



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**“CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL DE TURMALINAS”**

*Luiz Antonio de França*

**CUIABÁ – MT  
MARÇO DE 2008**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**“CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL DE TURMALINAS”**

*Luiz Antonio de França*

*Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Mato Grosso, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Física.*

*Orientador: Prof. Dr. Rogério Junqueira Prado*

**CUIABÁ – MT  
MARÇO DE 2008**

## FICHA CATALOGRÁFICA

F814c França, Luiz Antonio de  
“Caracterização química e estrutural de turmalinas” /  
Luiz Antonio de França. – 2008.  
ix, 97p. : il. ; color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal  
de Mato Grosso, Instituto de Ciências Exatas e da  
Terra, Departamento de Física, Pós-graduação em  
Física, 2008.

“Orientação: Prof. Dr. Rogério Junqueira Prado”.

CDU – 549.612.02

### Índice para Catálogo Sistemático

1. ***Turmalinas – Caracterização Química***
2. Turmalinas – Caracterização estrutural
3. Turmalinas – Fase cristalina – Difração de raios-X
4. Turmalinas – Mineralogia
5. Minerais

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**TÍTULO: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL DE TURMALINAS.**

*Luiz Antonio de França*

---

Dr. Rogério Junqueira Prado  
(Orientador – DF/UFMT)

---

Dr. Jorge Luiz Brito de Faria  
(Examinador Interno – DF/UFMT)

---

Dra. Rúbia Ribeiro Viana  
(Examinador Externo – DRM/UFMT)

---

Dr. George Barbosa da Silva  
(Examinador Interno – ICLMA/UFMT)

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a Deus pela vida, à minha esposa Francisca de Assis Silva e aos meus filhos pelo amor e compreensão, e à minha mãe Julieta da Silva pelo amor, oportunidades, incentivos e sacrifícios.

## AGRADECIMENTOS

- Aos amigos do Laboratório (LAMUTA), Adriano Corrêa Batista (tumulto) e Edivagner (Highlander), pela ajuda, discussão e interpretação de alguns resultados deste trabalho e também aos amigos do mestrado na figura de João Marcos Coelho (Joãozinho), pela ajuda, companheirismo e amizade inúmeras vezes demonstrada;
- Agradeço ao Prof. Dr. Rogério Junqueira Prado (orientador), Prof. Dr<sup>a</sup>. Rúbia Ribeiro Viana, Prof. Dr. Jaime Rinau Anazco Palácios e Prof. Dr. Romildo Jerônimo Ramos pela oportunidade, orientação, incentivo, apoio e amizade. Ingredientes que possibilitaram a realização deste;
- A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Mato Grosso, que transmitiram seus conhecimentos com tanto empenho;
- Aos professores e técnicos do Departamento de Recursos Minerais: Prof. Dr<sup>a</sup> Maria Zélia, José Nunes de Siqueira (Nunes), Vera Prado e Reginaldo Jorge Rodrigues da Silva (Perivaldo).

Às seguintes instituições, pela formação, oportunidade de realização do mestrado, infraestrutura e facilidades oferecidas na execução deste trabalho:

- Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT);
- Departamento de Recursos Minerais/UFMT;
- Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS);
- Laboratório de Análise de Resíduos Biológicos (Química/UFMT);
- Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Mato Grosso – FAPEMAT;
- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPQ.

A DEUS pela vida.

# SUMÁRIO

	<b>Página</b>
Lista de Figuras .....	i
Lista de Tabelas .....	vi
Resumo .....	viii
Abstract.....	ix
1. Introdução .....	2
2. Técnicas de caracterização utilizadas.....	11
2.1. Difração de Raios X .....	11
2.2. Espectrometria de raios X por energia dispersiva.....	14
2.2.1. A Equação Fundamental da Fluorescência.....	17
2.3. Estrutura Fina de Absorção de Raios X (XAFS).....	23
2.3.1. A Região Próxima à Borda de Absorção (XANES).....	27
2.3.2. A Estrutura Fina de Absorção de raios X Estendida (EXAFS).....	27
2.3.3. Modos de detecção do Sinal de XAFS.....	29
2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	31
2.4.1. Detecção dos elétrons secundários .....	34
3. Experimental.....	39
3.1 Amostras analisadas .....	39
3.2. Difração de Raios X.....	39
3.3. Espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDX).....	40
3.4. Estrutura Fina de absorção de Raios X (XAFS).....	44
3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	45
4. Resultados e Discussões.....	47
4.1. Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva.....	47
4.2. Difração de Raios X.....	49
4.3. Absorção de Raios X .....	53
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	73
5. Conclusões.....	89
Referências Bibliográficas.....	92

## LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1 – Exemplo da estrutura cristalina da Schorlita.....	4
Figura 2.1 – Representação gráfica da Lei de Bragg <sup>[35]</sup> .....	12
Figura 2.2 – Diagrama dos níveis energéticos e intensidades relativas de emissão dos raios X característicos emitidos pelo ferro <sup>[47]</sup> .....	15
Figura 2.3 – Esquema simplificado do princípio de funcionamento de um espectrômetro de EDX <sup>[46]</sup> .....	17
Figura 2.4 – Representação esquemática do aspecto geométrico de excitação para feixe monoenergético em fluorescência de raios X <sup>[46,48]</sup> .....	17
Figura 2.5 – Sensibilidade elementar nas faixas (i) do Al (Z=13) ao Ti (Z=22), excitados com <sup>55</sup> Fe no vácuo, e (ii) do K (Z=19) ao Mo (Z=42), excitados com <sup>109</sup> Cd em atmosfera <sup>[46,49]</sup> .....	22
Figura 2.6 – Representação esquemática da medida do coeficiente linear de absorção de raios X no modo tradicional, por transmissão <sup>[51]</sup> .....	24
Figura 2.7 – Representação esquemática do coeficiente de absorção de raios X em função da energia do feixe incidente <sup>[56]</sup> .....	24
Figura 2.8 – (a) espectro de absorção de um átomo isolado (b) espectro de absorção de um arranjo atômico mostrando suas oscilações características <sup>[57]</sup> .....	25
Figura 2.9 – Representação do fenômeno de espalhamento de uma onda oriunda do átomo A e espalhada pelos seus átomos vizinhos B e C <sup>[59]</sup> .....	26
Figura 2.10 – Espectro de absorção de raios X, adquirido no modo transmissão, onde estão evidenciadas as regiões de XANES e EXAFS <sup>[60]</sup> .....	26
Figura 2.11 – Esquema da montagem de uma linha EXAFS. Para medidas de transmissão o sinal é $\ln(I_0/I_t)$ e para o modo de fluorescência o sinal é $(I_f/I_0)$ <sup>[60]</sup> .....	29
Figura 2.12 – Representação do processo de emissão de um fóton de fluorescência <sup>[65]</sup> .....	30
Figura 2.13 – Diagrama demonstrativo do canhão de elétrons tipo triodo <sup>[70]</sup> .....	32
Figura 2.14 – Representação de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) <sup>[70,71]</sup> .....	32

Figura 2.15 – Representação do volume de interação do feixe de elétrons com a matéria [70] .....	33
Figura 2.16 – Esquema da captação de elétrons secundários (ES) e retroespalhados (ERE) pelo detector. FM é a fotomultiplicadora , TB é o tubo de luz, F é o cilindro de Faraday e S é o cintilador [68,70] .....	35
Figura 2.17 – Ilustração do efeito das bordas, representando o aumento na produção de elétrons secundários [68] .....	36
Figura 2.18 – Variação do coeficiente de emissão dos elétrons retroespalhados (ERE) com o número atômico [70] .....	37
Figura 3.1 – Equipamento Shimadzu EDX-700HS utilizado no desenvolvimento do trabalho.....	40
Figura 3.2 – Amostras de turmalinas prensadas (num molde de alumínio) para análise por EDX.....	41
Figura 3.3 – Espectro de Fluorescência de raios X da Turmalina (T4) canal (Na-Sc).....	41
Figura 3.4 – Curvas de calibração (concentração versus intensidade) para o SiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	43
Figura 3.5 – Fotografia do microscópio eletrônico de varredura (MEV) do LNLS, equipado com sistema de fluorescência de raios X por dispersão em energia.....	45
Figura 4.1 – Difrátogramas de raios X das turmalinas T4, TPS5 e TA6 obtido com radiação Cu-K $\alpha$ (1.5418 Å) e monocromador de grafite.....	49
Figura 4.2 – Detalhe dos difratogramas de raios X entre 20 e 40° (Cu-K $\alpha$ ) evidenciando a variação nas posições dos picos de difração e conseqüente variação nas distâncias interplanares para as amostras analisadas.....	51
Figura 4.3 – Detalhe dos difratogramas de raios X entre 20 e 40° da amostra TPS5, antes e depois de tratamento térmico em temperatura de 800 °C.....	52
Figura 4.4 – Espectro XANES da amostra T4 na borda K do Fe e Mn.....	54
Figura 4.5 – Espectro de XANES da amostra T4 na borda K do Fe e Mn em função da diferença de energia entre o feixe incidente ( $E$ ) e a borda de absorção ( $E_o$ ).....	56
Figura 4.6 – Espectro XANES da amostra T4 na borda K do Ti em função da diferença de energia entre o feixe incidente ( $E$ ) e a borda de absorção ( $E_o$ ).....	56
Figura 4.7 – Simulações do espectro de XANES da estrutura atômica da schorlita na borda K do Fe, em função da diferença de energia entre o feixe incidente ( $E$ ) e a borda de absorção ( $E_o$ ).....	58

Figura 4.8 – Simulações do espectro de XANES da estrutura atômica da schorlita na borda K do Mn, em função da diferença de energia entre o feixe incidente ( $E$ ) e a borda de absorção ( $E_0$ ).....	59
Figura 4.9 – Simulações do espectro de XANES de uma amostra de schorlita na borda K do Ti em função da diferença de energia entre o feixe incidente ( $E$ ) e a borda de absorção ( $E_0$ ).....	59
Figura 4.10 – Espectros de XANES dos padrões de (a) $TiO_2$ -rutilo e (b) $TiO_2$ -anatase na borda K do Ti <sup>[15,62]</sup> .....	60
Figura 4.11 – Espectro XANES da turmalina TPS5 na borda K do Ti.....	61
Figura 4.12 – Espectros de XANES da amostra TPS5 na borda K do Fe e Mn.....	62
Figura 4.13 – Espectros de XANES da amostra TPS5 nas bordas K do Fe, Mn e Ti em função da diferença de energia entre o feixe incidente ( $E$ ) e a borda de absorção ( $E_0$ ).....	63
Figura 4.14 – Espectros de XANES da amostra TA6 nas bordas K do Fe e Mn.....	64
Figura 4.15 – Espectro XANES da amostra TA6 na borda K do Ti.....	65
Figura 4.16 – Espectro de XANES da amostra TA6 na borda K do Fe, Mn e Ti em função da diferença de energia entre o feixe incidente ( $E$ ) e a borda de absorção ( $E_0$ ).....	66
Figura 4.17 – Espectro de XANES na borda K do Fe para a turmalina T4, antes e após a realização de tratamento térmico nas temperaturas de 400 e 800°C.....	67
Figura 4.18 – Espectro de XANES na borda K do Mn para a turmalina T4, antes e após a realização de tratamento térmico nas temperaturas de 400 e 800°C.....	67
Figura 4.19 – Espectro de XANES na borda K do Ti para a turmalina T4, antes e após a realização de tratamento térmico nas temperaturas de 400 e 800°C.....	68
Figura 4.20 – Espectro de XANES da amostra TPS5 na borda K do Fe em função da temperatura de tratamento térmico.....	69
Figura 4.21 – Espectro de XANES da amostra TPS5 na borda K do Mn em função da temperatura de tratamento térmico.....	70
Figura 4.22 – Espectro de XANES da amostra TPS5 na borda K do Ti em função da temperatura a 800°C.....	70
Figura 4.23 – Espectro XANES da amostra TA6 na borda K do Fe antes e depois de tratamento térmico na temperatura de 400 °C.....	71
Figura 4.24 – Espectro XANES da amostra TA6 na borda K do Mn antes e depois de tratamento térmico nas temperaturas de 400 e 800 °C.....	71

Figura 4.25 – Espectro XANES da amostra TA6 na borda K do Ti antes e depois de tratamento térmico na temperatura de 800 °C.....	72
Figura 4.26 – Imagem MEV [T4(4)] com seus respectivos resultados de EDS para a turmalina T4 mostrando texturas superficiais observadas na amostra.....	74
Figura 4.27 – Imagem de MEV [T4(7)] com seus respectivos resultados de EDS para a turmalina T4, destacando inclusões ricas em Fe e Cr observadas na amostra.....	74
Figura 4.28 – Imagem de MEV [T4(1)] com seus respectivos resultados de EDS para a turmalina T4, destacando inclusões de Fe e Cr.....	74
Figura 4.29 – Imagem de MEV [T42(1)] com seus respectivos resultados de EDS para a turmalina T4, destacando inclusões de Fe e Cr.....	75
Figura 4.30 – Imagem de MEV [T4(6)] com seus respectivos espectros de EDS para a turmalina T4, exibindo um conjunto de inclusões de KCl presente nesta turmalina.....	76
Figura 4.31 – Imagem de MEV [T4d] de baixa ampliação da turmalina T4, evidenciando seu alto grau de porosidade.....	76
Figura 4.32 – Imagem de MEV [TPS5(6)] de inclusões de carbono, NaCl e KCl na turmalina TPS5 com seus respectivos espectros de EDS.....	78
Figura 4.33 – Imagem de MEV de inclusões de NaCl e carbono na turmalina TPS5 com seus respectivos espectros de EDS.....	79
Figura 4.34 – Imagem de MEV [TPS5(3) e TPS5(5)] da turmalina TPS5, exibindo microinclusões ricas em Fe, Mn e Nb com suas respectivas análises por EDS.....	80
Figura 4.35 – Imagem de um conjunto de inclusões ricas em Fe e Cr presente na turmalina TA6, com sua respectiva análise por EDS (aumento de 1300x).....	83
Figura 4.36 – Imagem de um conjunto de inclusões ricas em Fe e Cr presente na turmalina TA6, com sua respectiva análise por EDS (aumento de 1300x).....	83
Figura 4.37 – Imagem de uma inclusão rica em Fe e Cr presente na turmalina TA6, com sua respectiva análise por EDS (aumento de 1300x).....	83
Figura 4.38 – Imagem de MEV de uma inclusão de KCl na turmalina TA6, e seu respectivo espectro de EDS.....	84
Figura 4.39 – Imagem de MEV de inclusões de KCl na turmalina TA6, e seus respectivos espectros de EDS.....	85
Figura 4.40 – Imagem de MEV de inclusões de NaCl e KCl na turmalina TA6, e seus respectivos espectros de EDS.....	85

Figura 4.41 – Imagem de MEV de uma inclusão de carbono na turmalina TA6, e seu respectivo espectro de EDS.....86

Figura 4.42 – Imagem de MEV de uma inclusão de carbono na turmalina TA6, e seu respectivo espectro de EDS.....86

Figura 4.43 – Imagem de MEV de uma inclusão de carbono na turmalina TA6, e seu respectivo espectro de EDS.....87

## LISTA DE TABELAS

	<b>Página</b>
Tabela I.1 – Variedades de turmalinas em função de sua composição química aproximada. Nas fórmulas químicas mostradas nesta tabela, os elementos químicos ou estados de oxidação diferentes dos presentes na schorlita são mostrados em vermelho, com a finalidade de melhor evidenciar as diferenças entre os diferentes tipos de turmalina <sup>[11,13]</sup> .....	5
Tabela III.1 – Nome, localidade de origem e foto das amostras de turmalina analisadas neste trabalho.....	39
Tabela III.2 – Concentrações em massa (%) dos óxidos dos elementos químicos Si, Al e Fe nas amostras utilizadas como padrões.....	42
Tabela IV.1 – Percentual em massa dos elementos encontrados nas turmalinas T4, TPS5 e TA6. Em negrito estão os elementos que apresentaram concentrações em massa acima de 5 %. Os elementos que ocupam o sítio Y das turmalinas estão sombreados em amarelo, enquanto os que ocupam o sítio X em verde.....	47
Tabela IV.2 – Distâncias interplanares, ângulo 2 $\theta$ e índices de Miller de alguns planos cristalinos presentes nas amostras T4, TPS5 e TA6.....	51
Tabela IV.3 – Informações cristalográficas gerais da estrutura atômica da schorlita/turmalina utilizada nas simulações do espectro de XANES (ficha #6620 da base de dados <i>Mincrust</i> ).....	57
Tabela IV.4 – Posições atômicas da schorlita/turmalina utilizada nas simulações do espectro de XANES (ficha #6620 da base de dados <i>Mincrust</i> ).....	58
Tabela IV.5 – Percentual em massa (wt.%) dos elementos formadores da turmalina T4 em 11 pontos diferentes tomados ao acaso. Dados obtidos por EDS.....	73
Tabela IV.6 – Resultados da análise química (porcentagem de massa) das microinclusões ricas em Fe e Cr encontradas na turmalina T4. Dados obtidos por EDS.....	75
Tabela IV.7 – Resultados da análise química (porcentagem de massa) das microinclusões de KCl encontradas na turmalina T4. Dados obtidos por EDS.....	76
...	
Tabela IV.8 – Resultados da análise química (porcentagem de massa) da turmalina TPS5 realizados em cinco pontos escolhidos ao acaso. Dados obtidos por EDS.....	77
Tabela IV.9 – Resultados da análise química (porcentagem de massa) da turmalina TPS5 realizados em quatro pontos escolhidos ao acaso. Dados obtidos por EDS.....	77
Tabela IV.10 – Percentual em massa dos elementos presentes nas inclusões ricas em carbono da turmalina TPS5. Dados obtidos por EDS.....	78

Tabela IV.11 – Percentual em massa dos elementos presentes nas inclusões de KCl da turmalina TPS5. Dados obtidos por EDS.....	78
Tabela IV.12 – Percentual em massa dos elementos presentes nas inclusões de NaCl encontradas na turmalina TPS5. Dados obtidos por EDS.....	79
Tabela IV.13 – Percentual em massa dos elementos presentes nas inclusões de NaCl encontradas na turmalina TPS5. Dados obtidos por EDS.....	79
Tabela IV.14 – Percentual em massa dos elementos presentes nas inclusões ricas em Fe, Mn e Nb encontradas na turmalina TPS5. Dados obtidos por EDS.....	80
Tabela IV.15 – Percentuais em massa dos elementos constituintes da turmalina TA6. Dados obtidos por EDS.....	81
Tabela IV.16 – Percentual em massa dos elementos constituintes das microinclusões ricas em Fe e Cr presentes na turmalina TA6. Dados obtidos por EDS.....	82
Tabela IV.17 – Percentual em massa dos elementos constituintes das microinclusões de KCl presentes na turmalina TA6. Dados obtidos por EDS.....	84
Tabela IV.18 – Percentual em massa dos elementos constituintes das microinclusões de NaCl presentes na turmalina TA6. Dados obtidos por EDS.....	85
Tabela IV.19 – Percentual em massa dos elementos encontrados nas microinclusões de carbono presentes na turmalina TA6. Dados obtidos por EDS.....	86

## Resumo

Neste trabalho foi abordada a caracterização química e estrutural de turmalinas provenientes de diferentes localidades de Minas Gerais. Utilizou-se a técnica de Difração de Raios X (XRD) para a identificação da fase cristalina das amostras, enquanto experimentos de Espectrometria de Raios X por Dispersão em Energia (EDX) permitiram quantificar os elementos maiores, menores e traço presentes nas gemas, e assim identificar a variedade de cada uma das turmalinas analisadas. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com microanálise química (EDS) foi utilizada para a caracterização química e morfológica de microinclusões presentes nas gemas. Verificou-se que amostras provenientes de diferentes localidades possuíam tipos diferentes de microinclusões (C, KCl, NaCl, Fe/Cr e/ou Fe/Mn/Nb), demonstrando que esse tipo de análise poderá ser útil para o desenvolvimento de processos de certificação de origem de turmalinas. A técnica de Estrutura Fina de Absorção de Raios X (XAFS) foi também utilizada para caracterizar e/ou identificar os sítios ocupados pelos átomos de Fe, Mn e Ti nas diferentes turmalinas. Em todas as turmalinas analisadas verificou-se que os átomos de Fe e Mn ocupam o sítio cristalográfico Y, conforme previsto na literatura. Para duas amostras analisadas, verificou-se que o Ti também ocupa o sítio Y (algo esperado, mas não anteriormente comprovado pela literatura). Todavia, para a turmalina TA6 (Araçuaí – MG) o sítio ocupado pelo Ti é diferente, e apresenta ordem local similar à do TiO<sub>2</sub>-rutilo. A amostra TPS5, por sua vez, apresenta átomos de Ti no sítio Y para medidas realizadas em temperatura ambiente, mas uma grande presença desse novo sítio (similar ao TiO<sub>2</sub>-rutilo) após tratamento térmico a 800 °C.

Palavras-chave: Caracterização, Espectrometria, Microinclusões.

## Abstract

In this work the chemical and structural characterization of tourmalines from different places of Minas Gerais (Brazil) was studied. X-Ray Diffraction (XRD) was used to recognize the crystalline phase of the samples, while Energy Dispersive X-Ray spectrometry (EDX) permitted the quantification of the principal, minor and trace elements present in the sample, allowing the identification of the variety of each tourmaline analyzed. Scanning Electron Microscopy (SEM) with Energy Dispersive System (EDS) was used to perform the chemical and morphological characterization of the micro-inclusions present in the samples. It was verified that samples from different localities have different kinds of micro-inclusions (C, KCl, NaCl, Fe/Cr and/or Fe/Mn/Nb), showing that chemical microanalysis can be used to the development of certification methods for tourmalines. X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) was used to characterize and/or identify the crystallographic sites occupied by Fe, Mn and Ti atoms in the different samples. It was verified that the Fe and Mn atoms are, for all the samples, at the Y site of the tourmaline, as mentioned in literature. Also, for two samples analyzed, it was verified that Ti atoms are also at the Y site (a expected result, but not experimentally verified before this work). However, for the TA6 tourmaline (from Araçuaí region, Minas Gerais, Brazil) the site occupied by Ti is different, presenting local order similar to that of TiO<sub>2</sub>-rutile. In addition, sample TPS5 presents Ti atoms at site Y for XAFS measurements at room temperature, but the new site (with local order of TiO<sub>2</sub>-rutile) is also present after annealing at temperature of 800°C.

Keywords: Tourmaline, Characterization, Spectrometry, Micro-inclusion.

# Capítulo I

## 1. Introdução

O Brasil (Minas Gerais, Espírito Santo, Paraíba) é um dos maiores produtores de gemas de cor, juntamente com Namíbia e Estados Unidos, mas estas também são encontradas na República de Madagascar, Urais e Sri Lanka em boa quantidade. Dentre as variedades encontradas no Brasil, destacam-se esmeralda, água-marinha, *turmalina* (que é o objeto de estudo deste trabalho), ametista, citrino, topázio e ágata <sup>[1]</sup>. As gemas brasileiras são muito apreciadas no mercado internacional por sua qualidade, variedade e dimensões, fato atualmente comprovado pela contínua demanda e também pelos preços em ascensão, apresentando um volume comercializado superior a 8 mil ton/ano de gemas beneficiadas <sup>[2]</sup>.

