chapman and Hall, New York, NY, p. 26-98. WOLTER, R., DUNOYER, C., HENRY, N. and SEEGMULLER, S. (1990). Rec. Méd. Vét. 166 (5): 21-27.