Apesar da *turmalina* ser conhecida há muito tempo, foi apenas no séc. XX que ela se consagrou como uma das gemas mais populares e apreciadas em todo o mundo. A extraordinária variabilidade de cores e texturas foi à causa dessa popularidade, em especial nos EUA e Europa Central. Esta gema pode ser usada em joalheria (sendo as variedades rosa-rubelita, azul-indicolita e verde-verdelita as mais valorizadas); na eletrônica (em nanômetros, alguns tipos de microfones, circuitos eletrônicos, pastilha cerâmica para secador de cabelo), cosméticos (como esfoliante em loção hidratante para a pele), tintas anti-incrustantes e em filtros para tratamento de água <sup>[3]</sup>. O surgimento em 1990 de turmalinas de azul intenso no Estado da Paraíba veio a impulsionar ainda mais o prestígio deste grupo mineral, já que os melhores exemplares facilmente atingiam preços na ordem das muitas dezenas e até de centenas de milhares de dólares <sup>[3]</sup>.

A turmalina é um mineral da sub-classe dos ciclosilicatos, pertencente ao grupo dos borosilicatos, de composição química complexa, com dureza de 7,0 a 7,5 na escala de Mohs, densidade de 3,0 a 3,25 g/cm<sup>3</sup>, brilho vítreo, fratura concóide a irregular frágil, clivagem muito fraca segundo os eixos {110} e {101}, geminação rara em {101} e {401}, traço branco, sensível ao calor e apresenta uma grande variedade de cores. Geralmente as turmalinas ricas em ferro apresentam cores que vão desde os preto ou preto-azulado ao castanho-escuro; as ricas em magnésio são castanhas a amarelas, e as turmalinas ricas em lítio apresentam-se praticamente em todas as cores do arco-íris. Os cristais bicoloridos e multicoloridos são relativamente comuns, refletindo variações da composição do ambiente durante a cristalização. Esse mineral pode incorporar diversos cátions e registra a assinatura geoquímica do meio em que se formou. Isto levou vários autores a usar este mineral como indicador petrogenético <sup>[4]</sup>. Detritos de turmalina se mostraram úteis como indicadores de proveniência

mineral de unidades sedimentares/metassedimentares antigas; devido à sua presença em vários tipos de rochas, resposta química a ambientes de formação, composição química complexa e variável, alta resistência ao intemperismo químico e mecânico, e estabilidade durante diagênese e metamorfismo [5].

A turmalina é encontrada Principalmente em dois tipos principais de ambientes geológicos: rochas ígneas, em particular o granito e pegmatitos graníticos (que é o caso das amostras de turmalina estudadas aqui) e nas rochas metamórficas como o xisto e o mármore.

Os pegmatitos [6,7,8,9] são rochas *ígneas* onde os minerais atingem grandes dimensões, em geral acima de vários centímetros. Geralmente são corpos tabulares compostos por feldspato, mica e quartzo. Os pegmatitos são importantes fontes de minerais raros como turmalina, topázio, berilo, crisoberilo, granadas, tantalita e espodumênio, entre outros. Não é incomum encontrar estes minerais em tamanhos centimétricos, podendo até chegar a metros de comprimento, originados de soluções residuais aquosas enriquecidas em silício e metais raros, provenientes do processo de resfriamento de rochas ígneas, em particular graníticas. Os íons presentes nesta solução aquosa, além do silício, são aqueles que não podem ocupar facilmente, por substituição, espaço no retículo cristalino dos minerais formadores da rocha de onde são provenientes. Estes íons são principalmente berílio, lítio, estanho, tântalo, nióbio, flúor, boro e cloro, que são os principais constituintes dos minerais encontrados nos pegmatitos, como turmalina, mica e lepidolita.

A turmalina apresenta uma cela unitária romboédrica com parâmetro de rede  $a \sim 9,5 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 60^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$  (com cela hexagonal,  $a$  varia entre  $15,84 \text{ \AA} - 16,03 \text{ \AA}$  e  $c$  entre  $7,10 \text{ \AA} - 7,25 \text{ \AA}$ ), sua estrutura cristalina é trigonal (grupo espacial R3m) e sua fórmula estrutural é  $XY_3Z_6(T_6O_{18})(BO_3)_3V_3W$ .

O sítio X é um antiprisma trigonal de coordenação nove, localizado ao longo do eixo  $c$ , e é comumente ocupado por  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  ou  $K^+$  em menores quantidades ou, ainda, pode estar vazio (vacâncias). Alguns autores citam ainda que pode haver, algumas vezes,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  [10]. Os anéis planares de tetraedros são ligados por dois tipos de octaedros, Z e Y, que dividem lados entre si. O sítio Y é um octaedro relativamente regular e ocupado por vários cátions multivalentes como  $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Ti^{4+}$ . O octaedro Z é distorcido e em geral ocupado por cátions trivalentes, como  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  e  $V^{3+}$ , mas pode conter quantidades significativas de cátions bivalentes, como  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$ . Os cátions do

sítio Z servem como ligação entre os elementos estruturais com simetria de  $120^\circ$  em relação ao eixo  $c$ .

O sítio T é caracterizado por anéis de seis tetraedros, cujos oxigênios do ápice apontam para a direção do eixo  $c$ . O sítio tetraédrico T são ocupados por Si. Grupos triangulares de  $\text{BO}_3$  paralelos ao plano (001) se alternam acima e abaixo dos tetraedros. A maioria dos estudos cristalográficos indica que há quantidades estequiométricas de boro nesse sítio <sup>[11]</sup>. Há 31 ânions na fórmula química, localizados em 8 sítios distintos, O(1) até O(8). O sítio O(3), geralmente contém  $\text{OH}^-$ , mas também podem apresentar quantidades significativas de  $\text{O}^{2-}$ . O sítio W ou O(1) na fórmula estrutural, está localizado ao longo do eixo  $c$ , central ao pseudo-anel hexagonal de tetraedros e pode conter  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  ou F. Se  $\text{O}^{2-}$  for dominante nesse sítio, é necessário existir uma ordenação de curto alcance nos sítios Y e Z, tal que eles sejam, respectivamente, ocupados por Al e Mg. Os sítios O(2), O(4) a O(8) são ocupados exclusivamente por  $\text{O}^{2-}$  <sup>[12]</sup>. Como exemplo, pode ser visto na figura 1 a estrutura da turmalina schorlita (modelo de esferas rígidas).

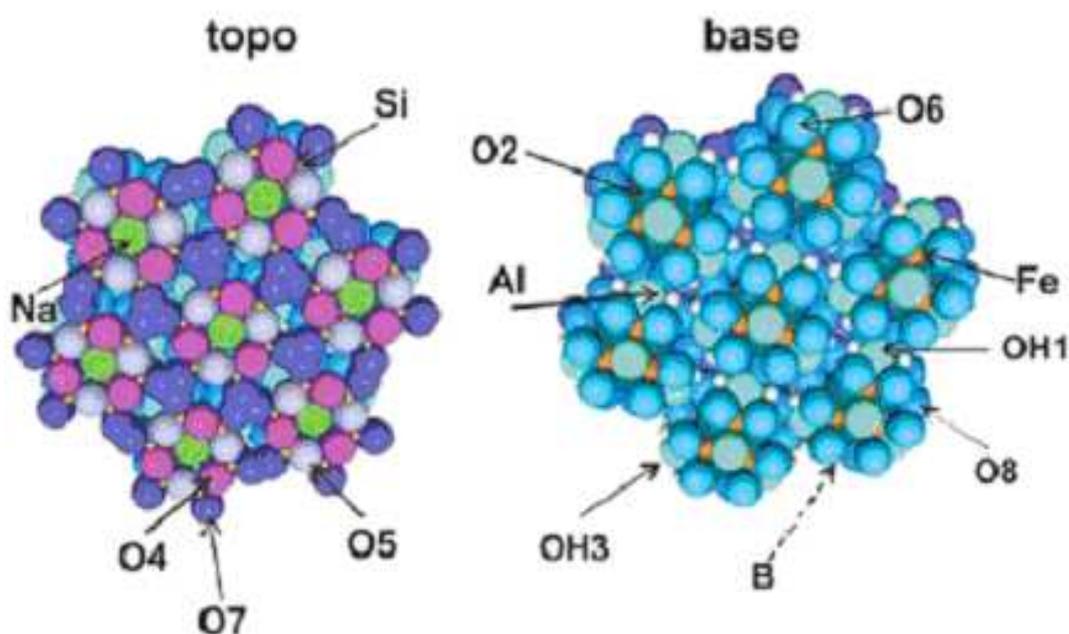


Figura 1.1- Exemplo da estrutura cristalina da schorlita.

Dependendo de sua composição química, que é bem variada, conforme exposto nos parágrafos anteriores, as turmalinas recebem nomes específicos, ilustrados na tabela I.1.

Tabela I.1 – Variedades de turmalinas em função de sua composição química aproximada. Nas fórmulas químicas mostradas nesta tabela, os elementos químicos ou estados de oxidação diferentes dos presentes na schorlita são mostrados em vermelho, com a finalidade de melhor evidenciar as diferenças entre os diferentes tipos de turmalina <sup>[11,13]</sup>.

<b>Nomes</b>	<b>Fórmula Química</b>
Buergerita	$\text{NaFe}^{3+}_3\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3\text{O}_3\text{F}$
Cromodravita	$\text{NaMg}_3\text{Cr}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$
Dravita	$\text{NaMg}_3\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$
Elbaita	$\text{Na}(\text{Li}_{1.5},\text{Al}_{1.5})\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$
Feruvita	$\text{CaFe}^{2+}_3(\text{MgAl}_3)\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$
Foitita	$(\text{Fe}^{2+}_2\text{Al})\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$
Liddicoatita	$\text{Ca}(\text{Li}_2\text{Al})\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$
Magnesiofoitita	$(\text{Mg}_2\text{Al})\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$
Olenita	$\text{NaAl}_3\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3\text{O}_3\text{OH}$
Povondraitita	$\text{NaFe}^{3+}_3(\text{Fe}^{3+}_4\text{Mg}_2)\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{O}$
Rossmanita	$(\text{LiAl}_2)\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$
Schorlita	$\text{NaFe}^{2+}_3\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$
Uvita	$\text{CaMg}_3(\text{MgAl}_3)\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$
Vanadiodravita	$\text{NaMg}_3\text{V}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$

Apesar de sua importância e da grande quantidade de estudos realizados <sup>[11,12,16,17,18]</sup>, a composição química complexa das turmalinas dificulta a completa caracterização de suas propriedades químicas, físicas e mineralógicas. Na tentativa de resolver várias dessas questões, estudos envolvendo a utilização de conhecimentos empíricos e o cruzamento destes com dados experimentais têm sido muito frequentemente realizados <sup>[13,16,19,20]</sup>.

Além disso, uma grande gama de técnicas de análise química e estrutural têm sido empregadas para uma melhor compreensão das propriedades deste mineral, como por exemplo difração de raios X (XRD) e métodos de refinamento de estrutura <sup>[16,19,21]</sup>, microsonda eletrônica <sup>[16,18,19]</sup>, espectroscopia de massa por íons secundários (SIMS) <sup>[16]</sup>, espectroscopia Mössbauer <sup>[16,18,22]</sup>, análise termogravimétrica diferencial (TG-DTA) <sup>[18]</sup>, espectroscopia no ultra-violeta e visível (UV-Vis) <sup>[17,18]</sup>, ressonância paramagnética eletrônica (EPR) <sup>[10]</sup>, espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) <sup>[71]</sup>, espectroscopia no

infravermelho (FTIR) e Raman <sup>[17,22]</sup> e também estrutura fina de absorção de raios X (XANES, EXAFS) <sup>[23,24]</sup>.

Na caracterização de minerais de interesse gemológico, o estudo das inclusões (compreende todo composto sólido, líquido ou gasoso encontrado no interior da gema na forma de aglomerados) é de fundamental importância, pois fornece subsídios para a distinção entre gemas naturais e sintéticas, informações sobre a gênese dos depósitos (uma vez que a paragênese mineral interna reflete as condições geológicas em que o mineral se formou), e também auxilia na determinação da procedência de uma gema natural, o que pode influenciar no seu valor comercial. O reconhecimento das inclusões contribui ainda na previsão de efeitos ópticos e indica quais técnicas empregar para melhoria da qualidade da gema, como tratamento térmico ou irradiação. A orientação cristalográfica ou arranjo espacial em que certas inclusões ocorrem podem determinar as melhores posições para o corte e a lapidação da gema, visando realçar o seu brilho e cor, bem como efeitos ópticos especiais que agregam valor às mesmas.

Até poucos anos atrás, a maioria dos estudos sobre inclusões sólidas em gemas limitava-se à caracterização macro ou microscópica, e muitas vezes não eram conclusivos. Alguns trabalhos apresentavam resultados por difração de raios X quando era possível extrair a inclusão da gema hospedeira. Somente em trabalhos mais recentes é que se iniciou a utilização de equipamentos mais refinados, aumentando a precisão e a confiabilidade dos resultados, como por exemplo, o microscópio eletrônico de varredura (MEV), microsonda eletrônica e micro-espectroscopia Raman <sup>[25]</sup>.

Por exemplo, nas esmeraldas <sup>[26]</sup> de Campos Verdes (GO) foram identificadas inclusões de pirita ( $\text{FeS}_2$ ), pentlandita  $[(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8]$ , barita ( $\text{BaSO}_4$ ) e cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) por MEV/EDS, e verificou-se que essas inclusões podem afetar a cor e a transparência da gema. Também foram identificadas pela primeira vez inclusões de silvita (KCl) ocorrendo como cristais cúbicos. A identificação dessas inclusões auxilia na distinção da esmeralda de Campos Verdes daquelas provenientes de outras ocorrências brasileiras <sup>[28,29,30]</sup>.

A transparência de uma gema depende de sua composição, estrutura cristalina e de obstáculos como pequenas inclusões, elementos cromóforos, ou outros defeitos que a luz encontra na sua passagem. Na turmalina, a ampla variedade de cores está relacionada com mais de 15 fatores de natureza físico-química, em particular com a absorção (por ressonância) de uma parte da luz branca que atravessa o cristal e fenômenos de vibração e rotação das moléculas de água na rede cristalina. A absorção envolve geralmente a presença de elementos

químicos (impurezas) tais como ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , Mn, Cr, Ti) e defeitos ou irregularidades na rede cristalina. Por exemplo, tonalidades da turmalina que contêm Fe estão relacionadas com íon  $\text{Fe}^{2+}$ , pares de troca de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Provocando alterações no transporte de cargas por meio de aquecimento ou irradiação (com raios gama ou X), a cor ou tonalidade do mineral pode ser alterada, reforçada ou até mesmo eliminada [25].

Ao longo da evolução química de turmalinas pegmatíticas, observa-se um incremento de Al em substituição ao Fe e Mg, havendo uma tendência para a formação de alta concentração de vacâncias no sítio estrutural X em elbaítas de pegmatitos com alto nível de fracionamento. Em pegmatitos complexos, as turmalinas das zonas de borda são ricas em Fe, ao passo que nas zonas mais interiores o teor de Fe diminui, havendo um aumento abrupto de Li e Al, refletindo uma substituição do tipo  $2\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Li} + \text{Al}$  [4]. Alguns autores [31] entendem que no sítio estrutural Y existe uma preferência de Mg por altas temperaturas, Fe por temperaturas intermediárias e Li por baixas temperaturas.

Nas turmalinas do pegmatito Capoeira 2 (província pegmatítica da Borborema, Nordeste do Brasil) a substituição dominante no sítio X é  $\text{Na} \leftrightarrow \square$  ( $\square$  = vacância), similar ao que ocorre nas turmalinas do pegmatito Tanco (Canadá), exibindo uma boa correlação negativa e apresentando uma maior vacância para as elbaítas. Verificou-se a substituição  $0,5^{\text{X}}\text{Ca} + 0,5^{\text{X}}\square \leftrightarrow \text{Na}^{\text{X}}$  como um dos mecanismos de incorporação de Ca em turmalinas, que ocorre nestas turmalinas na proporção 1:2. Nas turmalinas de Capoeira 2 ocorre a substituição (com proporção 1:1) dada por  $^{\text{X}}\text{Ca} + ^{\text{X}}\square \leftrightarrow \text{Na}^{\text{X}}$ . No sítio Y das turmalinas observa-se que a substituição dominante é dada por  $(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) \leftrightarrow (\text{Al}^{3+} + \text{Li}^{1+})$ , comum em turmalinas cristalizadas em ambientes pegmatíticos, e similar ao observado em turmalinas do Mount Mica e Maine, com relação  $(\text{Li} + \text{Al}) : (\text{Fe} + \text{Mg})$  de aproximadamente 1:1. Ocorre também a substituição  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}$ , mas apenas para as turmalinas da série dravita-schorlita [31,32].

Diante de todo este cenário, o presente trabalho pretende desenvolver a caracterização química e estrutural de algumas turmalinas brasileiras utilizando as técnicas de: EDX (Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva) e MEV/EDS (Microscopia Eletrônica de Varredura) para a caracterização química e micro-estrutural das turmalinas; XRD (Difração de raios X) e XAFS (Estrutura Fina de Absorção de raios X) para a identificação cristalográfica das gemas e análise das características estruturais dos sítios ocupados pelos íons Ti, Mn e Fe na estrutura das turmalinas. Deve ser mencionado que foram obtidos os

espectros de XAFS desses elementos em turmalinas em um número muito reduzido de vezes (ou até mesmo nenhuma), portanto são poucas as informações específicas obtidas a esse respeito.

Todavia, como a técnica de XAFS (EXAFS e XANES) é sensível à vizinhança atômica média ao redor de cada elemento químico, ela se torna uma técnica muito interessante no estudo do arranjo atômico local ao redor desses íons, estejam eles na forma de impurezas, ou como elemento maior nas turmalinas. Vale ainda destacar que segundo a literatura <sup>[13]</sup> a ocupação do sítio Y da turmalina por Ti ainda não foi cientificamente provada, devido à pequena concentração deste íon nas turmalinas. Podemos supor que o mesmo aconteça para outros elementos presentes em baixa concentração; não somente em turmalinas, mas também em outros minerais, e que não possam ser analisados pelas técnicas analíticas, em geral, utilizadas para tal finalidade, como espectroscopia Mössbauer e EPR.

Além de obter informações químicas, microestruturais e estruturais dessas amostras, este trabalho também é o ponto de partida para a formação de um amplo banco de dados com informações químicas, estruturais e espectroscópicas de gemas brasileiras, que tem como meta verificar e implantar métodos de certificação de origem dessas gemas através de técnicas analíticas.

O estudo desenvolvido nesta dissertação é parte do projeto de pesquisa intitulado “Estudo da Cor e Caracterização Estrutural de Gemas da Região Amazônica e de Minas Gerais” (CNPq/CT\_Mineral #554474/2005-0), que conta com a participação de profissionais da área de Física, Química e Geociências de diversas instituições nacionais (UFMT, UFG, UFOP) e internacionais (CNRS/França e Univ. de Aveiro/Portugal).

# Capítulo II

## 2. Técnicas de caracterização utilizadas

Algumas das propriedades químicas, estruturais e microestruturais de amostras de turmalinas brasileiras foram investigadas por difração de raios X (XRD), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), absorção de raios X (XAFS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Neste capítulo serão apresentadas cada uma dessas técnicas, suas limitações e possibilidades.

### 2.1. Difração de Raios X

A difração de raios X (XRD) <sup>[33,34]</sup> é uma das técnicas de caracterização de materiais mais simples, e a sua popularização deve-se à facilidade tanto na preparação das amostras como na interpretação dos resultados e, também, à possibilidade de se detectar e/ou quantificar múltiplas fases cristalinas em um mesmo material. A técnica de XRD permite a obtenção de dados sobre as estruturas cristalinas, tais como grupos espaciais, coordenadas atômicas, números de ocupação, cálculo preciso dos parâmetros de cela unitária, identificação de fases cristalinas, além da quantificação das fases presentes.

A XRD baseia-se no espalhamento de um feixe de raios X pelos átomos que constituem a rede cristalina dos materiais estudados. As posições e intensidades dos picos de Bragg <sup>[34,35]</sup> no difratograma permitem identificar a estrutura, quantificar as fases cristalinas presentes e suas composições, enquanto a largura dos picos permite a determinação do tamanho dos cristalitos e das distorções na rede cristalina.

Se uma radiação monocromática (raios X) de comprimento de onda ( $\lambda$ ) incide sobre o material cristalino que se quer estudar, podem ocorrer difrações de Bragg. Neste caso, a onda incidente tem vetor de onda  $\mathbf{k}$ , a difratada tem vetor de onda  $\mathbf{k}'$  e a diferença entre eles é definida por  $\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ . Porém, como é uma reflexão,  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$ , ou  $k = k'$ . A figura 2.1 exemplifica a situação descrita acima. Considerando que os vetores  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{k}'$  fazem um ângulo  $\theta$  com os planos atômicos do material estudado, a direção de  $\mathbf{k}'$  faz um ângulo  $2\theta$  com a direção de  $\mathbf{k}$ . Logo, pode-se relacionar as distâncias entre os planos atômicos com o comprimento de onda ( $\lambda$ ) da radiação incidente. Com isso, e conhecendo-se o comprimento de onda ( $\lambda$ ) da fonte utilizada, pode-se determinar as distâncias interplanares ( $d$ ) dos planos cristalinos do material e, conseqüentemente, o arranjo atômico do material analisado. A lei que rege este fenômeno é chamada Lei de Bragg, e é representada pela equação

$$\lambda n = 2d \sin \theta, \quad (2.1)$$

onde  $n$  representa a ordem de difração ( $n = 1, 2, 3\dots$ ) e  $\theta$  (ângulo de Bragg) é o ângulo de incidência do feixe de raios X no material <sup>[35]</sup>

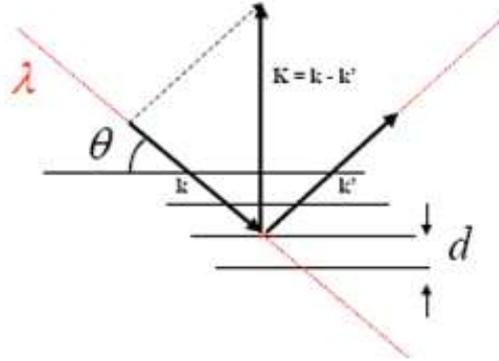


Figura 2.1 - Representação gráfica da Lei de Bragg <sup>[35]</sup>.

Uma vez que os materiais cristalinos possuem distâncias interplanares muito bem definidas pode-se deduzir que, para estes materiais, os perfis de XRD apresentarão linhas estreitas ( $\Delta\theta \sim 1^\circ$ ) e bastante intensas, dependendo exclusivamente da cristalinidade da amostra. Os índices de Miller ( $h k l$ ) descrevem a família de planos e permitem relacionar grandezas provenientes de espaços distintos: as distâncias interplanares ( $d$ ) e os parâmetros de rede ( $a, b, c$ ) do espaço real com os vetores da rede recíproca que representam os respectivos planos cristalinos. Por exemplo, as equações abaixo descrevem as relações entre distância interplanar, índices de Miller e parâmetros de rede para estruturas cúbicas ( $a=b=c$  e  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ), ortorrômbicas ( $a \neq b \neq c$  e  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ) e hexagonais ( $a=b \neq c$  e  $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$ ) <sup>[35]</sup>, respectivamente:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.2)$$

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2 \quad (2.3)$$

$$\frac{1}{d^2} = 4 \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{3a^2} \right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2 \quad (2.4)$$

O padrão de difração de pó de um material cristalino é construído através de uma coleção de picos de difração individuais, cada qual com uma altura, posição e largura de pico,

além de uma área integrada proporcional à intensidade de Bragg. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades de átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado, que é equivalente a uma impressão digital do material analisado <sup>[34,36]</sup>.

Entretanto, parte destas informações é afetada não apenas pelas sobreposições dos picos mas também por efeitos físicos (fator de Lorentz e polarização) <sup>[34]</sup>, instrumentais (tubo de raios X, calibração do zero do equipamento e divergência axial, entre outros) e, ainda, os inerentes às características de cada amostra (orientação preferencial, rugosidade, tamanho das partículas e microdeformação). O conjunto destes efeitos, por sua vez, modifica principalmente a intensidade e o perfil dos picos, que são necessários para a caracterização estrutural <sup>[37,38]</sup>.

A difração de raios X é muito usada para extrair dados de materiais cristalinos, mas também pode ser muito útil no estudo de materiais amorfos <sup>[34]</sup>. Entretanto, há problemas para resolver átomos muito leves (como H e C) ligados a átomos pesados (Fe, Mo), ou átomos com número atômico muito próximo (como Fe e Co) <sup>[39]</sup>.

## 2.2 Espectrometria de raios X por energia dispersiva

A técnica de espectrometria de raios X por dispersão em energia (EDX) <sup>[40,41,42]</sup> é muito versátil, pois permite a aferição dos elementos químicos presentes nos mais variados tipos de amostras. É possível não somente identificar esses elementos, mas também determinar sua concentração com grande precisão. Além disso, oferece ainda a vantagem de ser (dependendo do processo de preparação das amostras) um método analítico não destrutivo, permitindo que uma mesma amostra seja analisada também por outras técnicas. Por isso esta técnica é largamente utilizada em pesquisas na área de materiais, geociências, química, física, biologia e medicina, mas também na indústria <sup>[43,44]</sup> para o controle da qualidade de processos e produtos em geral (petroquímicos, farmacêuticos, metalúrgicos e de mineração etc.) <sup>[45]</sup>. A seguir são apresentados os princípios físicos básicos desta técnica.

A espectrometria de raios X por dispersão em energia ou simplesmente a análise por fluorescência de raios X é um método quantitativo baseado na medida da intensidade de cada linha de raios X característicos emitida pelos elementos que constituem a amostra. Os raios X produzidos por tubos de raios X, ao incidirem nas amostras, excitam os elétrons das camadas mais profundas dos átomos ali presentes, que por sua vez, emitem linhas espectrais características cujas intensidades estão relacionadas à concentração de cada elemento na amostra.

Quando um elemento presente numa amostra é excitado, este pode ejetar os elétrons dos níveis atômicos mais internos dos átomos e, como consequência, elétrons dos níveis mais energéticos realizam um salto para preencher a vacância, emitindo um fóton de raios X de energia característica para aquele elemento, onde

$$E_x = E_i - E_f \quad (2.5)$$

é a energia do fóton de raios X característico emitido, e  $E_i$  e  $E_f$  representam as energias do elétron nos níveis inicial e final, respectivamente. Como ilustração de uma transição, na figura 2.2 temos o exemplo do elemento Ferro ( $Z = 26$ ), no qual ocorre um salto de um elétron da camada  $L_3$  para a camada K com a respectiva emissão de um fóton de raios X ( $K_\alpha$ ) de 6,40 keV. Além dessa transição eletrônica, pode haver ainda um salto da camada  $M_4$  para a camada K, emitindo um fóton ( $K_\beta$ ) de 7,058 keV <sup>[45,46]</sup>.

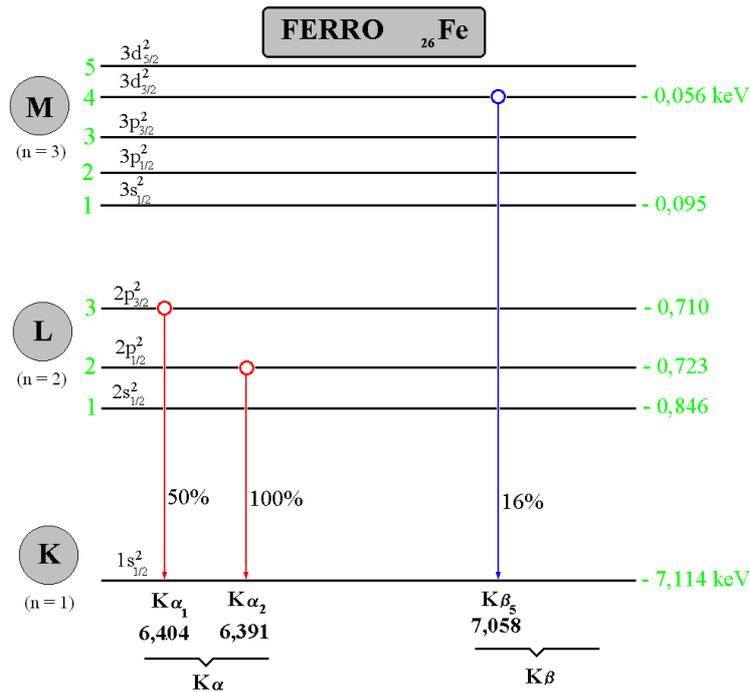


Figura 2.2 - Diagrama dos níveis energéticos e intensidades relativas de emissão dos raios X característicos emitidos pelo ferro <sup>[47]</sup>.

Assim, de modo resumido, a análise por fluorescência de raios X consiste de quatro fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, emissão dos raios X característicos pela amostra, detecção e medida da intensidade dos raios X característicos por detectores apropriados, e conversão das intensidades em concentração de elementos.

Para haver produção de raios X característicos há necessidade de se excitar elétrons das camadas mais internas dos átomos, por exemplo da camada K. Para isto, a energia de excitação deve ser superior à energia de ligação do elétron nessa camada, denominada energia de ligação eletrônica. Esta energia de ligação eletrônica pode ser calculada de modo aproximado, inicialmente, aplicando-se a teoria atômica de Bohr para o átomo de hidrogênio, e refinar-se posteriormente, fazendo-se algumas considerações sobre as experiências de Moseley <sup>[48]</sup>. Desse modo, a equação (2.6) permite o cálculo aproximado dessa energia para os elétrons das camadas K e L de um determinado elemento.

$$E = \frac{me^4(Z-b)^2}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (2.6)$$

Nessa equação,  $E$  é a energia de ligação eletrônica,  $m$  a massa de repouso do elétron,  $e$  a carga elétrica do elétron,  $Z$  o número atômico do elemento emissor dos raios X,  $b$  a constante de Moseley,  $\epsilon_0$  a permissividade elétrica no vácuo,  $h$  a constante de Planck e  $n$  o número quântico principal do nível eletrônico ( $n = 1$  para camada K,  $n = 2$  para camada L).

A energia  $E$  de um fóton está relacionada com a frequência da onda eletromagnética  $\nu$  pela relação

$$E = h \nu \quad (2.7)$$

A equação de Moseley é dada por

$$\frac{\nu}{2} = Z - b, \quad (2.8)$$

onde  $b$  é uma constante, e pode ser formulada em termos de energia na forma

$$\left( \frac{E}{h} \right) = Z - b \quad (2.9)$$

Portanto, a medida da energia de um fóton identifica o elemento químico que o gerou. Quando a amostra é bombardeada por um feixe de raios X, os vários comprimentos de onda da radiação emitida pela amostra são separados com base nas suas energias utilizando um detector de Si(Li) (cristal de silício dopado com lítio) e um analisador multicanal de amplitude (MCA). Este detector produz pulsos com amplitudes proporcionais à energia do feixe incidente, que são então classificados pelo MCA e utilizados para determinar os elementos presentes na amostra. Na figura 2.3 tem-se a representação de um esquema de medida e dos elementos que compõem um equipamento de EDX.

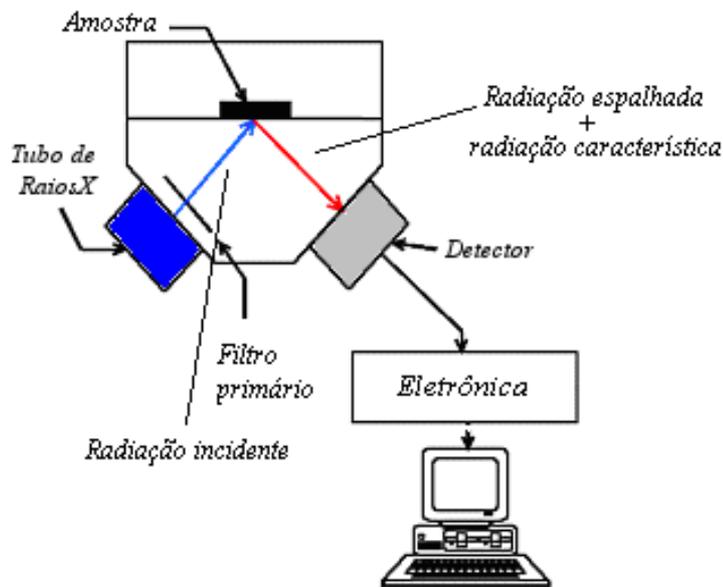


Figura 2.3 - Esquema simplificado do princípio de funcionamento de um espectrômetro de EDX <sup>[46]</sup>.

### 2.2.1 A Equação Fundamental da Fluorescência

Para excitação monoenergética (feixe de raios X monocromático), há uma relação simples entre a intensidade de uma linha característica, como por exemplo  $K_{\alpha}$  e  $L_{\alpha}$ , e a concentração de um elemento na amostra.

Considerando que a amostra é homogênea, com espessura uniforme  $D$  (e desprezando os efeitos de reforço), a intensidade da linha  $K_{\alpha}$  de um elemento de interesse produzida numa camada  $dx$  a uma profundidade  $x$  (figura 2.4) é o produto de três probabilidades ( $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$ ). Essas probabilidades serão mais bem explicadas logo abaixo.

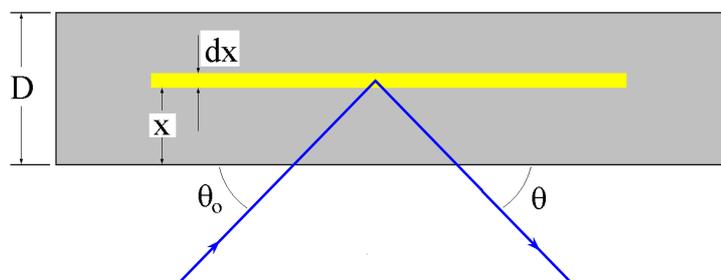


Figura 2.4 - Representação esquemática do aspecto geométrico de excitação para feixe monoenergético em fluorescência de raios X <sup>[46,48]</sup>.

A probabilidade  $P_1$  da radiação de excitação atingir a camada  $dx$  a uma profundidade  $x$  é dada por

$$P_1 = e^{\left( \frac{-\mu_o \rho_o x}{\text{sen } \theta_o} \right)} \quad (2.10)$$

Nesta equação,  $\mu_o$  é o coeficiente de absorção de massa da amostra ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) para a energia dos fótons incidentes,  $\rho_o$  é a densidade da amostra ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) e  $\theta_o$  é o ângulo de incidência (entre a direção do feixe incidente e a superfície da amostra). O valor de  $\mu_o$  pode ser calculado como a somatória dos produtos dos coeficientes de absorção de massa pela fração em massa de todos os elementos presentes na amostra.

A probabilidade  $P_2$  da radiação de excitação produzir uma vacância nos átomos de um elemento de interesse contido na camada  $dx$ , com conseqüente produção de raios X característicos é dada por

$$P_2 = \tau w \left( 1 - \frac{1}{j} \right) f \rho dx \quad (2.11)$$

onde  $\tau$  é coeficiente de absorção de massa para efeito fotoelétrico do elemento de interesse (para a energia de excitação),  $w$  é o rendimento de fluorescência da camada K,  $j$  representa a razão de salto (jump ratio) da camada K para camada L,  $f$  é a fração de fótons K emitidos como raios  $K_\alpha$  característicos, e  $\rho$  é a densidade do elemento de interesse na camada  $dx$  anteriormente referida <sup>[41,42]</sup>.

O coeficiente de absorção para o efeito fotoelétrico exatamente na energia da borda de absorção tem dois valores: um acima da borda, que indica a probabilidade de se retirar elétrons de todas as camadas K, L e M, e um abaixo da borda que indica a probabilidade de se retirar elétrons somente das camadas L e M.

Desse modo, a razão de salto (razão entre os valores do coeficiente de absorção de raios X acima e abaixo da borda) indica a probabilidade de se retirar elétrons de todas as camadas em relação à probabilidade de se retirar elétrons apenas das camadas L, M. Por outro lado, o termo  $(1-1/j)$  representa probabilidade de se ionizar a camada K em relação a todas as

camadas K, L, M, e assim o termo  $\tau(I-I/j)$  representa o número de ionizações ocorridas na camada K <sup>[27,28,32]</sup>.

Os parâmetros fundamentais  $\tau$ ,  $w$ ,  $j$  e  $f$  para um dado elemento dependem unicamente da energia de excitação e podem ser agrupados em um único termo  $K$ , denominado de constante dos parâmetros fundamentais, e assim a equação (2.11) pode ser reescrita como

$$P_2 = K \rho dx, \quad (2.12)$$

de forma que

$$K = \tau w \left(1 - \frac{1}{j}\right) f \quad (2.13)$$

A probabilidade  $P_3$  dos raios X  $K_\alpha$  característicos produzidos na camada  $dx$  não serem absorvidos na espessura  $x$  e atingirem o detector, produzindo um pulso eletrônico (uma contagem), é dada por

$$P_3 = e^{\left(\frac{-\mu \rho_o x}{\text{sen } \theta}\right)} \varepsilon \quad (2.14)$$

onde  $\mu$  é o coeficiente de absorção de massa da amostra,  $\varepsilon$  é a eficiência do detector na energia dos fótons característicos, e  $\theta$  é o ângulo de emissão dos fótons característicos.

A eficiência  $\varepsilon$  do detector pode ser calculada teoricamente a partir das dimensões dos componentes do detector especificados pelo fabricante, distância entre a amostra e detector e condições de excitação (sob vácuo, ar ou outro gás qualquer).

Assim, a intensidade fluorescente  $dI$  (ou a taxa de contagem) produzida pelo elemento de interesse contido na camada  $dx$  pode então ser escrita como

$$dI = G e^{\left(\frac{-\mu_o \rho_o x}{\text{sen } \theta_o}\right)} \tau w \left(1 - \frac{1}{j}\right) f \rho e^{\left(\frac{-\mu \rho_o x}{\text{sen } \theta}\right)} \varepsilon dx \quad (2.15)$$

onde a variável  $G$ , denominada de fator de geometria, é uma constante de proporcionalidade e depende da geometria do sistema de excitação e detecção, da corrente do tubo, mas não do próprio elemento de interesse. A equação (2.15) pode ser reescrita na forma

$$dI = G e^{-\left(\frac{\mu_0}{\text{sen}\theta_0} + \frac{\mu}{\text{sen}\theta}\right)\rho_0 x} \tau w \left(1 - \frac{I}{j}\right) f \rho \varepsilon dx \quad (2.16)$$

Definindo-se o coeficiente de absorção de massa total  $\chi$  como

$$\chi = \frac{\mu_0}{\text{sen}\theta_0} + \frac{\mu}{\text{sen}\theta} \quad (2.17)$$

e utilizando a expressão 2.13, pode-se reescrever a equação 2.16 na forma

$$dI = G \cdot \varepsilon \cdot K \cdot e^{(-\chi \cdot \rho_0 \cdot x)} \cdot \rho \cdot dx \quad (2.18)$$

Integrando a equação acima sob a espessura total  $D$  da amostra, obtém-se a intensidade fluorescente  $I$  (contagens/s) para um certo elemento, na forma

$$I = G \varepsilon K \rho \frac{1 - e^{(-\chi \rho_0 D)}}{\chi \rho_0} \quad (2.19)$$

A razão  $\rho/\rho_0$  representa a densidade do elemento de interesse (grama do elemento/cm<sup>3</sup> da amostra) em relação à densidade da amostra (grama da amostra/cm<sup>3</sup> da amostra), sendo portanto a própria concentração  $C$  do elemento de interesse na amostra (grama do elemento/grama da amostra). Sendo assim

$$I = G \varepsilon K C \frac{1 - e^{(-\chi \rho_0 D)}}{\chi} \quad (2.20)$$

Tomando-se  $S$  como a sensibilidade do espectrômetro de raios X para o elemento de interesse, que é dado por

$$S = G \varepsilon K, \quad (2.21)$$

a equação (2.20) pode ser escrita como

$$I = S C \frac{1 - e^{(-\chi \rho_o D)}}{\chi} . \quad (2.22)$$

Em alguns casos, ao invés de se referir à concentração  $C$  do elemento (grama do elemento/grama de amostra), é mais conveniente se referir à densidade superficial  $c$  do elemento na amostra (grama do elemento na amostra/cm<sup>2</sup>), ou seja

$$c = \frac{C}{\rho_o D} \quad (2.23)$$

e portanto a equação (2.20) pode ser reescrita, assumindo a forma

$$I = S.c. \left( \frac{1 - e^{(-\chi \cdot \rho_o \cdot D)}}{\chi \cdot \rho_o \cdot D} \right) . \quad (2.24)$$

A razão entre parênteses apresentada na equação (2.24) é denominada fator de absorção ( $A$ ) para o elemento

$$A = \frac{1 - e^{(-\chi \rho_o D)}}{\chi \rho_o D} \quad (2.25)$$

e desse modo a equação (2.24) fica melhor reescrita na forma

$$I = S c A . \quad (2.26)$$

Para amostras consideradas finas, o termo  $\chi \rho_o D$  tende a zero, e o termo  $e^{-\chi \rho_o D}$  tende a  $(1 - \chi \rho_o D)$ . Nestas condições o fator de absorção tem valor unitário ( $A=1$ ). Já para amostras consideradas espessas, o termo  $\chi \rho_o D$  tende a infinito ( $\infty$ ), e o termo  $e^{-\chi \rho_o D}$  tende a zero. Assim o fator de absorção assume a forma

$$A = \frac{1}{\chi \rho_o D} . \quad (2.27)$$

A curva de sensibilidade elementar pode ser feita utilizando-se amostras de concentrações elementares conhecidas (padrões) de compostos puros ou compostos simples.

Neste caso, pode-se calcular o fator de absorção  $A$  para estes padrões (equação 2.25) e com base na medida da taxa de contagem  $I$  pode-se estimar a sensibilidade elementar  $S$  pela equação (2.22) ou (2.24). Na Figura 2.5 temos um exemplo de sensibilidade elementar em função do número atômico, na faixa dos elementos Al ( $Z=13$ ) a Ti ( $Z=22$ ), excitados com  $^{55}\text{Fe}$  sob vácuo, e na faixa de K ( $Z=19$ ) a Mo ( $Z=42$ ) excitados com  $^{109}\text{Cd}$  mas sem a realização de vácuo.

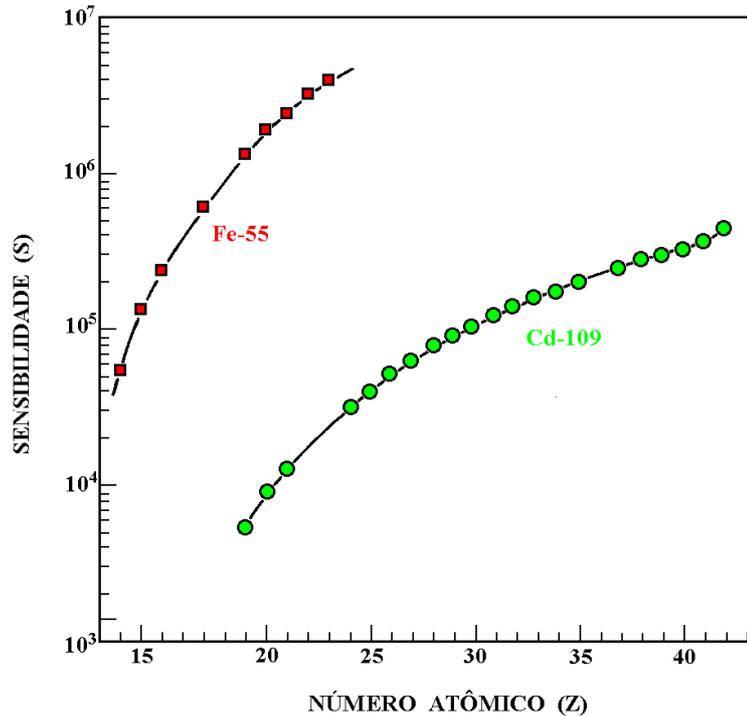


Figura 2.5 - Sensibilidade elementar nas faixas (i) do Al ( $Z=13$ ) ao Ti ( $Z=22$ ), excitados com  $^{55}\text{Fe}$  no vácuo, e (ii) do K ( $Z=19$ ) ao Mo ( $Z=42$ ), excitados com  $^{109}\text{Cd}$  em atmosfera [46,49].

Por outro lado, a sensibilidade elementar  $S$  é relacionada aos parâmetros fundamentais  $K$  e à eficiência de detecção  $\varepsilon$  através de uma constante elementar independente, chamada de fator de geometria  $G$ , como mostra a equação (2.21), que pode ser reescrita na forma

$$G = \frac{S}{\varepsilon K} \quad (2.28)$$

Este fator de geometria deve permanecer constante para todas as energias e desse modo pode-se obter um fator de geometria médio, a ser utilizado posteriormente nas análises quantitativas.

## 2.3 Estrutura Fina de Absorção de Raios X (XAFS)

A luz síncrotron, por apresentar um espectro contínuo e de alta intensidade, desde o infravermelho até a região dos raios X, tornou-se uma poderosa ferramenta, tanto para uso científico como tecnológico, em áreas tão diversas quanto Ciência dos Materiais, Cristalografia, Física de Superfícies, Química, Geociências, Medicina, Biologia e Biofísica<sup>[50]</sup>. Esta luz foi primeiramente observada em 1947 num acelerador de 70 MeV construído pela General Electric®. Naquela época a emissão desta radiação era considerada prejudicial, devido à perda de energia das partículas carregadas que seriam utilizadas em colisões. Assim, a luz síncrotron não foi muito explorada até o início dos anos 70, quando aceleradores dedicados ao uso dessa radiação passaram a ser construídos<sup>[51]</sup>.

No Brasil, o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) entrou em operação para os usuários em 1997 e, atualmente, conta com diversas linhas de luz, utilizando as diferentes faixas do espectro eletromagnético. Particularmente, as linhas de estrutura fina de absorção de raios X do LNLS operam na faixa de raios X moles a duros (1,8-24 keV) sendo destinadas a estudos estruturais de materiais ordenados e desordenados (quase-cristais, sólidos e soluções), física e química do estado sólido, catalisadores, eletroquímica de superfícies e materiais magnéticos.

O termo estrutura fina de absorção de raios X (X-Ray Absorption Fine Structure ou XAFS)<sup>[52]</sup> está associado à medida do coeficiente linear de absorção de raios X ( $\mu$ ) de um material em função da energia do feixe incidente.

Geralmente, a medida desse coeficiente de absorção é feita no modo de transmissão, onde se mede a atenuação de um feixe raios X quando este atravessa determinado material (figura 2.6), segundo a Lei de Beer-Lambert (equação 2.29).

$$\mu X = \ln \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad (2.29)$$

Na equação acima e na figura 2.6,  $I_0$  e  $I$  correspondem, respectivamente, às intensidades do feixe incidente e transmitido, e  $X$  é a espessura do material sobre o qual o feixe está incidindo. Note, todavia, que podem ser utilizados outros procedimentos de aquisição, como o rendimento da fluorescência de raios X (que será discutido com detalhes mais adiante) e o rendimento eletrônico total, entre outras opções.

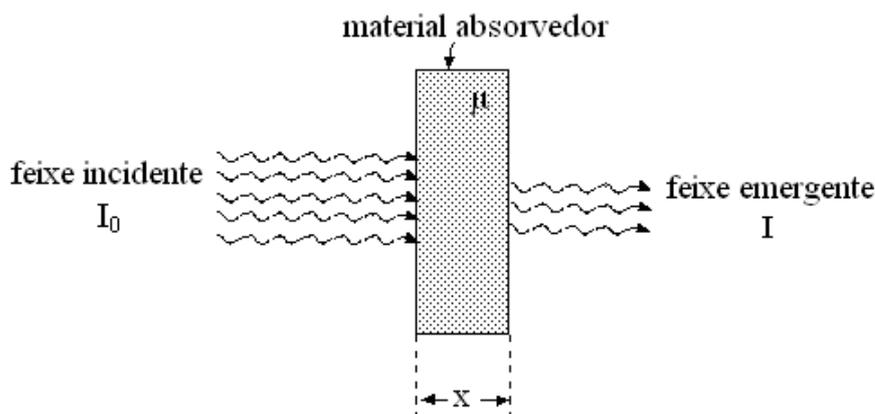


Figura 2.6 - Representação esquemática da medida do coeficiente linear de absorção de raios X no modo tradicional, por transmissão [51].

Num gráfico do coeficiente de absorção de um material em função da energia do feixe incidente é possível notar alguns comportamentos bastante importantes como: i) a absorção de raios X diminui à medida que a energia aumenta; ii) a presença de degraus no coeficiente de absorção (conhecidos como bordas de absorção), devido a um aumento abrupto da absorção para determinadas energias; e iii) a existência de uma estrutura oscilatória após as bordas de absorção de um material. Todos esses comportamentos podem ser observados na figura 2.7 [56].

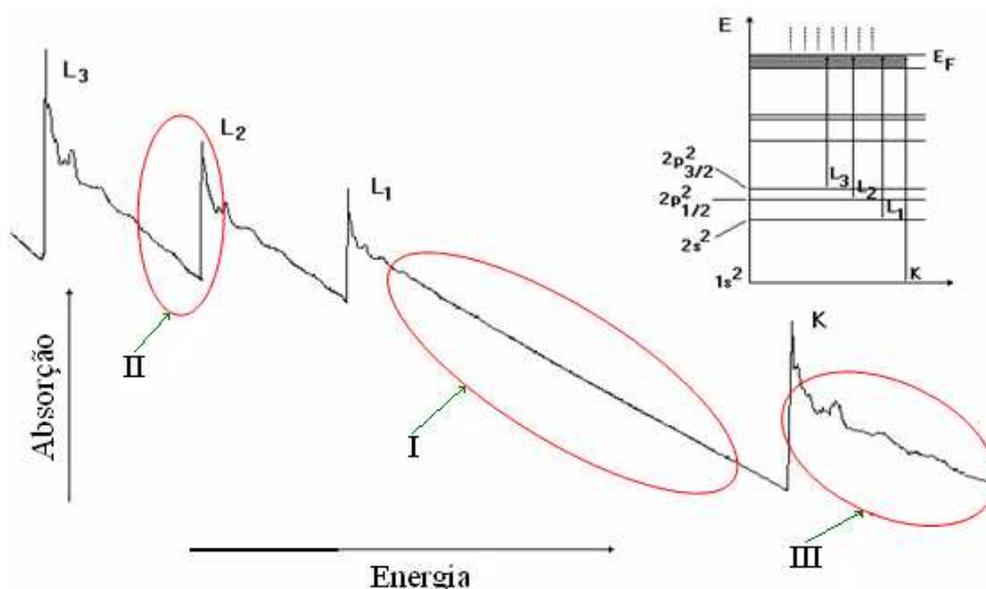


Figura 2.7 - Representação esquemática do coeficiente de absorção de raios X em função da energia do feixe incidente [56].

O processo básico de XAFS consiste na excitação de elétrons localizados nas camadas eletrônicas mais profundas (*níveis 1s e 2p*) através da absorção de raios X. Consideremos, por exemplo, o espectro de absorção de um átomo isolado (figura 2.8a) e de um aglomerado dessa

mesma espécie atômica (figura 2.8b). Quando há absorção de fótons com energias maiores que  $E_0$  ocorrem transições eletrônicas para estados do contínuo, não localizados nos átomos absorvedores, e o excesso de energia é transferido ao fotoelétron na forma de energia cinética  $E_c$ . Se o átomo absorvedor não possuir nenhum vizinho suficientemente próximo, o espectro de absorção terá um aumento abrupto para a energia da borda (salto) e, depois deste, uma queda suave (figura 2.8a). As modulações no coeficiente de absorção  $\mu$  aparecem quando existe um arranjo atômico ao redor do átomo absorvedor, tornando possível o espalhamento dos fotoelétrons criados pela estrutura (figura 2.8b) <sup>[57]</sup>.

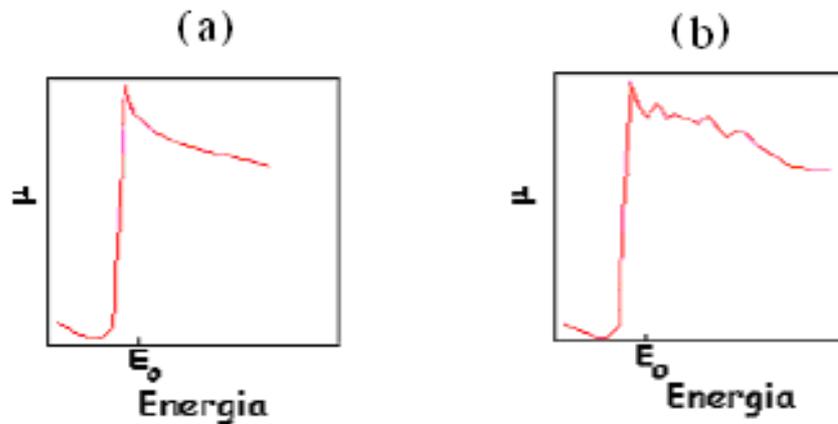


Figura 2.8 - (a) Espectro de absorção de um átomo isolado e (b) espectro de absorção de um arranjo atômico mostrando suas oscilações características <sup>[57]</sup>.

Esse fenômeno acontece da seguinte forma, a onda eletrônica gerada pelo átomo absorvedor A depois de absorver um fóton de raios X incidente chega aos átomos da vizinhança e é espalhada. Se por exemplo à onda eletrônica atingir o átomo B e retornar ao átomo A, com uma diferença de fase, temos o caminho de espalhamento simples ABA (figura 2.9). Se a onda que atinge B for espalhada em direção a C e somente depois retornar ao átomo A, temos um espalhamento múltiplo ABCA. Esses espalhamentos, segundo a regra de ouro de Fermi (equação 2.30), afetam diretamente o coeficiente de absorção <sup>[58]</sup>.

$$\mu \propto \sum_f |\langle f | H | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (2.30)$$

Nesta equação,  $H$  representa a Hamiltoniana de interação elétron-fóton,  $h\nu$  é a energia do fóton incidente,  $E_f$  e  $E_i$  as energias do elétron nos estados final  $\langle f |$  e inicial  $| i \rangle$ .

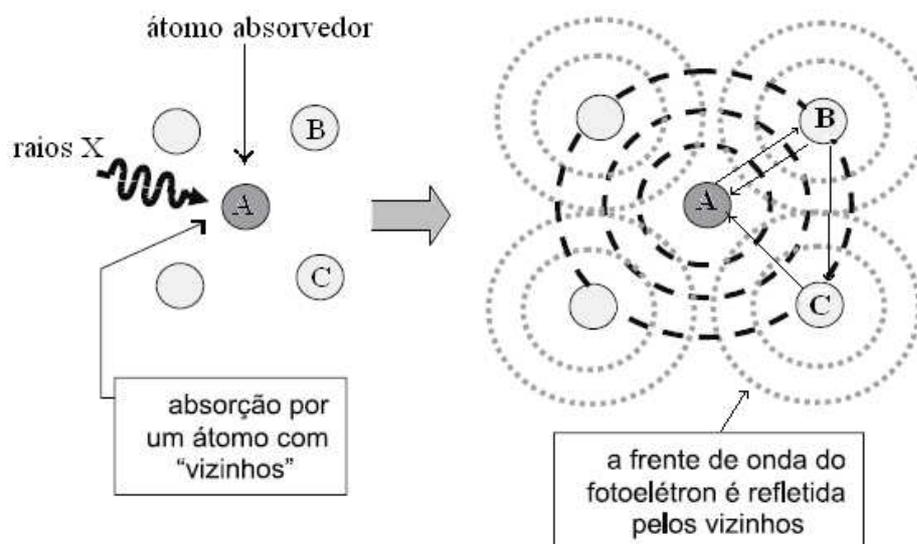


Figura 2.9 – Representação do fenômeno de espalhamento de uma onda oriunda do átomo A e espalhada pelos seus átomos vizinhos B e C <sup>[59]</sup>.

No espectro de absorção de raios X podemos destacar duas regiões, uma denominada de XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*), onde se analisa a estrutura próxima à borda de absorção de raios X, e outra de EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*), onde se analisa a estrutura fina estendida de absorção de raios X. Essas regiões serão explicadas a seguir em maior detalhe.

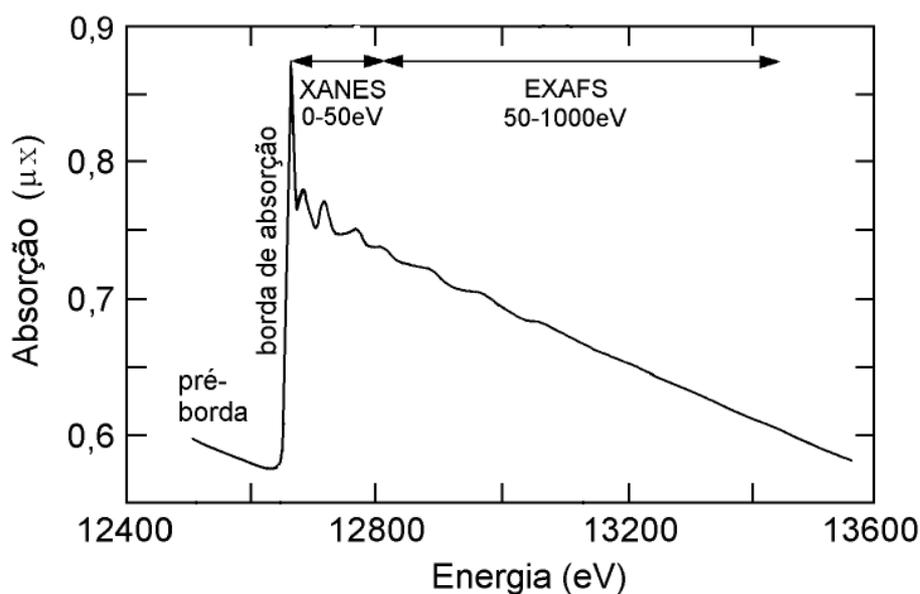


Figura 2.10 - Espectro de absorção de raios X, adquirido no modo transmissão, onde estão evidenciadas as regiões de XANES e EXAFS <sup>[60]</sup>.

### 2.3.1 A Região Próxima à Borda de Absorção (XANES)

XANES compreende a região desde a borda de absorção até aproximadamente 50 eV acima da borda (figura 2.10). Nessa região, o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias interatômicas e, portanto, é rico em informações cristaloquímicas do átomo absorvedor e de seu entorno como, por exemplo, estado de oxidação e arranjo estrutural local. Portanto o espectro de XANES é considerado uma impressão digital da estrutura tridimensional local <sup>[61]</sup>.

Na região de XANES o *livre caminho médio* do fotoelétron é longo o suficiente para que possam ocorrer *espalhamentos múltiplos* antes que ele retorne ao átomo central, e pode fornecer uma identificação imediata da simetria local em torno do átomo absorvedor através da comparação direta com *espectros de referência* experimentais ou teóricos.

### 2.3.2 A Estrutura Fina de Absorção de raios X Estendida (EXAFS)

O termo EXAFS refere-se às oscilações no coeficiente de absorção de raios X de energias desde 50 eV até 1000 eV após a borda de absorção. Nessa região (figura 2.10) predominam os espalhamentos simples. A região de EXAFS fornece informações estruturais sobre as duas ou três primeiras camadas atômicas em torno do átomo central.

As determinações estruturais por EXAFS dependem da viabilidade do tratamento dos dados. Isto pode ser feito através do ajuste da curva ou utilizando-se a técnica da transformada de Fourier <sup>[52,61,62]</sup>, que fornece a função distribuição radial de vizinhos e relaciona as posições dos picos com a distância destes ao átomo absorvedor, bem como suas amplitudes com o número de vizinhos.

EXAFS é o resultado final do efeito da interação envolvendo o espalhamento do fotoelétron pelos átomos vizinhos. Por exemplo, para um gás monoatômico sem átomos vizinhos, o fotoelétron expulso pela absorção do fóton dos raios X se propagará como uma onda esférica com comprimento de onda dado pela fórmula  $\lambda=2\pi/k$ , onde  $k$  é o módulo do vetor de onda; expresso por:

$$k = \sqrt{\frac{2m}{h^2}(E - E_0)} \quad (2.31)$$

Aqui,  $E$  corresponde à energia do fóton incidente e  $E_0$  à energia da borda de absorção considerada. Na presença de átomos vizinhos, o fotoelétron pode ser espalhado por estes átomos e, desta forma, haverá a produção de uma onda eletrônica que pode interferir construtiva ou destrutivamente com a onda inicial, tendo como resultado um comportamento oscilatório do coeficiente de absorção. A amplitude e frequência desta modulação senoidal dependem do arranjo atômico ao redor do átomo absorvedor, como distância entre vizinhos, número de coordenação e desordem da rede. Experimentalmente, depois de retirado o *background* ( $\mu_0$ ) e normalizada pelo salto da borda de absorção, a modulação de EXAFS é dada por

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E_0)} \quad (2.32)$$

Para relacionar  $\chi(E)$  com parâmetros estruturais, é necessário transformar  $\chi(E)$  no espaço  $E$ , em  $\chi(k)$  no espaço  $k$  <sup>[53]</sup> utilizando a fórmula (2.31). Uma vez feito isso, se utiliza a equação 2.33 para o ajuste do espectro e obtenção das informações estruturais.

$$\chi(k) = \sum_{i=1}^n S_0^2 A_i(k, R_i) \frac{N_i}{kR_i^2} \exp\left(-2\sigma_i^2 k_i^2 - \frac{2R_i}{\lambda_i(k)}\right) \text{sen}[2kR_i + \Phi_i(k, R_i)] \quad (2.33)$$

Esta equação descreve a modificação da função de onda do fotoelétron na origem (átomo absorvedor) devido ao retroespalhamento desta pelos  $N_i$  átomos vizinhos.  $A_i(k, R_i)$  é a amplitude de espalhamento eletrônico de cada um dos átomos vizinhos da esfera de coordenação  $i$ , que possui fator Debye-Waller ( $\sigma_i$ ) e se encontra a uma distância de  $R_i$  do átomo absorvedor. O termo  $\Phi_i(k, R_i)$  indica o deslocamento total de fase do fotoelétron ocorrido durante o processo de espalhamento deste pelos átomos vizinhos e também pelo próprio átomo absorvedor,  $\lambda_i$  representa o livre caminho médio do fotoelétron e  $S_0$  é o fator da redução da amplitude devido a efeitos de correlação eletrônica, na verdade esse fator é utilizado como um fator de normalização ou de escala. Cada onda EXAFS é determinada pela amplitude de espalhamento  $N_i A_i(k, R_i)$  modificada pelos fatores de redução  $S_0$ ,  $\exp\left(-2\sigma_i^2 k_i^2 - \frac{2R_i}{\lambda_i(k)}\right)$ , e pela dependência da distância  $1/kR_i^2$ , enquanto que a oscilação senoidal é função das distâncias interatômicas  $2kR_i$  e do deslocamento de fase  $\Phi_i(k, R_i)$  <sup>[62,63]</sup>.

### 2.3.3 Modos de detecção do Sinal de XAFS

Tradicionalmente, o método de detecção mais utilizado é o de *transmissão*, no qual se mede diretamente a atenuação sofrida pelo feixe incidente depois que este atravessa a amostra (ver figura 2.11). Entretanto, este modo é muito bom para medir amostras concentradas e com borda de absorção de mais alta energia, mas é necessário que as amostras sejam muito finas e homogêneas para a realização de um estudo por transmissão. Todavia, existem outros modos de detecção que podem ser utilizados para se encontrar o coeficiente de absorção de uma determinada amostra, como a detecção por *rendimento eletrônico total* e por *fluorescência de raios X* (o esquema de montagem pode ser visto também na figura 2.11). No caso deste trabalho foi utilizado o modo de detecção por fluorescência de raios X, que será discutido logo abaixo [56, 63, 64].

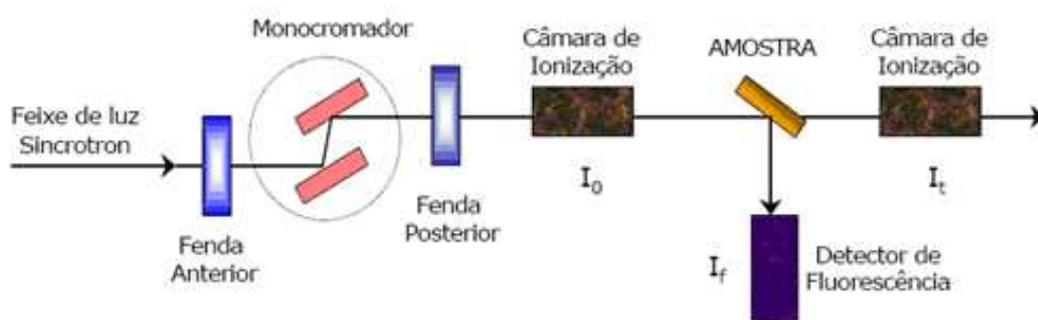


Figura 2.11 – Esquema da montagem de uma linha EXAFS. Para medidas de transmissão o sinal é  $\ln(I_0/I_t)$  e para o modo de fluorescência o sinal é  $(I_f/I_0)$  [60].

#### Detecção por Fluorescência

O número de fótons emitidos por fluorescência de raios X também é diretamente proporcional ao número de buracos criados nas camadas internas dos átomos absorvedores irradiados, ou seja, é proporcional à absorção de raios X no material.

Uma vez que cada elemento absorvedor emite fótons, por fluorescência, de diferentes energias, utilizando-se um detector apropriado é possível separar os fótons gerados por cada um dos elementos presentes na amostra, e assim obter o espectro de absorção de raios X do elemento químico de interesse sem um background, o que aumenta a sensibilidade da técnica.

Neste caso a técnica de detecção é sensível a uma espessura da ordem do micrometro, logo, espectros de absorção de raios X adquiridos por esta técnica são representativos do

corpo (bulk) da amostra, e não apenas de uma região mais próxima à superfície, como no caso do rendimento eletrônico total.

A detecção por fluorescência de raios X é especialmente útil no caso de amostras muito diluídas ou muito finas, devido à sua alta relação sinal/ruído. Entretanto, esta técnica não é útil no estudo de quantidades elevadas de um determinado elemento, uma vez que os detectores semicondutores são rapidamente saturados pelo número de contagens e, principalmente, pelo fenômeno de absorção dos fótons emitidos pelo próprio material, que dificulta a análise dos dados [56,63,64].

A figura 2.12 exemplifica o processo de emissão de um fóton por fluorescência. Nela, temos um fóton de raios X incidente (I) que é absorvido por um elétron interno do átomo, gerando um fotoelétron (II) e vacância, que acaba sendo preenchida por um elétron de uma camada superior (III). Esta transição é acompanhada pela emissão de um fóton de raios X característico (IV) com energia igual à diferença de energia entre os níveis eletrônicos inicial e final do elétron ( $h\nu = E - E_0$ ).

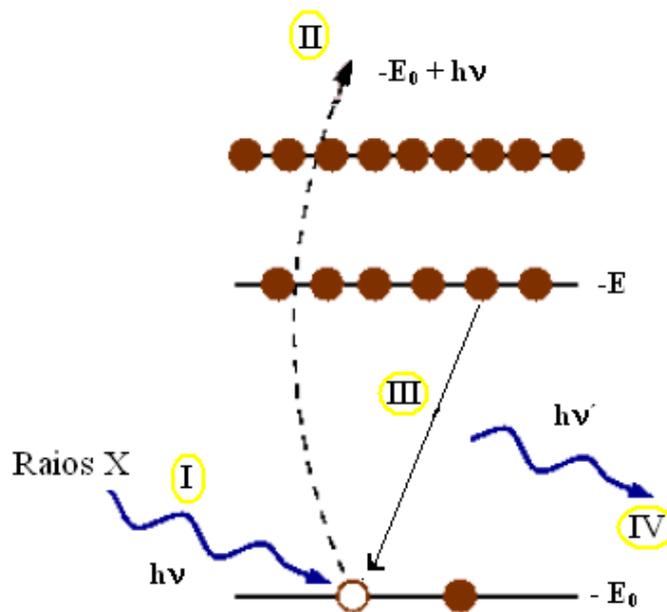


Figura 2.12 – Representação do processo de emissão de um fóton de fluorescência [65].

## 2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) <sup>[66,72]</sup> é um equipamento capaz de produzir imagens de caráter virtual (pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação dos elétrons emitidos pela amostra) e de alta ampliação (até 300.000 vezes) e resolução na ordem de 2 a 5 nm (20 a 50 Å). Com esse equipamento, é possível analisar propriedades microestruturais, estruturas deformacionais e, também, definir bordas de grãos e subgrãos, além de tornar possível a combinação da análise microestrutural com a microanálise química em qualquer ponto e/ou região da imagem observada de uma amostra. No nosso caso utilizamos a microanálise para determinar a composição química de microinclusões presentes na amostra. O conjunto *hardware* e *software* do equipamento gera um espectro relativo ao número de fótons emitidos pela região irradiada pelo feixe de elétrons em função da sua energia, que é depois utilizado pelo sistema (com o auxílio do usuário) para identificar os elementos químicos presentes na amostra e sua concentração. Desta forma é possível determinar a composição de regiões com até 1 µm de diâmetro <sup>[68]</sup>.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de um feixe de elétrons (que deve ser estável e com intensidade suficiente para que, ao atingir a amostra, possa produzir um bom sinal) por um *canhão de elétrons* que contém um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,2 a 30 kV. A parte positiva (anodo) em relação ao filamento do microscópio atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa grande aceleração destes <sup>[68,69]</sup>.

Vários tipos de canhões de elétrons podem ser usados nos MEV. O modelo mais usado é formado por três componentes (tipo triodo), onde um desses componentes é a chamada *grade catódica* (cilindro de Wehnelt) que envolve o filamento de tungstênio e funciona como um eletrodo adicional de controle. Essa grade é polarizada negativamente por uma diferença de potencial de 0,5 kV, através de uma resistência variável em relação ao filamento, e atua no sentido de focar e controlar a quantidade de elétrons emitida pelo filamento, conforme pode ser visto na figura 2.13 <sup>[68]</sup>.

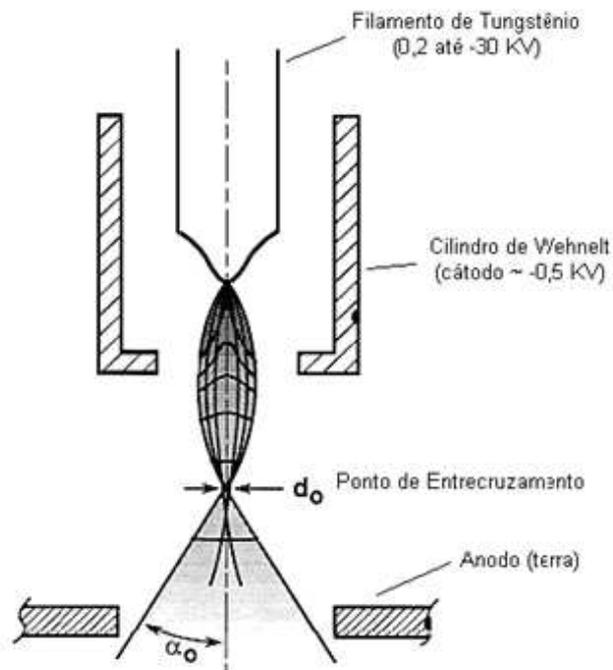


Figura 2.13 - Diagrama demonstrativo do canhão de elétrons tipo triodo <sup>[70]</sup>.

A correção do percurso dos feixes é realizada pelas *lentes condensadoras*, que alinham os feixes em direção à abertura da *objetiva* (figura 2.14). Quanto maior a corrente que flui pelas condensadoras, menor o tamanho final do feixe eletrônico e consequentemente menor a corrente do feixe que atinge a amostra.

A *objetiva* ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra que será analisada. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de *bobinas eletromagnéticas* responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra <sup>[71]</sup>.

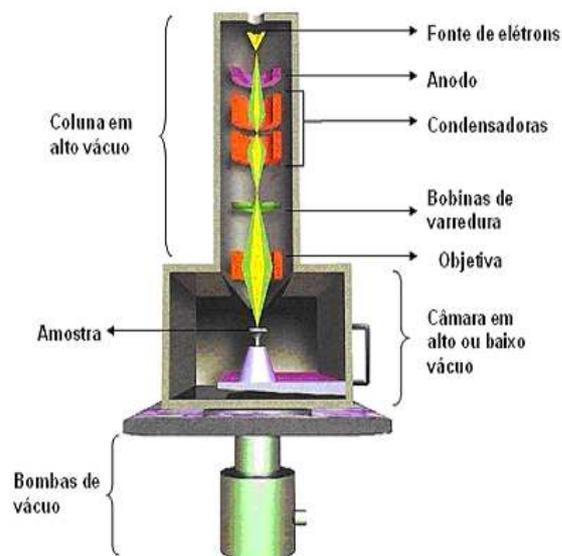


Figura 2.14 – Representação de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) <sup>[70,71]</sup>.

O feixe, ao atingir a amostra, interage com a região de incidência da mesma até uma profundidade que pode variar de 1µm a 6µm, dependendo da natureza da amostra. Esta região é conhecida como volume de interação, e nela são gerados os sinais que serão detectados e utilizados para a formação da imagem e/ou microanálise. Nessa região tem-se a ocorrência de ionização, com a produção de elétrons em todo o volume de interação. Esses elétrons são chamados de elétrons *secundários* (ES) e são provenientes de uma região de pouca profundidade (cerca de 1 nm). Esses elétrons formam o sinal que fornece a imagem de maior resolução, uma consequência da pequena profundidade da região onde são originados os sinais. O volume de interação pode ser descrito como tendo a forma de uma pêra, conforme pode ser visto na figura 2.15.

É importante observar que os elétrons retroespalhados (ERE) produzidos em regiões mais profundas da amostra também têm energia suficiente para originar elétrons secundários quando estão voltando para a superfície. Isto significa que os elétrons secundários podem também ser gerados fora do volume de interação do elétron primário. Esta produção de elétrons secundários pode inclusive ocorrer fora da amostra, por exemplo, quando um elétron retroespalhado (ERE) atinge a parede da câmara da amostra ou a parte inferior da coluna [72,73,74].

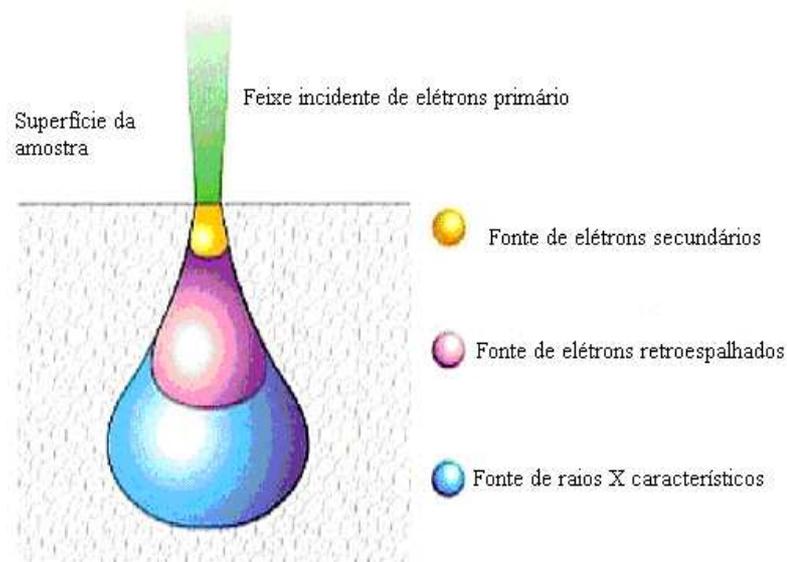


Figura 2.15 - Representação do volume de interação do feixe de elétrons com a matéria [70].

Para que se possa obter um feixe de elétrons com o mínimo diâmetro e brilho adequado é necessário que se tenha uma elevada tensão de aceleração do feixe primário. É sob estas condições que as imagens de elevada resolução são obtidas no MEV. Entretanto,

como resultado do processo de detecção dos elétrons secundários, o sinal detectado contém também elétrons retroespalhados que irão influenciar na resolução espacial. Esta influência será maior quanto maior for a tensão aceleradora. Nessas circunstâncias, a redução da tensão para valores entre 20 e 25 kV pode ser benéfica, pois irá diminuir o volume de interação.

Durante o processo de formação da imagem, o fluxo de informação do microscópio para o computador consiste na correlação entre localização dos pontos de incidência no plano (x,y) com o conjunto de intensidades correspondentes, originadas na amostra e captadas pelo detector de elétrons retroespalhados ou pelo detector de elétrons secundários, localizados dentro da câmara de vácuo. Quando a amostra é varrida pelo feixe, que tem sua posição de incidência variada (pelas bobinas eletromagnéticas), o monitor é varrido simultaneamente com correspondência de posições, utilizando as intensidades dos detectores para definir cada ponto [72,73,74].

#### **2.4.1 Detecção dos elétrons secundários**

O detector mais usado na microscopia eletrônica de varredura é o detector do tipo Everhart-Thornley (ET), constituído basicamente por cintilador, tubo de luz e fotomultiplicadora (ver figura 2.16). O detector é isolado eletricamente do resto do microscópio e possui na sua frente uma grade com potencial de +300 eV. Os elétrons secundários, que possuem energia inferior a 50 eV, são atraídos por esta grade carregada positivamente, permitindo a coleta eficiente dos elétrons secundários provenientes da amostra.

Entretanto, uma pequena fração de elétrons retroespalhados também atinge o detector. Todos os elétrons que penetram no detector são acelerados em direção ao cintilador, pois existe uma tensão da ordem de +12 kV aplicada a um filme de alumínio depositado sobre ele. Esse potencial deve ser alto para permitir que os elétrons tenham energia suficiente para produzir fótons de luz quando atingirem o cintilador. Através de uma janela óptica, montada na parede da câmara de amostras, esses fótons são conduzidos a uma fotomultiplicadora que se encontra fora da câmara, onde são transformados num sinal elétrico que é amplificado até  $10^8$  vezes.

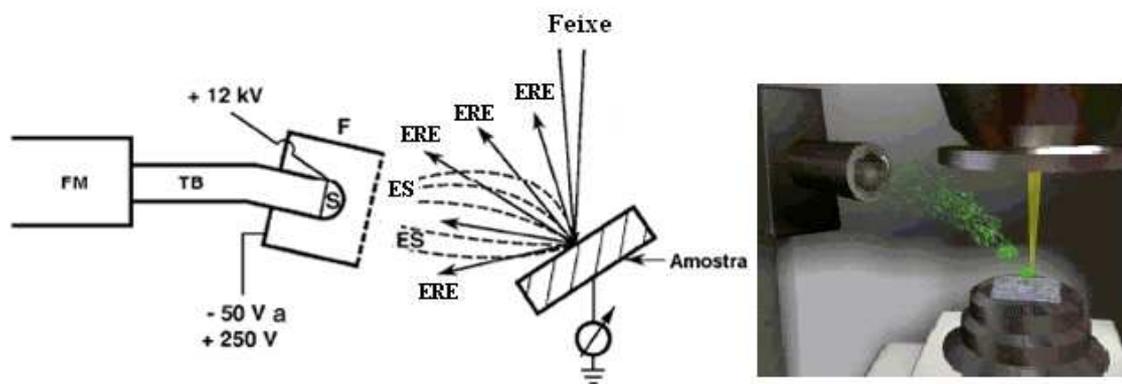


Figura 2.16 - Esquema da captação de elétrons secundários (ES) e retroespalhados (ERE) pelo detector. FM é a fotomultiplicadora, TB é o tubo de luz, F é o cilindro de Faraday e S é o cintilador [68,70].

A imagem observada no MEV é o resultado da variação de contraste que ocorre quando um feixe de elétrons primários (EP) varre ponto a ponto a superfície da amostra. De maneira geral, as variações de contraste ponto a ponto ocorrem devido à variação do número de elétrons emitido pela amostra que atinge o detector. As informações contidas numa imagem só podem ser corretamente interpretadas se o mecanismo que originou este contraste for corretamente entendido [68]. Por esta razão, a seguir serão explicados os mais importantes mecanismos que influenciam o contraste e a formação das imagens obtidas pela detecção de elétrons secundários.

### **Influência da inclinação da superfície**

O número de elétrons secundários que atinge o detector varia com a inclinação da amostra em relação ao feixe de elétrons primários. Ao se inclinar a superfície da amostra, a emissão de elétrons secundários aumenta segundo a relação

$$emissão \propto \frac{1}{\cos \varphi} , \quad (2.34)$$

onde  $\varphi$  é o ângulo entre o feixe de elétrons primários e a normal à superfície da amostra. A medida que  $\varphi$  aumenta, a emissão aumenta proporcionalmente. Isso gera um aumento no contraste. Fisicamente o que ocorre é que os elétrons primários têm um maior número de interações nas proximidades da superfície, aumentando assim a probabilidade de produção de elétrons secundários. Portanto, pequenas rugosidades e detalhes na superfície podem se tornar

visíveis aumentando-se a inclinação da amostra. Os ângulos de inclinação mais indicados para os detectores de elétrons secundários ficam na faixa de 30° a 45°.

### **Influência das bordas (arestas) da amostra**

Nas bordas de certas amostras existe um aumento da intensidade do sinal. A causa deste efeito está ilustrada na figura 2.17. Quando o feixe eletrônico atinge a amostra no ponto A, somente os elétrons secundários gerados a poucos nanômetros da superfície são capazes de escapar da amostra e contribuir para o sinal. Porém, quando os elétrons atingem o material na posição B, uma maior quantidade de elétrons secundários é gerada, porque neste caso os elétrons saíram de uma maior região do volume de interação. A redução na tensão de aceleração do feixe irá produzir um menor volume de interação e conseqüentemente menor efeito de contraste das arestas.

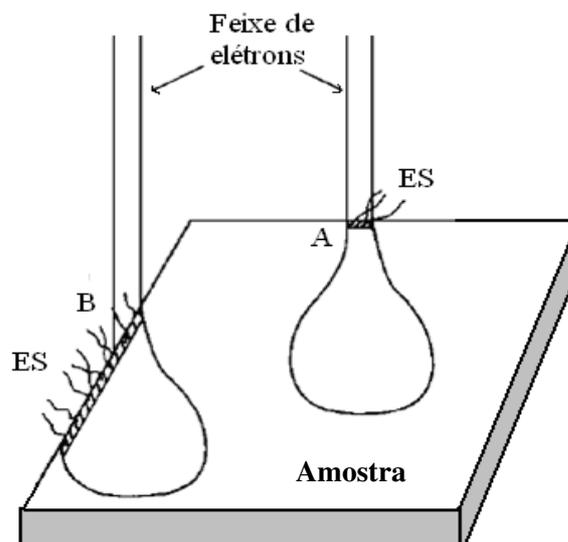


Figura 2.17 - Ilustração do efeito das bordas, representando o aumento na produção de elétrons secundários <sup>[68]</sup>.

### **Contrastes de composição**

Dependendo do mecanismo de formação, os elétrons secundários podem ser divididos em 3 tipos: ES<sub>I</sub>, ES<sub>II</sub> e ES<sub>III</sub>. Os ES<sub>I</sub> são produzidos diretamente pelos elétrons primários do feixe quando estes penetram na amostra. Os ES<sub>II</sub> são resultantes da interação dos elétrons retroespalhados no momento da sua saída da amostra. Os ES<sub>II</sub> também contêm informações sobre a composição química da amostra e informações de uma profundidade associada a estes elétrons altamente energéticos.

Somente os  $ES_I$  contêm as informações da superfície. Nos materiais de baixo número atômico estes sinais são a maior parte dos elétrons secundários que deixam a amostra. À medida que o número atômico aumenta, a proporção de  $ES_I$  com relação à  $ES_{II}$  cai consideravelmente. O terceiro tipo de sinal de elétrons secundários ( $ES_{III}$ ) se origina dos elétrons retroespalhados emitidos pela amostra a partir da interação com partes do microscópio, tais como a base da lente objetiva e as paredes da câmara.

No contraste de composição, o coeficiente de emissão  $\eta$  dos elétrons retroespalhados está diretamente relacionado ao número atômico. Portanto, o coeficiente  $\eta$  aumenta com o número atômico da amostra bombardeada pelo feixe de elétrons, conforme pode ser visto na figura 2.18.

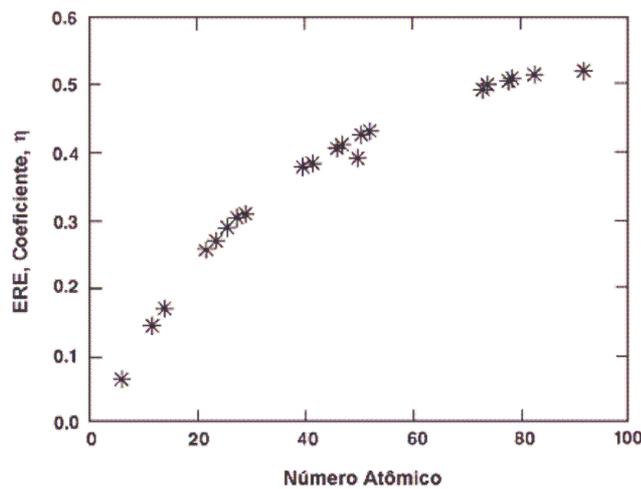


Figura 2.18 - Variação do coeficiente de emissão dos elétrons retroespalhados (ERE) com o número atômico <sup>[70]</sup>.

O contraste resultante deste mecanismo permite que numa imagem sejam distinguidas regiões com diferentes composições. Também, quanto maior o número atômico  $Z$  do material menor o volume de interação e, conseqüentemente, maior a resolução.

### **Influência da tensão e carregamento**

Normalmente, no MEV, a amostra se encontra aterrada e a grade do detector de elétrons secundários se encontra em um potencial positivo (normalmente de 300 Volts) em relação ao terra. Portanto, se uma amostra condutora for colocada no suporte existirá um gradiente de potencial elétrico entre a grade do detector e a superfície da amostra. Como conseqüência deste gradiente, qualquer elétron que deixa a superfície da amostra será atraído em direção ao coletor. A intensidade desta força de atração e, conseqüentemente, a eficiência

do coletor em captar os elétrons secundários será maior para as regiões da superfície que se encontram mais próximas ao detector. É por isso que para pequenas ampliações ( $M < 50$ ), isto é, quando grandes regiões da amostra são analisadas, um gradiente de brilho pode ser observado na imagem de elétrons secundários.

Este mecanismo de contraste será alterado caso a amostra apresente regiões com diferentes potenciais. Por exemplo, uma região com potencial positivo provocará uma redução na força de atração exercida pela grade do detector, de tal maneira que esta região irá aparecer mais escura na imagem do que as regiões que se encontram com potencial zero (aterradas). Da mesma maneira, aquelas regiões que encontram com potencial negativo irão aparecer mais claras. Este mecanismo de contraste é chamado de contraste por tensão.

Um outro tipo de contraste por tensão, e que no caso não é bem vindo, é o fenômeno de carregamento, que nos casos mais amenos pode introduzir artefatos na imagem, e nos casos mais extremos pode produzir distorções e instabilidades tão severas que não será possível obter uma imagem. O carregamento normalmente ocorre em amostras não condutoras e/ou que não foram recobertas por um material condutor. Durante a obtenção da imagem, regiões não condutoras da amostra vão gradualmente acumulando cargas negativas à medida que o feixe varre a superfície. Esta grande quantidade de cargas negativas irá afetar a eficiência do detector de elétrons primários produzindo uma região escura em torno destas áreas muito carregadas.

A maneira mais eficiente e mais usada para se evitar o efeito de carregamento da amostra é através do depósito de uma fina camada de um material condutor (por exemplo Au, Pd ou C). Uma outra maneira de obter imagens de amostras pouco condutoras sem que seja preciso recobrir a amostra é através do uso de baixa tensão de aceleração do feixe de elétrons primários e/ou baixo vácuo. Com isto, perde-se resolução, mas se facilita a obtenção de imagens por MEV. Isto se torna possível porque o coeficiente de emissão dos elétrons secundários depende da tensão do feixe. Para a maioria dos materiais, o uso de tensão de 1 kV a 3 kV não produz carregamento na amostra.

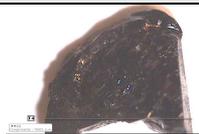
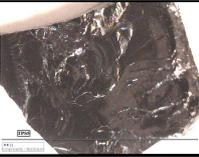
# Capítulo III

### 3. Experimental

#### 3.1 Amostras analisadas

As amostras aqui estudadas são provenientes do Estado de Minas Gerais, das localidades de Governador Valadares e Araçuaí. Uma foto das amostras, o código utilizado para cada uma, neste trabalho, e suas respectivas localidades de origem estão expostas na tabela III.1, abaixo.

Tabela III.1 – Nome, localidade de origem e foto das amostras de turmalina analisadas neste trabalho.

AMOSTRA	LOCALIDADE	FOTO
Turmalina T4	Coletada em Governador Valadares - MG	
Turmalina TPS5	Coletada em Araçuaí - MG	
Turmalina TA6	Coletada em Araçuaí -MG	

#### 3.2 Difração de Raios X

As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas em temperatura ambiente, utilizando-se tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, no intervalo de 10° a 140°, com passo de 0,01° e com tempo de aquisição de 3 segundos por ponto. Foi utilizado um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, pertencente ao Laboratório Multiusuário de Técnicas Analíticas (LAMUTA/ICET/UFMT), equipado com tubo de cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) e monocromador de grafite. Utilizou-se um porta-amostra de Al com carga frontal, fendas de divergência e espalhamento de 0,5° e fenda de recepção de 0,15 mm.

As medidas de difração de raios X foram utilizadas para a identificação dos minerais, comparando-se os dados de distâncias interplanares e intensidades relativas com o banco de dados PDF-2 do JCPDS (versão 2004) disponível no LAMUTA.

Para a visualização dos dados obtidos, análise de dados e visualização das celas unitárias da literatura, foram utilizados os programas Powder Cell <sup>[75]</sup>, Origin 7.0 e Diamond [76].

### 3.3 Espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDX)

A caracterização química das amostras foi realizada pela técnica de Espectrometria de raios X por Energia Dispersiva (EDX) <sup>[27,28,32]</sup>, utilizando o equipamento Shimadzu modelo EDX-700HS (figura 3.1) pertencente ao Laboratório Multiusuário de Técnicas Analíticas (LAMUTA/ICET/UFMT). O espectrômetro é equipado com tubo de Rh e detector de Si(Li). As medidas foram feitas em vácuo, com tempo de aquisição de 200 s por canal analítico (utilizou-se os canais predefinidos Na-Sc e Ti-U no caso de medidas semi-quantitativas por parâmetros internos), e feixe de 10 mm de diâmetro.



Figura 3.1 – Equipamento Shimadzu EDX-700HS utilizado no desenvolvimento do trabalho.

### Procedimento e preparo das amostras

#### 1ª Etapa – Pulverização das Amostras

As amostras foram cortadas de tal maneira a se utilizar sua parte mais interna, mais preservada com relação a contaminações. As mesmas foram então trituradas e pulverizadas até se transformarem em pó com tamanhos da ordem de até 38 micrometros, utilizando-se almofariz e pistilo de ágata.

## 2ª Etapa – Prensagem

Para a preparação de pastilhas prensadas, as amostras, já na forma de pó, foram colocadas num molde de alumínio (o qual facilita o manuseio das amostras) (ver figura 3.2) e prensadas durante 1 minuto (para uma melhor acomodação das amostras no molde) com carga de 10 toneladas. Utilizou-se uma prensa manual modelo PCA-40 da marca TECLAGO, também pertencente ao LAMUTA / ICET / UFMT.



Figura 3.2 – Amostras de turmalinas prensadas (num molde de alumínio) para análise por EDX.

## 3ª Etapa – Análise Semi-quantitativa

Como a composição química aproximada das amostras não era inicialmente conhecida, foi necessário realizar medidas semi-quantitativas (ver figura 3.3) para determinar os elementos químicos presentes nas amostras e suas quantidades aproximadas. Essas informações foram úteis para a escolha e montagem dos padrões utilizados posteriormente durante a análise *quantitativa*.

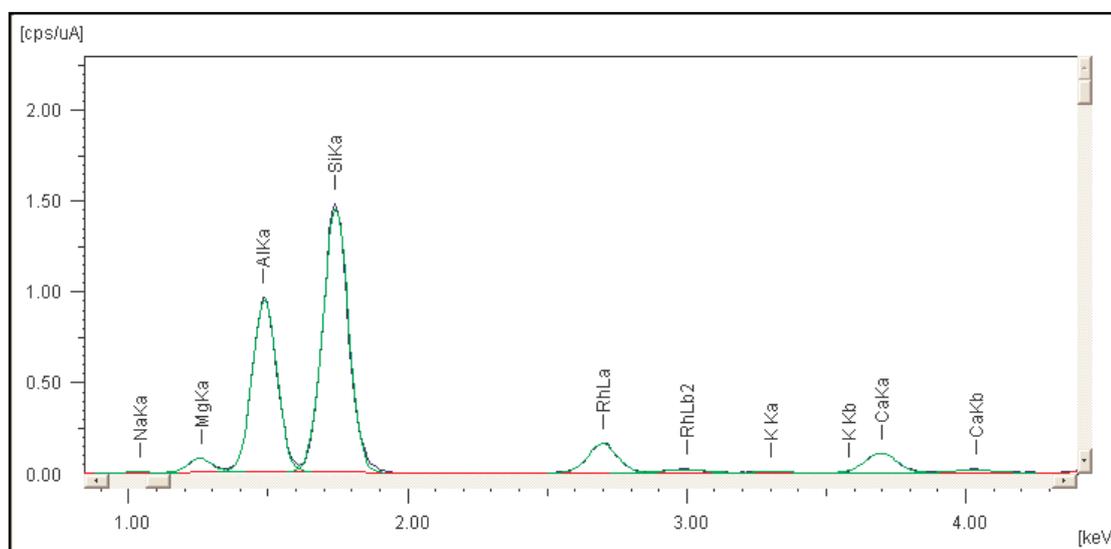


Figura 3.3 – Espectro de Fluorescência de raios X da Turmalina (T4) canal (Na-Sc).

Esses padrões foram preparados a partir de elementos puros, e somente para os elementos que apareceram em maior concentração nas amostras (Al, Si e Fe), sendo utilizadas as concentrações que estão indicadas na tabela III.2 para a montagem dos padrões. Para os demais elementos existentes em menor quantidade (como MgO, Na<sub>2</sub>O, CaO, TiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ZnO, Ga<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, SrO, CuO) foram feitas análises semi-quantitativas utilizando a rotina *Qual-Quant-FP* do próprio equipamento.

Tabela III.2 – Concentrações em massa (%) dos óxidos dos elementos químicos Si, Al e Fe nas amostras utilizadas como padrões.

<b>Elemento</b>	<b>Padrão 1 (wt.%)</b>	<b>Padrão 2 (wt.%)</b>	<b>Padrão 3 (wt.%)</b>	<b>Padrão 4 (wt.%)</b>	<b>Padrão 5 (wt.%)</b>
SiO <sub>2</sub>	30	35	40	45	55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	35	25	45	40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	30	35	10	5

#### 4ª Etapa – Medida dos Padrões / Curva de Calibração

Uma vez os padrões definidos, eles foram medidos e as intensidades de cada pico de fluorescência avaliadas e relacionadas com a quantidade do elemento químico correspondente presente em cada padrão. Assim é possível montar uma *curva de calibração* para cada elemento químico a ser analisado de maneira *quantitativa*. Na figura 3.4 temos as curvas de calibração obtidas para o SiO<sub>2</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utilizando-se os padrões montados a partir da tabela III.2.

Na seqüência, as amostras de turmalina foram analisadas utilizando-se as curvas de calibração geradas, e o percentual em massa dos óxidos de Al, Si e Fe de cada amostra foi então obtido. A concentração dos demais elementos foram obtidas utilizando-se a rotina *qual-quant FP* (semi-quantitativa por parâmetros fundamentais utilizando padrões internos) disponível no equipamento.

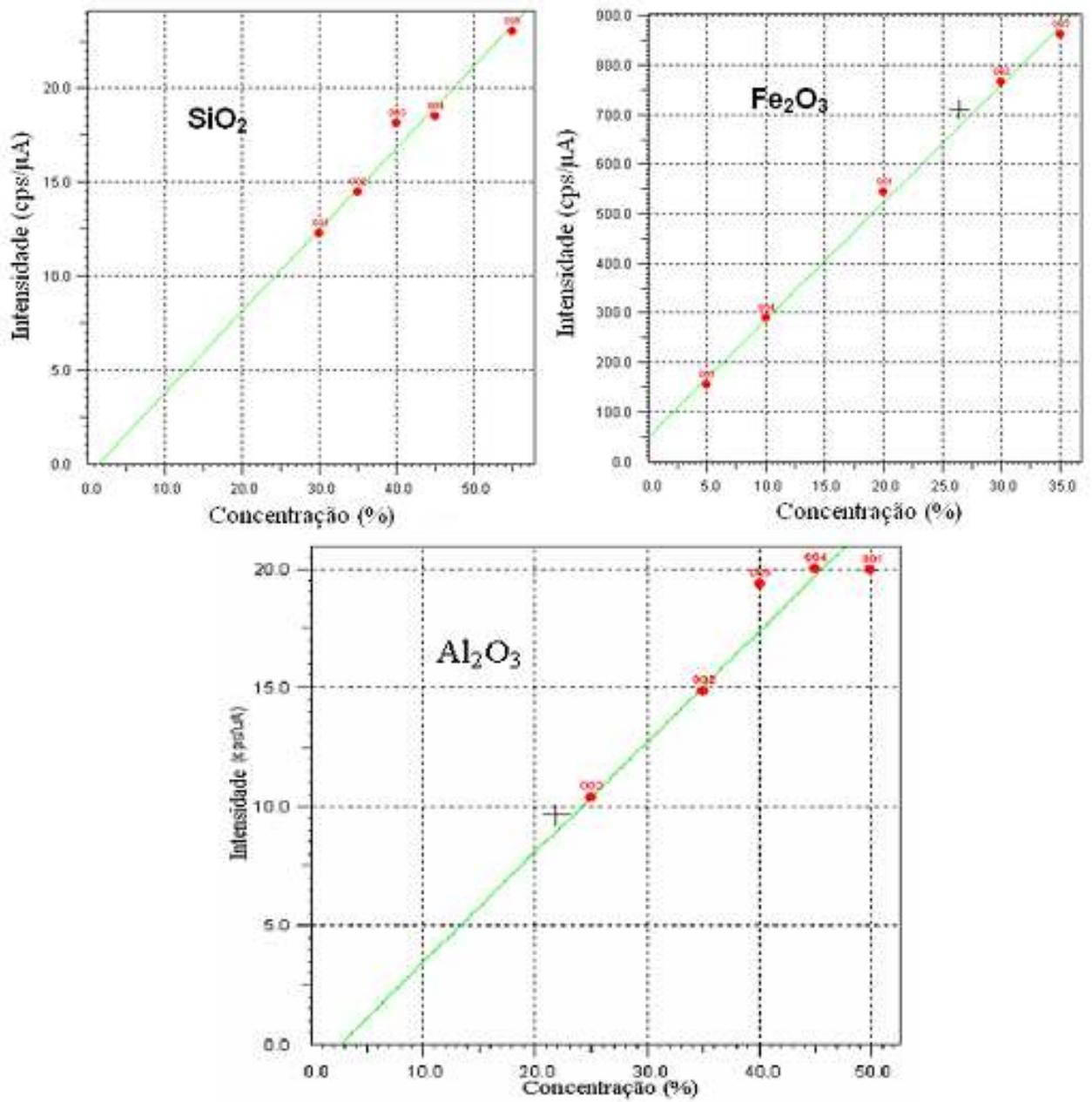


Figura 3.4 – Curvas de calibração (concentração versus intensidade) para o SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.4 Estrutura Fina de absorção de Raios X (XAFS)

Os experimentos por XANES foram executadas nas linhas XAFS1 <sup>[77]</sup> e XAFS2 <sup>[8,9]</sup> do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), equipadas com monocromador de silício (111) e calibradas por transmissão nas borda de absorção do Ti (4966 eV), manganês (6539 eV) e Fe (7112 eV) utilizando películas finas do metal puro.

Os espectros das amostras foram adquiridos, aproximadamente, de 25 eV abaixo da borda a 100 eV acima da borda, com passos de 0,5 eV, usando o *rendimento de fluorescência de raios X* e um detector de Ge de 15 elementos. Foram feitas três aquisições para cada amostra, cada varredura durou entre 15 e 60 minutos, dependendo da concentração do elemento absorvedor presente na amostra.

Os dados experimentais (a soma de todas as aquisições para cada amostra) obtidos, tiveram o background removido e foram normalizados pela altura de cada borda de absorção e comparados com os espectros de padrões (amostras bem conhecidas), a fim de se obter informações sobre os sítios ocupados por cada elemento químico nas turmalinas e, se possível, sobre a estrutura das microinclusões presentes em cada mineral estudado. Foi utilizado também o programa de simulação FEFF8 <sup>[58]</sup> para o cálculo de espectros teóricos de estruturas para serem comparados com os espectros experimentais obtidos das medidas de absorção de raios X das turmalinas.

As amostras foram analisadas sem tratamento térmico e também após tratamento a 400°C e 800°C, com o intuito de verificar se houve algum tipo de alteração na estrutura das turmalinas devido ao tratamento térmico.

### 3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Neste caso, as amostras foram analisadas em sua forma natural, depois de deixadas por 10 minutos no ultra-som (em água deionizada) para a limpeza de sua superfície e, posteriormente, secadas com ar quente antes de serem analisadas no MEV/EDS.

A figura 3.5 mostra a fotografia do equipamento de microscopia eletrônica de varredura utilizado na análise das amostras, pertencente ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS/Campinas-SP). O equipamento utilizado é da marca JEOL (modelo 5600LV), equipado com um sistema para microanálise por fluorescência de raios X (EDS) fabricado pela Noran (Voyager).



Figura 3.5 – Fotografia do microscópio eletrônico de varredura (MEV) do LNLS, equipado com sistema de fluorescência de raios X por dispersão em energia.

As análises foram realizadas em baixo vácuo e com tensão aceleradora de 15 KV, para se reduzir os efeitos de contraste pelo acúmulo de carga. A imagem de elétrons retroespalhados foi formada no modo *compo*. Para a realização das microanálises por EDS de cada ponto analisado, o espectro de fluorescência foi coletado durante 100 seg.

# Capítulo IV

## 4. Resultados e Discussões

Neste capítulo serão mostrados e discutidos os dados referentes à caracterização das turmalinas estudadas neste trabalho (T4, TPS5 e TA6) pelas técnicas de EDX, XRD, XANES e MEV/EDS.

### 4.1 Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva

A tabela IV.1 exibe a combinação da análise química quantitativa por curva de calibração para o SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e semi-quantitativa por parâmetros fundamentais para os demais elementos presentes nas turmalinas analisadas por EDX. Os resultados mostram o percentual em massa de cada elemento. A concentração de boro, presente em todas as turmalinas (cerca de 10 % em massa na fase óxido), não pode ser quantificada por EDX.

Tabela IV.1 – Percentual em massa dos elementos encontrados nas turmalinas T4, TPS5 e TA6. Em negrito estão os elementos que apresentaram concentrações em massa acima de 5 %. Os elementos que ocupam o sítio Y das turmalinas estão sombreados em amarelo, enquanto os que ocupam o sítio X em verde.

Elementos	Turmalina T4 (wt.%)	Turmalina TPS5 (wt.%)	Turmalina TA6 (wt.%)
SiO <sub>2</sub>	<b>40,458</b>	<b>38,638</b>	<b>43,951</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>25,554</b>	<b>24,713</b>	<b>53,951</b>
MgO	<b>18,044</b>	3,728	0,145
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>8,862</b>	<b>20,067</b>	0,051
Na <sub>2</sub> O	2,713	<b>6,826</b>	2,176
CaO	2,219	0,743	0,146
TiO <sub>2</sub>	1,607	1,072	.....
K <sub>2</sub> O	0,166	0,297	0,018
MnO	0,131	2,340	0,104
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,084	0,280	0,007
ZnO	0,067	1,169	0,004
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,048	0,070	0,016
SrO	0,027	.....	.....
CuO	0,020	0,055	0,008
<b>Soma</b>	100	99,998	100,577

Essas percentagens em massa dos elementos químicos apresentam variações claras entre as amostras de turmalina de procedências diferentes. Os óxidos que aparecem em concentrações maiores que 5% são SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na turmalina T4; SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>O na TPS5; e apenas SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na TA6. Os demais óxidos aparecem nessas turmalinas em concentrações menores. Nota-se também a ausência de estrôncio (Sr) na turmalina TPS5, e de Sr e Ti na turmalina TA6.

Silício e alumínio são os elementos presentes em maior quantidade nas turmalinas, sendo que as turmalinas T4 e TPS5 apresentam quantidades praticamente idênticas de Si e Al, mas quantidades diferentes de outros elementos químicos como Fe, Mg e Na. A turmalina T4 apresenta uma grande concentração de MgO (18%), e a turmalina TPS5 menos de 4%. A turmalina TPS5 apresenta cerca de 20% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, enquanto a turmalina T4 cerca de 9%. Os elementos que ocupam os sítios X totalizam aproximadamente 5 % para a turmalina T4 e 8 % para a TPS5, diferença que pode ser devido a uma maior presença de vacâncias na turmalina T4. Por outro lado, os elementos que ocupam os sítios Y do material totalizam, aproximadamente, 29 % para ambas as turmalinas T4 e TPS5.

Observa-se ainda que a turmalina TA6 não possui TiO<sub>2</sub>, mas, apresenta concentrações de Si e Al (44 e 54%, respectivamente) maiores que as apresentadas pelas demais turmalinas analisadas por EDX. Uma possibilidade que poderia explicar este resultado seria a presença de uma grande concentração de lítio (Li) na turmalina TA6, já que este elemento não pode ser quantificado por EDX e está presente com boa frequência em turmalinas. A turmalina TA6 possui mais Al (em massa) que Si, algo necessário para suprir a ausência de Mg, Fe, Mn e outros metais que poderiam ocupar o sítio Y.

## 4.2 Difração de Raios X

Na figura 4.1 são exibidos os difratogramas de raios X, entre 10 e 80° em 2θ, das amostras de turmalina analisadas neste trabalho. Para uma melhor visualização das diferenças entre as distâncias interplanares (e parâmetros de rede), a região entre 20 e 40° em 2θ dos mesmos difratogramas foi ampliada, e exibida na figura 4.2.

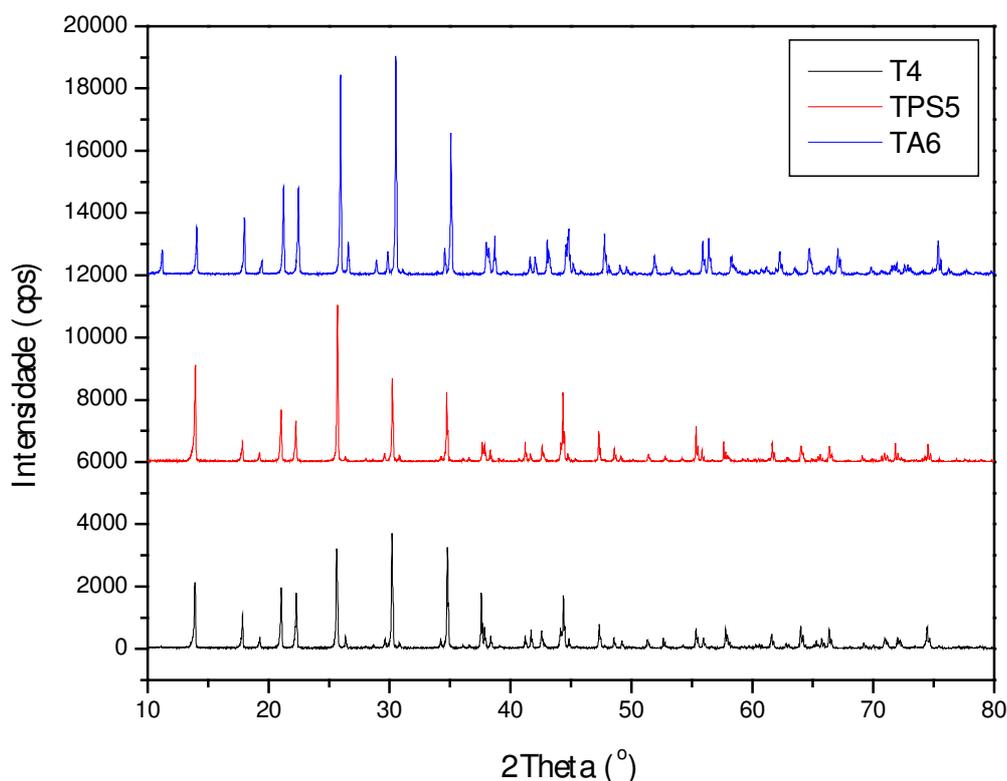


Figura 4.1 – Difratogramas de raios X das turmalinas T4, TPS5 e TA6 obtido com radiação Cu-Kα (1,5418 Å) e monocromador de grafite.

Segundo os dados cristalográficos da base de dados PDF-2 do JCPDS (2004) disponível no Laboratório Multiusuário de Técnicas Analíticas (LAMUTA/ICET/UFMT), os difratogramas das amostras T4 e TPS5 (negras) foram identificados como sendo de turmalinas ricas em ferro (schorlita - ficha #43-1464) ou magnésio (dravita - ficha #44-1457), enquanto que o difratograma da turmalina TA6 foi relacionado à turmalinas ricas em lítio e alumínio (liddicoatita - ficha #30-0748, ou elbaíta - ficha #49-1833) e com ausência (ou pequena quantidade) de ferro.

Como o número de possíveis elementos ocupando os sítios X, Y e Z das turmalinas é muito grande e variado, a correta identificação do tipo de turmalina apenas pela análise das distâncias interplanares e intensidades relativas de seus picos de difração é praticamente impossível. Assim sendo, os dados de EDX são importantes para a correta identificação do tipo de turmalina analisado neste trabalho.

Como a turmalina T4 possui grande quantidade de magnésio (18 %) e alguma quantidade de ferro (9 %), pequena concentração de Na, Cr, e quase que ausência de V, pois está abaixo do limite de detecção, e outros metais próximos, podemos identificá-la como sendo uma **dravita** que contém razoável concentração de ferro (**dravita-schorlita**).

Por outro lado, a turmalina TPS5 possui grande quantidade de ferro (20 %) e pequena concentração de magnésio, titânio e manganês (que ocupariam o sítio Y da turmalina), bem como razoável concentração de sódio e pequenas quantidades de cálcio e potássio (que ocupariam o sítio X). Isso nos leva a classificar a turmalina TPS5 como sendo uma **schorlita** com baixa concentração de Mg, Mn, Cr, Ti e Zn.

No caso da turmalina TA6, como esta não apresenta concentrações importantes de Ca, Mg, Fe, Cr, V, Mn e Ti, e apenas uma pequena concentração de sódio, podemos classificá-la como **elbaíta** (rubelita: elbaíta com variedade de cor que vai do rosa ao vermelho rubi, de onde derivou-se o termo rubelita). Para que ela fosse classificada como **rosmanita** (turmalina contendo Al e Li e apenas vacâncias no sítio X) ela não deveria conter traços de sódio ou qualquer outro elemento que pudesse ocupar o sítio X.

Estes dados estão de acordo com os resultados da análise por EDX, que identificou a quase ausência de Fe (e de outros metais de número atômico próximo) e Ca na turmalina TA6, e também estaria de acordo com as menores distâncias interplanares obtidas para essa turmalina com relação às demais, pois com a ausência de Fe e outros metais (Ti, Mn, Cr) o Al deve também estar presente em grande quantidade no sítio Y da turmalina TA6, assim como o Li. Como o Al possui menor raio atômico que os demais elementos que ocupam o sítio Y, sua presença neste sítio gera uma pequena diminuição no parâmetro de rede do material. O grande número de vacâncias no sítio X também deve ter contribuído para a obtenção de menores parâmetros de rede.

Na figura 4.2, podemos visualizar o efeito citado no parágrafo anterior. Ali, a amostra TA6 apresenta picos de difração em ângulos ( $2\theta$ ) visivelmente maiores que os observados para as amostras T4 e TPS5, e conseqüentemente apresenta distâncias interplanares

notadamente inferiores às distâncias interplanares das amostras T4 e TPS5, como pode ser também conferido na tabela IV.2.

Por outro lado, a maior diferença entre as turmalinas T4 e TPS5 são as diferentes concentrações de Fe e Mg, que possuem raios atômicos relativamente próximos (1,40 e 1,50 Å, respectivamente).

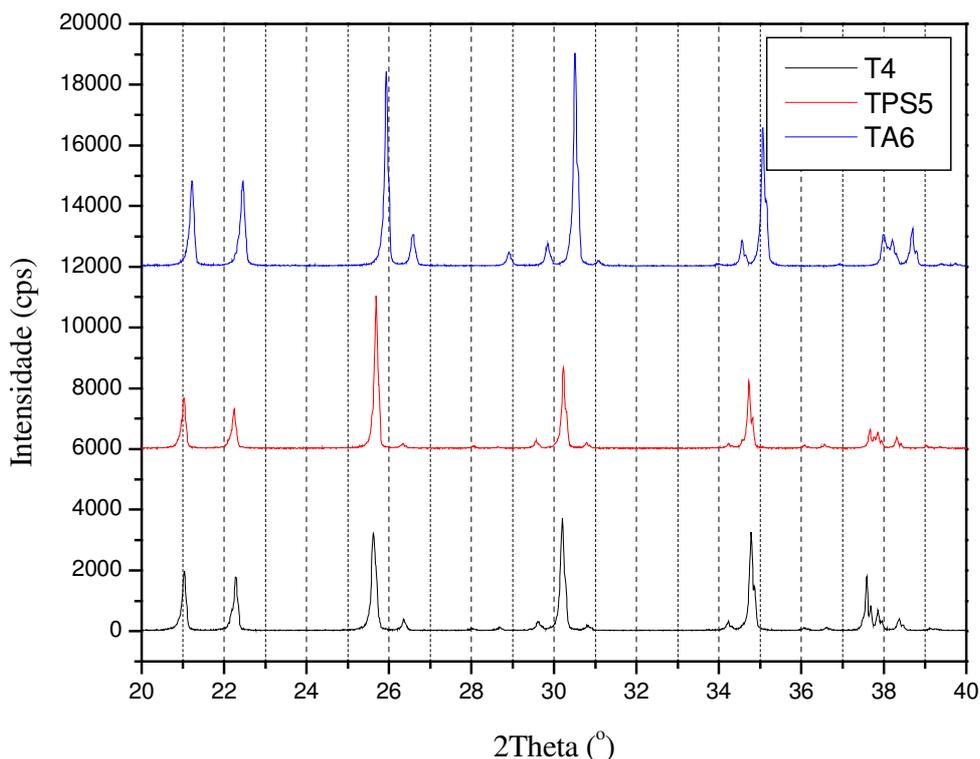


Figura 4.2 – Detalhe dos difratogramas de raios X entre 20 e 40° (Cu-K $\alpha$ ) evidenciando a variação nas posições dos picos de difração e conseqüente variação nas distâncias interplanares para as amostras analisadas.

Tabela IV.2 – Distâncias interplanares, ângulo 2 $\theta$  e índices de Miller de alguns planos cristalinos presentes nas amostras T4, TPS5 e TA6.

Ângulo (2 $\theta$ )			Distância interplanar (Å)			h k l
T4	TPS5	TA6	T4	TPS5	TA6	
13,88	13,91	14,03	6,374	6,362	6,307	101
17,81	17,89	17,98	4,975	4,953	4,931	201
21,02	21,01	21,21	4,223	4,225	4,186	211
22,28	22,23	22,44	3,988	3,995	3,959	220
25,61	25,68	25,93	3,475	3,466	3,434	102
30,19	30,22	30,51	2,958	2,955	2,928	212
34,77	34,72	35,06	2,578	2,581	2,557	501
44,37	44,33	44,78	2,040	2,042	2,022	512
47,34	47,30	47,77	1,919	1,920	1,903	432

Na figura 4.3 estão exibidos os difratogramas da amostra TPS5 antes e depois de tratamento térmico na temperatura de 800°C. Pode ser notado o aumento do ângulo 2θ de alguns picos em função da temperatura de tratamento térmico - como os observados para os planos (211), (220) e (501) - bem como um deslocamento isolado do pico relativo ao plano (322) com relação aos picos relativos aos planos (003) e (511). Note ainda que o pico referente ao plano (102) praticamente não muda sua posição.

Seria necessário aqui a realização de uma análise dos difratogramas de raios X pelo Método de Rietveld <sup>[54,55]</sup> para melhor descrever as mudanças estruturais que ocorreram durante o tratamento térmico. Os efeitos dessas variações estruturais foram também observados através de XANES, como veremos mais adiante.

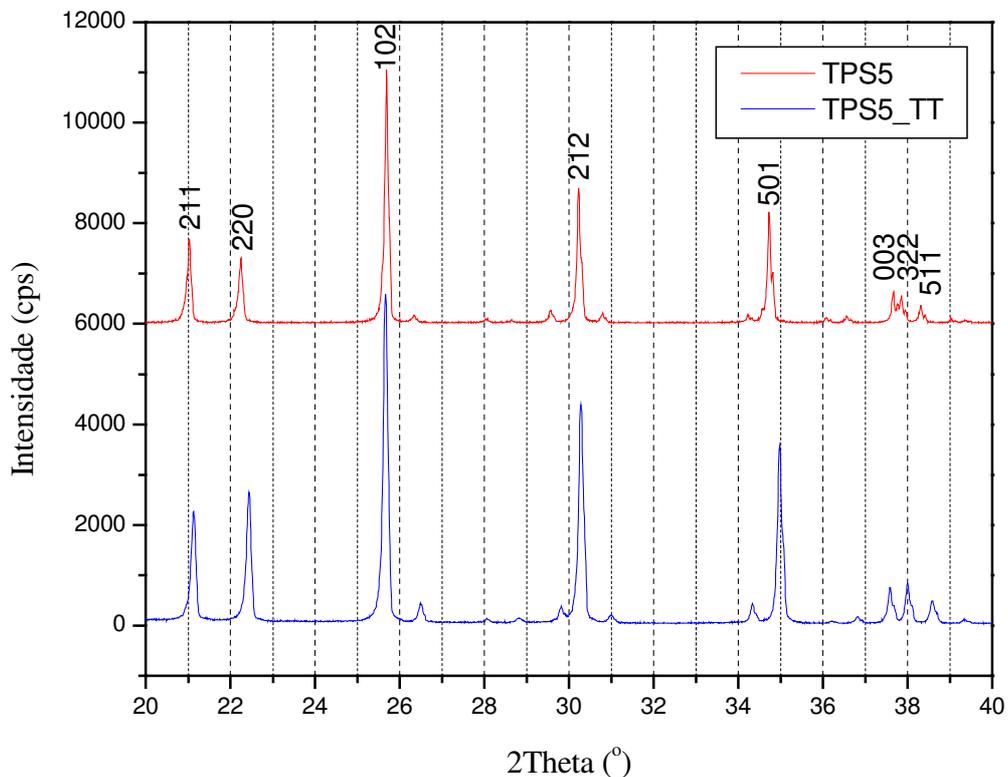


Figura 4.3 – Detalhe dos difratogramas de raios X entre 20 e 40° da amostra TPS5, antes e depois de tratamento térmico em temperatura de 800 °C.

Segundo os dados cristalográficos da base de dados do ICSD (2004), o difratograma da amostra TPS5 após o tratamento térmico foi identificado como sendo de turmalina rica em ferro (schorlita - ficha #43-1464) as demais turmalinas não houve nenhuma alteração no difratograma.

### **4.3 Absorção de Raios X**

Foram realizados experimentos de estrutura fina de absorção de raios X nas amostras de turmalina estudadas nesta dissertação. Dados de XANES foram adquiridos nas bordas K do Ti, Mn e Fe, com o objetivo de se obter informações a respeito dos sítios ocupados pelos respectivos elementos na turmalina, bem como verificar a possível existência de aglomerados contendo esses elementos.

Foram também realizados experimentos nas mesmas bordas de absorção depois do tratamento térmico das gemas em temperaturas de 400 e 800°C, com a finalidade de determinar possíveis mudanças estruturais nos sítios ocupados pelos íons Ti, Mn e Fe. Os dados são mostrados a seguir.

### AMOSTRAS SEM TRATAMENTO TÉRMICO

Na figura 4.4 é possível comparar o espectro de XANES da turmalina T4 na borda K do Fe e também do Mn.

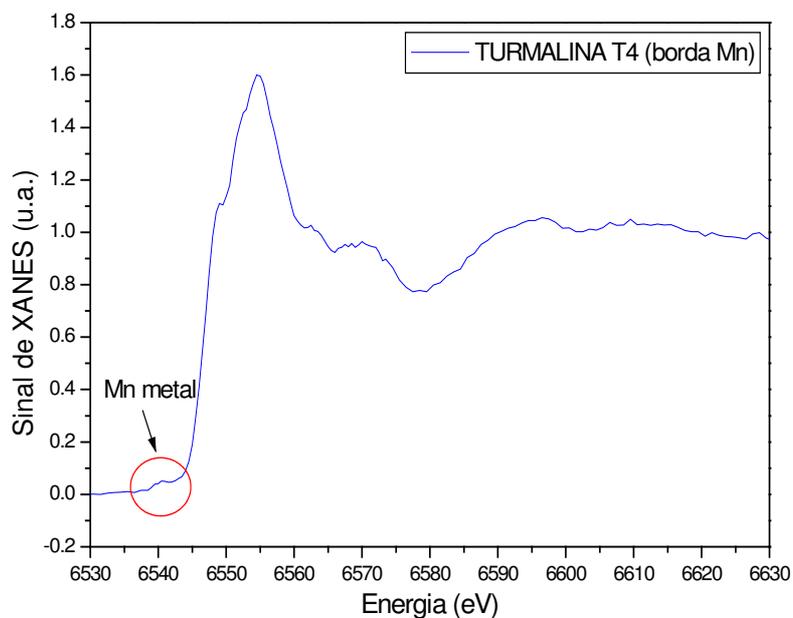
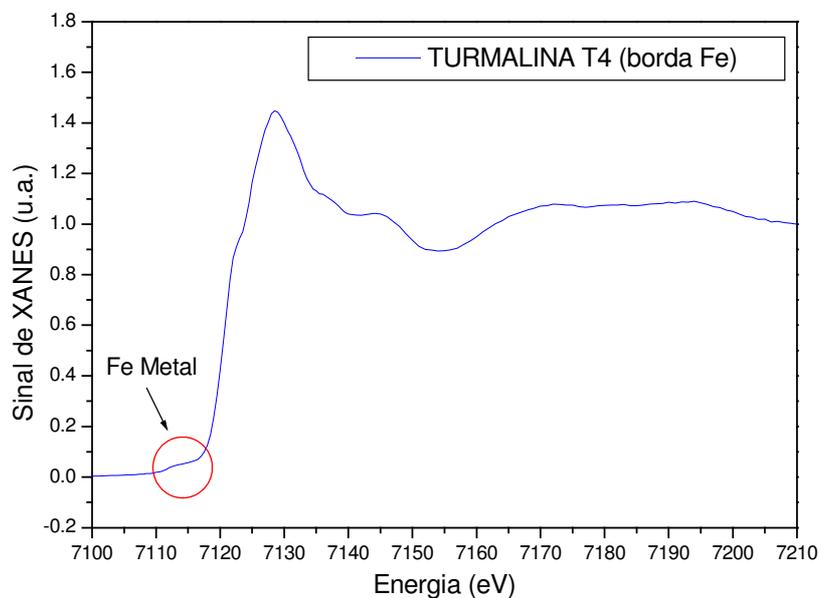


Figura 4.4 - Espectro XANES da amostra T4 na borda K do Fe e Mn.

O sinal de XANES na borda K do Mn foi medido adequadamente, mesmo estando esse elemento em muito baixa concentração na amostra (0,13 wt.%), o que nos fornece uma boa estimativa da sensibilidade da técnica.

A similaridade entre os dois espectros, melhor ilustrada na figura 4.5, indica que as estruturas locais dos sítios ocupados pelas duas espécies atômicas são similares. Esse fato já era previsto, visto que segundo a literatura <sup>[50,78]</sup> tanto os átomos de Fe quanto de Mn ocupam os mesmos sítios cristalográficos (sítio Y) na estrutura da Turmalina. Vale também ressaltar que esses espectros são compatíveis com dados citados na literatura para átomos de Fe ocupando o sítio Y de turmalinas <sup>[13]</sup>.

Para se eliminar qualquer outra possibilidade, os dados mostrados nas figuras 4.4 e 4.5 para as bordas do Fe e Mn foram comparados com espectros de várias substâncias conhecidas (padrões) encontrados na literatura, e nenhum desses espectros combinou com os dados obtidos experimentalmente neste trabalho.

Como ilustrado na figura 4.4, foram encontrados indícios da presença de aglomerados metálicos de Fe e Mn, que podem ser identificados através de uma pequena borda de absorção em 7112 eV para o Fe e 6539 eV para o Mn. Todavia, a quantidade em massa desses aglomerados é muito inferior à dos átomos de Fe e Mn presentes no sítio Y da estrutura da turmalina. Através de uma estimativa feita considerando-se as alturas relativas das bordas de absorção dos aglomerados metálicos e dos íons nos sítios da rede, é possível estimar que aproximadamente 95 % dos íons de Fe e/ou Mn estão incorporados substitucionalmente na estrutura da turmalina, e apenas 5 % estão na forma de aglomerados metálicos para esta turmalina.

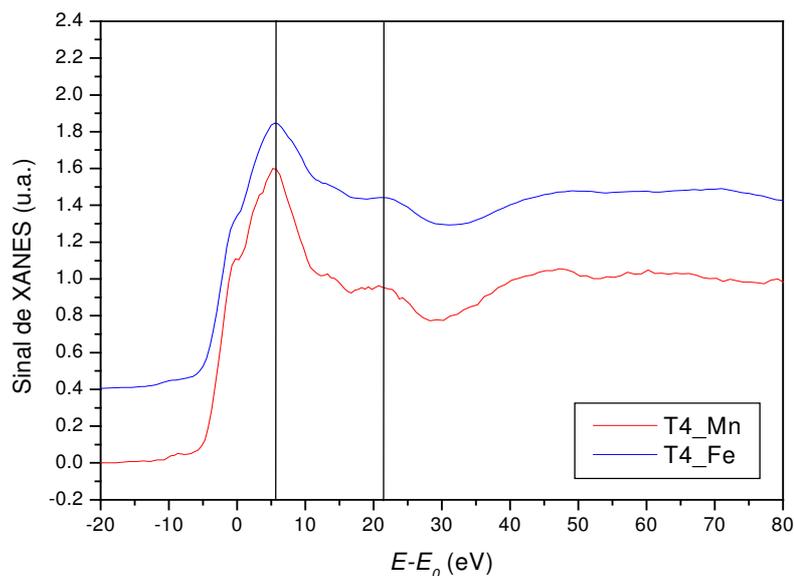


Figura 4.5 - Espectro de XANES da amostra T4 na borda K do Fe e Mn em função da diferença de energia entre o feixe incidente ( $E$ ) e a borda de absorção ( $E_0$ ).

Na figura 4.6 é exibido o espectro de XANES obtido experimentalmente para a amostra T4 na borda K do Ti. Para facilitar a comparação entre figuras, as barras verticais colocadas na figura 4.6 ocupam exatamente as mesmas posições das barras verticais mostradas na figura 4.5 (que mostra as bordas de absorção do Fe e Mn).

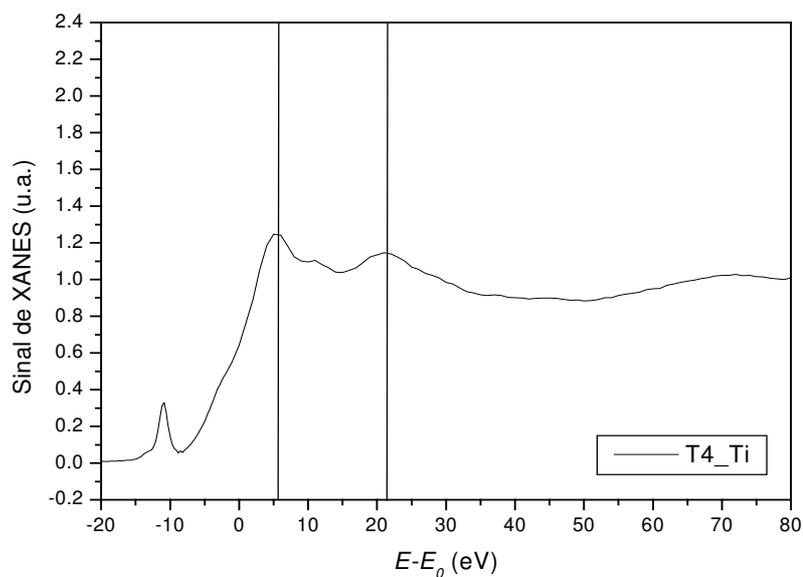


Figura 4.6 - Espectro XANES da amostra T4 na borda K do Ti em função da diferença de energia entre o feixe incidente ( $E$ ) e a borda de absorção ( $E_0$ ).

Note que na figura 4.5 há algumas características diferentes entre os espectros de XANES nas bordas do Fe e Mn quando comparados ao espectro na borda K do Ti na figura 4.6. Particularmente, (i) nota-se a presença de um pico intenso aproximadamente 10 eV abaixo da borda de absorção, (ii) a linha branca (primeiro pico acima da borda de absorção – na posição da primeira linha vertical) é menos intensa no caso do Ti, e apresenta uma intensidade quase comparável à do pico referente aos primeiros vizinhos (terceiro pico acima da borda de absorção – na posição da segunda linha vertical), e (iii) a oscilação 45 eV acima da borda de absorção é muito intensa nas bordas do Fe e Mn, mas praticamente desaparece na borda do Ti. Essas diferenças poderiam gerar dúvidas com relação aos íons Ti estarem ou não ocupando (como previsto) o mesmo sítio do Fe e Mn na estrutura da turmalina (sítio Y).

Para que não restassem dúvidas, foram feitos cálculos *ab-initio* do espectro de XANES utilizando o programa FEFF8 <sup>[58]</sup> para os átomos de Fe, Mn e Ti ocupando os vários sítios da turmalina (utilizou-se como modelo a estrutura da schorlita #6620 da base de dados *Mincrust*, descrita nas tabelas IV.3 e IV.4).

Tabela IV.3 – Informações cristalográficas gerais da estrutura atômica da schorlita/turmalina utilizada nas simulações do espectro de XANES (ficha #6620 da base de dados *Mincrust*).

Cartão N°: 6620	SCHORL		
Especificação:	[8], tipo de estrutura - <b>Turmalina</b>		
Fórmula:	(Na,Ca)(Fe <sup>2+</sup> ,Al,Mg) <sub>3</sub> Al <sub>6</sub> (Si,Al) <sub>6</sub> O <sub>18</sub> [BO <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> (OH,F) <sub>4</sub>		
Classe Cristalina:	trigonal		
Grupo Espacial:	R 3m		
Parâmetros de Cella Unitária:	a = 15.9842 c = 7.1558		
Número de Fórmulas na Cella:	Z = 3	Volume da Cella Unitária, Å <sup>3</sup> :	V <sub>c</sub> = 1583.33
Número de Posições Atômicas por Cella Unitária:	P/U = 159	Volume Molar, cm <sup>3</sup> /mol:	V <sub>m</sub> = 317.90
R-factor:	R = 0.0290	MU, 1/cm:	μ = 144.728

Tabela IV.4 – Posições atômicas da schorlita/turmalina utilizada nas simulações do espectro de XANES (ficha #6620 da base de dados *Mincrust*).

N	x/a	y/b	z/c	B(j)	Fator de Ocupação
1	0.0000	0.0000	0.2253	0.0000	Na=0.6290, Ca=0.0710, K=0.0070
2	0.1245	0.0623	0.6285	0.0000	Fe=0.5970, Al=0.3080, Mg=0.0950
3	0.2985	0.2617	0.6109	0.0000	Al=0.9350, Fe=0.0650
4	0.1920	0.1900	0.0000	0.0000	Si=0.9700, Al=0.0300
5	0.1102	0.2204	0.4545	0.0000	B
6	0.0000	0.0000	0.7815	0.0000	O
7	0.0616	0.1232	0.4854	0.0000	O
8	0.2686	0.1343	0.5097	0.0000	O
9	0.0932	0.1864	0.0685	0.0000	O
10	0.1869	0.0934	0.0914	0.0000	O
11	0.1979	0.1875	0.7758	0.0000	O
12	0.2853	0.2858	0.0794	0.0000	O
13	0.2098	0.2706	0.4410	0.0000	O
14	0.2590	0.1295	0.3960	0.0000	H

Comparando-se os dados experimentais com os cálculos teóricos, observou-se que os primeiros são totalmente compatíveis com a ocupação do sítio Y por parte dos íons Fe, Mn e Ti, e que todas as diferenças experimentais entre os espectros obtidos nas bordas do Fe, Mn e Ti citadas no parágrafo anterior são fielmente reproduzidas pela teoria (vide figuras 4.7 a 4.9).

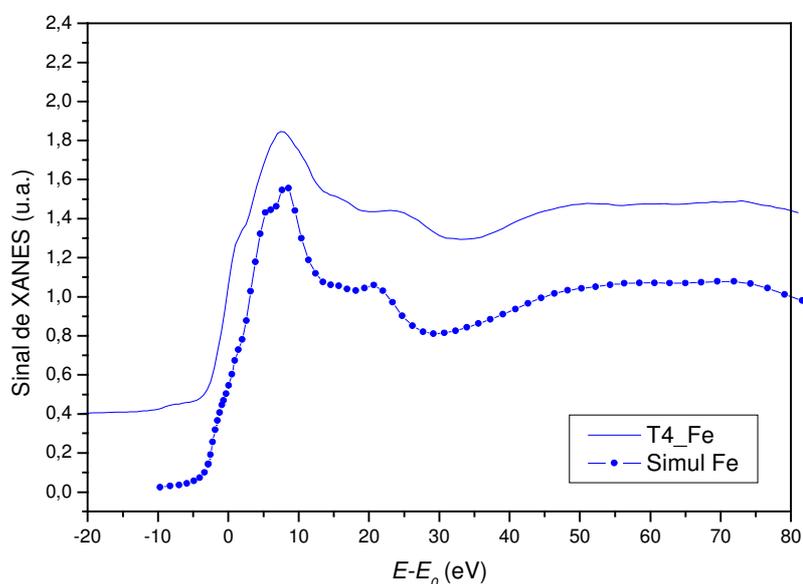


Figura 4.7 – Simulações do espectro de XANES da estrutura atômica da schorlita na borda K do Fe, em função da diferença de energia entre o feixe incidente ( $E$ ) e a borda de absorção ( $E_0$ ).

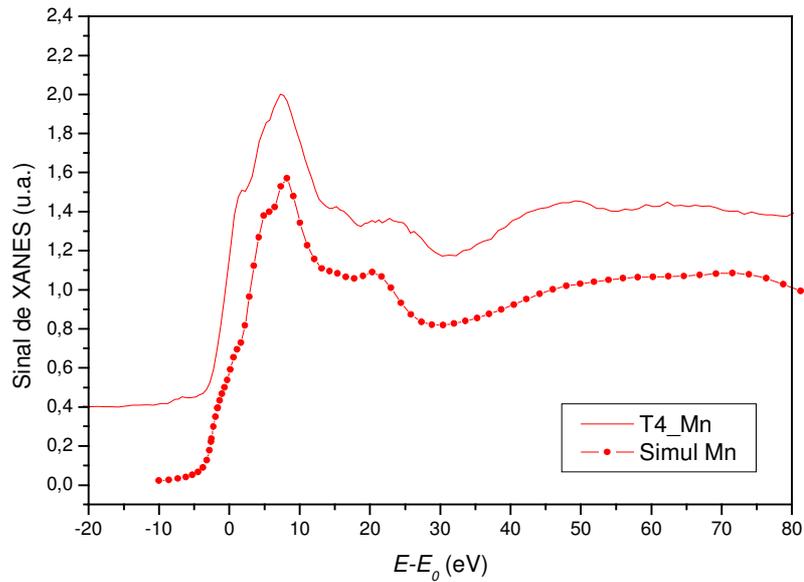


Figura 4.8 – Simulações do espectro de XANES da estrutura atômica da schorlita na borda K do Mn, em função da diferença de energia entre o feixe incidente ( $E$ ) e a borda de absorção ( $E_0$ ).

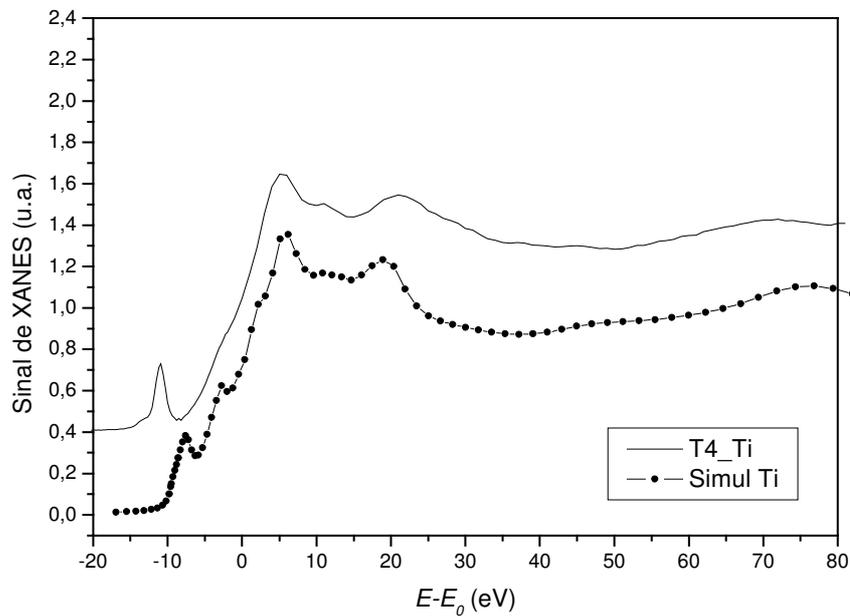


Figura 4.9 – Simulações do espectro de XANES de uma amostra de schorlita na borda K do Ti em função da diferença de energia entre o feixe incidente ( $E$ ) e a borda de absorção ( $E_0$ ).

Como os átomos de Fe e Mn possuem mais estados eletrônicos ocupados (pois possuem um maior número de elétrons), foi necessário elevar manualmente em 5 eV o nível de Fermi durante a simulação dos espectros de XANES na borda K desses elementos, de tal

maneira que os espectros se aproximassem mais dos dados experimentais na região da borda de absorção e linha branca (obtendo assim uma borda mais abrupta e linha branca mais intensa, ou seja, uma maior densidade de estados imediatamente acima do nível de Fermi).

Deve ser citado que todas as características observadas nos espectros experimentais obtidos nas três bordas já estavam presentes na simulação sem o uso deste artifício, mas que com este ajuste foram conseguidos espectros teóricos mais próximos dos experimentais. Note também que o deslocamento do nível de Fermi, neste caso, está de acordo com o esperado fisicamente, visto que os átomos de Fe e Mn possuem um maior número de elétrons que os de Ti. Além disso, o deslocamento de 5 eV é uma variação muito pequena se comparado com as energias das bordas de absorção (calculadas de maneira *ab-initio*), resultando numa mudança de apenas 0,08 e 0,07 %, respectivamente, nas energias das bordas calculadas para os átomos de Mn e Fe na estrutura da turmalina, o que é muito pouco, e deve ser encarado como um pequeno ajuste da teoria, que até o momento não consegue realizar cálculos com tamanha precisão.

Para a simulação do espectro de XANES na borda K do Ti não foi necessário o deslocamento do nível de Fermi calculado de maneira *ab-initio*. Aparentemente, o cálculo *ab-initio* do nível de Fermi funcionou melhor no caso do Ti.

Podemos notar, ainda, que o espectro experimental obtido na borda K do Ti apresenta algumas características similares à do dióxido de titânio anatásio para energias acima da borda de absorção, mas uma pré-borda com um único pico bem intenso, diferente do esperado no caso do  $TiO_2$ -anatásio (vide figuras 4.9 e 4.10).

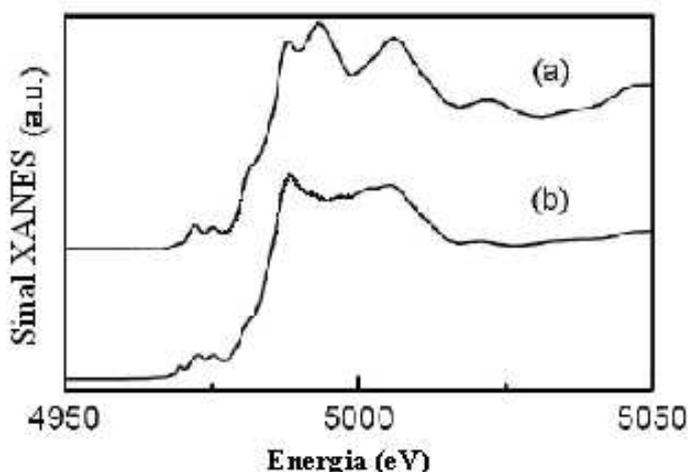


Figura. 4.10 – Espectros de XANES dos padrões de (a)  $TiO_2$ -rutilo e (b)  $TiO_2$ -anatásio na borda K do Ti <sup>[14,15]</sup>.

Na figura 4.11 é mostrado o espectro de XANES da amostra TPS5 na borda K do Ti, espectro totalmente compatível com o obtido na turmalina T4 (vide figura 4.6 ou 4.9).

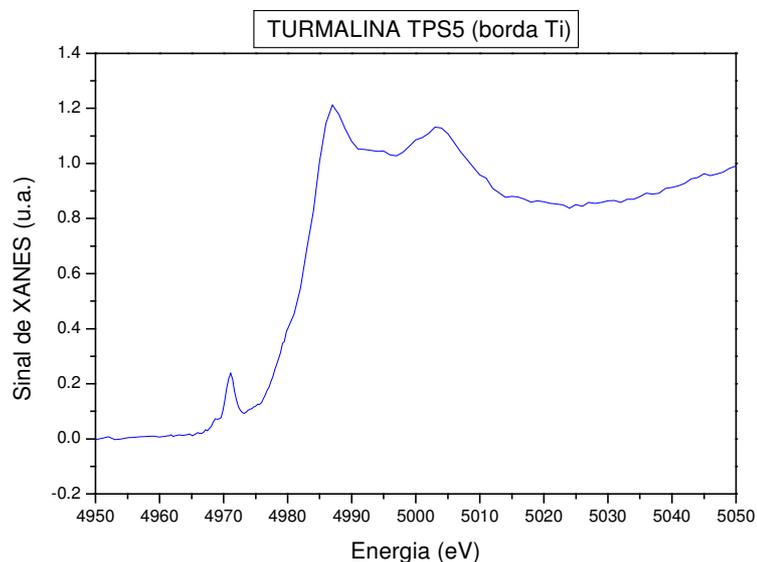


Figura 4.11 – Espectro XANES da turmalina TPS5 na borda K do Ti.

Novamente (como no caso da amostra T4 – dravita), o espectro de XANES na borda do Ti apresentou características similares à do dióxido de titânio anatásio para energias acima da borda de absorção, mas uma pré-borda com um único pico bem intenso, diferente do esperado no caso do  $TiO_2$ -anatásio (ver figura 4.10).

Na figura 4.12 é possível comparar os espectros de XANES da turmalina TPS5 na borda K do Fe e Mn. Os espectros são idênticos aos obtidos para a turmalina T4 - dravita, mas agora com maior relação sinal/ruído, uma vez que a turmalina TPS5 é uma schorlita, e conseqüentemente apresenta alta concentração de Fe. Os resultados aqui são os mesmos obtidos para a turmalina T4 - dravita, e indicam que o sítio ocupado pelos átomos de ferro, manganês e titânio na turmalina TPS5 é exatamente o mesmo, ou seja, o sítio Y (como esperado da literatura) <sup>[14,15]</sup>.

Os espectros mostrados na figura 4.12 também indicam a presença de uma pequena quantidade de Fe e Mn metálico, ou seja, que uma pequena quantidade (5 %) dos átomos de Fe e Mn presentes na amostra formam aglomerados metálicos e/ou microinclusões. Microinclusões contendo esses elementos foram identificadas por MEV/EDS, como veremos no item 4.4, que trata das análises de MEV.

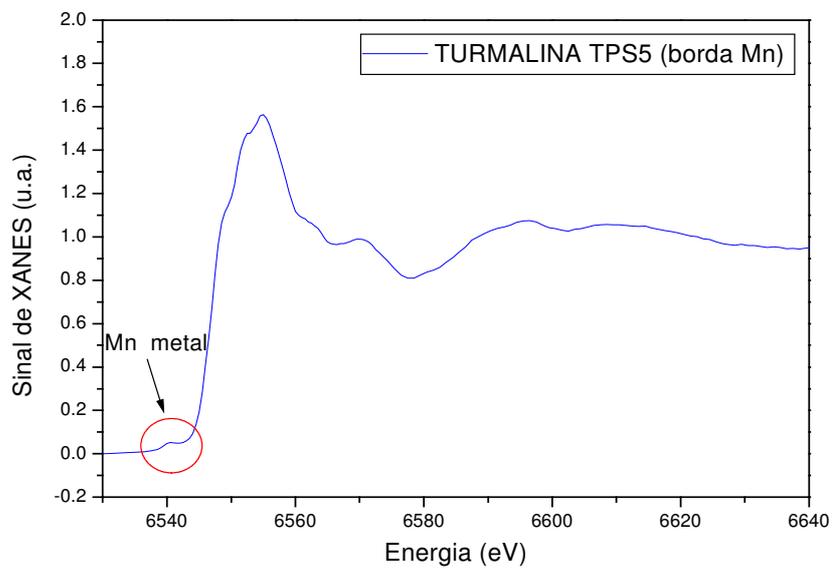
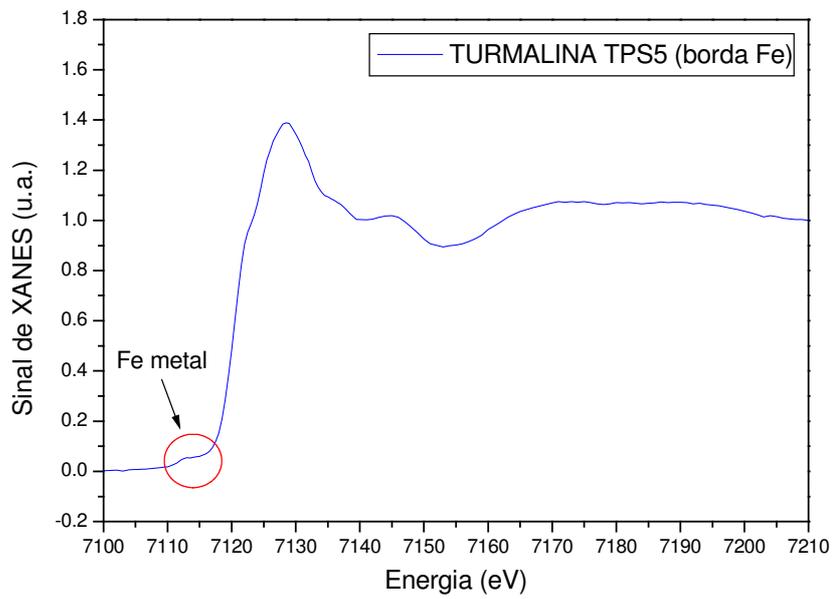


Figura 4.12 – Espectros de XANES da amostra TPS5 na borda K do Fe e Mn.

Na figura 4.13 são exibidos os espectros de XANES da amostra TPS5 nas bordas de absorção do Ti, Mn e Fe em função da diferença de energia entre o feixe incidente e a borda de absorção, o que facilita a comparação dos espectros obtidos para as diferentes bordas de absorção.

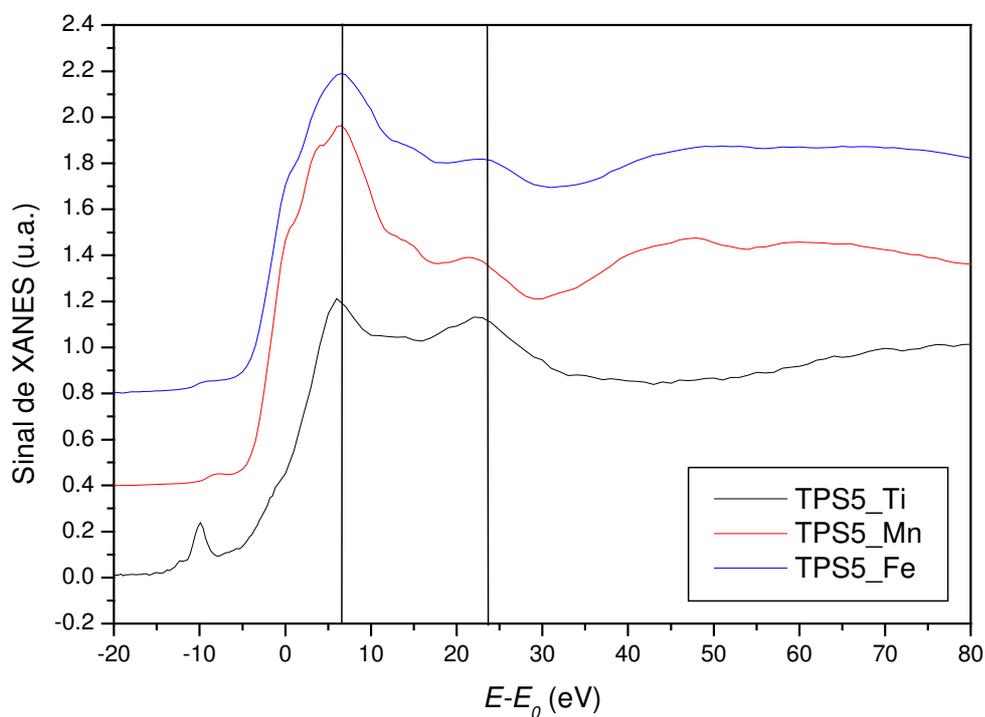


Figura 4.13 – Espectros de XANES da amostra TPS5 nas bordas K do Fe, Mn e Ti em função da diferença de energia entre o feixe incidente ( $E$ ) e a borda de absorção ( $E_0$ ).

Para a turmalina TA6 – rubelita, os sinais de XANES nas bordas K do Fe, Mn e Ti são fracos e ruidosos, o que já era esperado, pois segundo a caracterização química por EDX a amostra possui uma baixa quantidade desses elementos (aproximadamente 500 ppm de Fe, 1000 ppm de Mn e quantidade não mensurável de Ti). Excepcionalmente, os melhores sinais são os de Mn e Ti. Os espectros na borda K do Fe e Mn estão expostos na figura 4.14, enquanto que o espectro na borda K do Ti está exposto na figura 4.15.

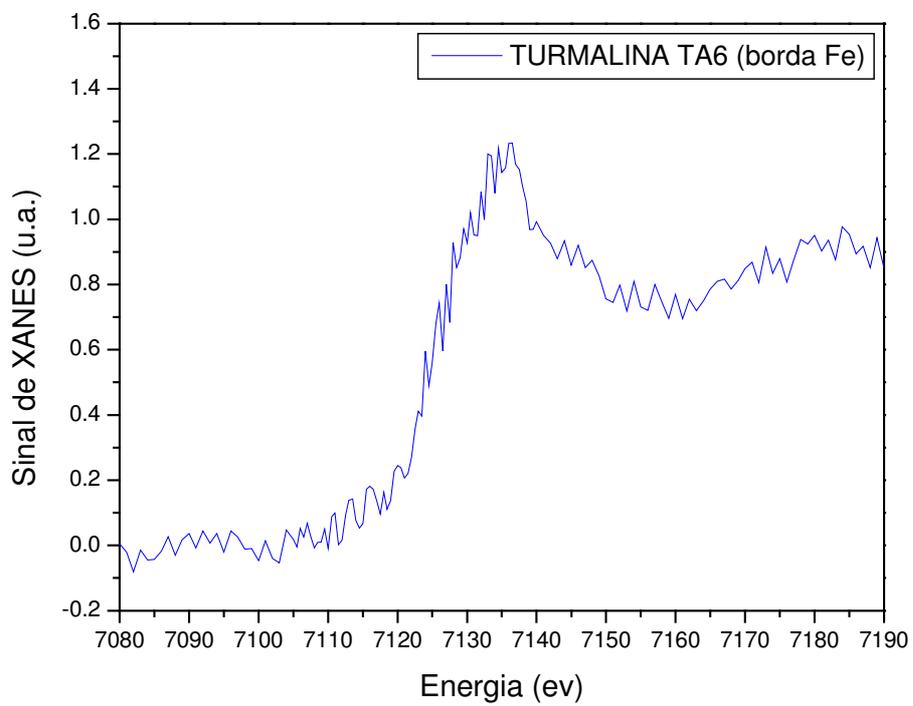
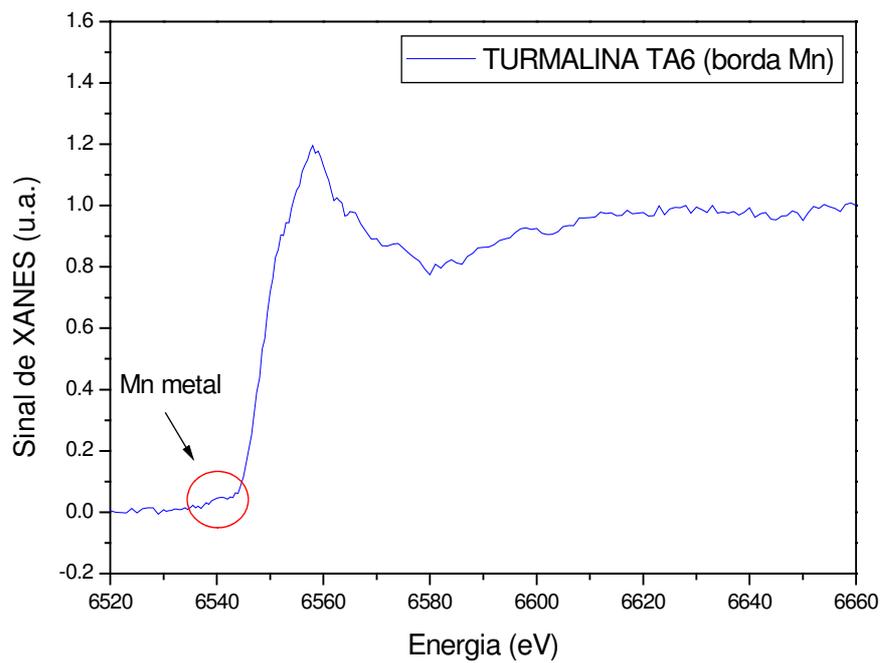


Figura 4.14 – Espectros de XANES da amostra TA6 nas bordas K do Fe e Mn.

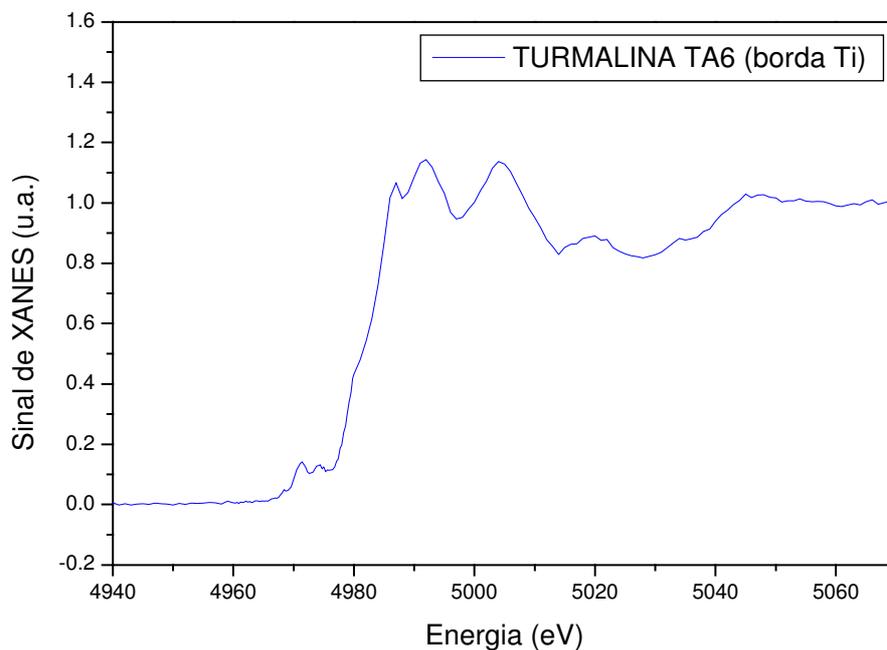


Figura 4.15 – Espectro XANES da amostra TA6 na borda K do Ti.

Na borda K do Mn há uma pequena presença de Mn na forma metálica (em torno de 5 % do manganês presente na amostra), o que também foi observado para as outras amostras analisadas.

Todavia, diferentemente dos resultados obtidos para as outras amostras, o espectro de XANES na borda K do Ti é similar ao esperado para o  $TiO_2$ -rutilo (conferir figuras 4.10 e 4.15). Deve ser ressaltado que não foram encontradas microinclusões de Ti na amostra por meio da análise por MEV/EDS (vide item 4.4), nem Ti foi identificado e/ou quantificado por meio da análise por EDX (vide item 4.1 e tabela IV.1).

Apesar do grande número de cálculos *ab-initio* realizados, não foi possível definir com certeza, até o momento, se os átomos de Ti ocupam um sítio diferente do ocupado pelos íons Fe e Mn nesta turmalina (ou seja, um sítio diferente do sítio Y), ou se na realidade há a formação de aglomerados de  $TiO_2$ -rutilo nesta amostra. Esta última possibilidade é, na realidade, pouco provável, visto que apenas 5 % dos átomos de Fe e Mn da amostra estão presentes na forma de aglomerados, e estes aglomerados são metálicos. Seria de se esperar um número parecido com este no caso dos átomos de Ti. Também, a concentração extremamente baixa de Ti na turmalina TA6 (abaixo do limite de detecção da técnica de EDX) mostra a grande dificuldade que os átomos de Ti encontrariam para formar aglomerados no material.

Outro fato que corrobora com a hipótese de que os átomos de Ti estariam ocupando um sítio cristalográfico diferente do sítio Y da turmalina é que o tratamento térmico da amostra TPS5 mostra uma variação da estrutura local ao redor dos átomos de Ti para temperaturas de 800°C, e essas mudanças vão justamente no sentido de uma estrutura cada vez mais próxima do  $TiO_2$ -rutilo, como será mostrado mais adiante, neste capítulo.

Para resolver esta questão, seria interessante a realização de uma análise do difratograma de raios X das amostras utilizando-se o Método de Rietveld. Assim, poderiam ser obtidas informações a respeito das diferenças entre as estruturas cristalinas das três turmalinas analisadas, bem como das mudanças estruturais causadas durante a realização de tratamento térmico.

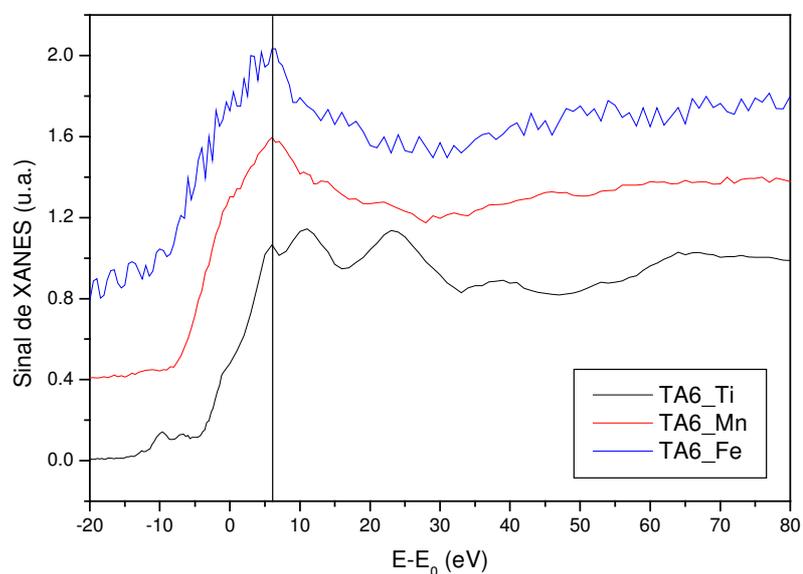


Figura 4.16 – Espectro de XANES da amostra TA6 na borda K do Fe, Mn e Ti em função da diferença de energia entre o feixe incidente ( $E$ ) e a borda de absorção ( $E_0$ ).

A figura 4.16 mostra que os espectros de Fe e Mn são similares <sup>[14,15]</sup>, apesar do ruído obtido nos sinais dessas bordas devido à pequena concentração dos mesmos nas amostras, mostrando que ambos os íons ocupam o mesmo sítio (sítio Y) também para esta variedade de turmalina (elbaíta).

#### AMOSTRAS TRATADAS TERMICAMENTE

Foram realizados experimentos de XANES de todas as três amostras após tratamento térmico nas temperaturas de 400 e 800 °C, na tentativa de se identificar possíveis variações estruturais e/ou migração dos íons de um sítio a outro em função da temperatura.

Os espectros de XANES obtidos em função da temperatura para a amostra T4 podem ser observados nas figuras 4.17 a 4.19.

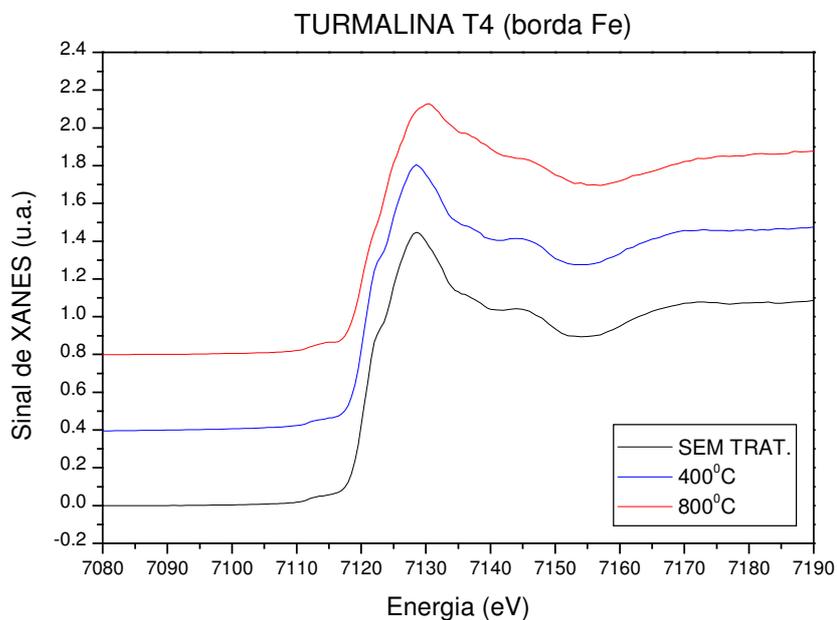


Figura 4.17 – Espectro de XANES na borda K do Fe para a turmalina T4, antes e após a realização de tratamento térmico nas temperaturas de 400 e 800°C.

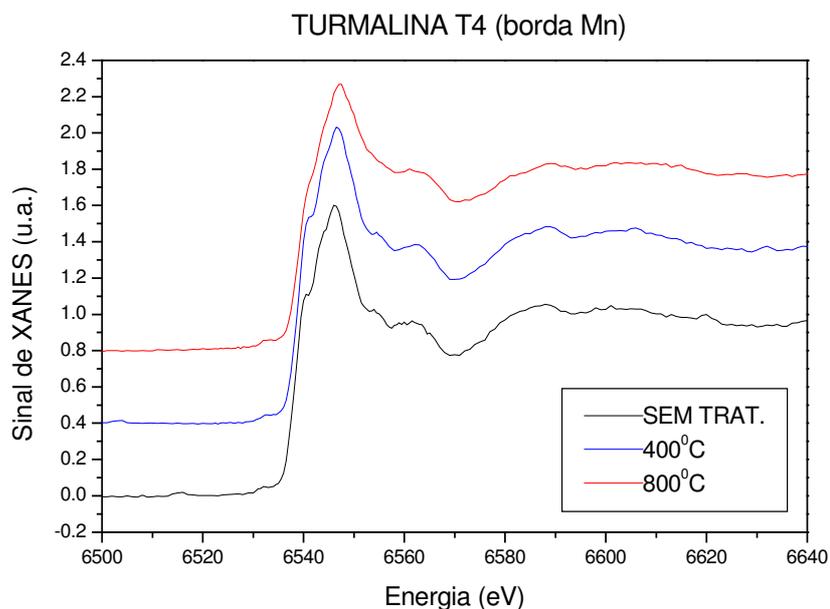


Figura 4.18 – Espectro de XANES na borda K do Mn para a turmalina T4, antes e após a realização de tratamento térmico nas temperaturas de 400 e 800°C.

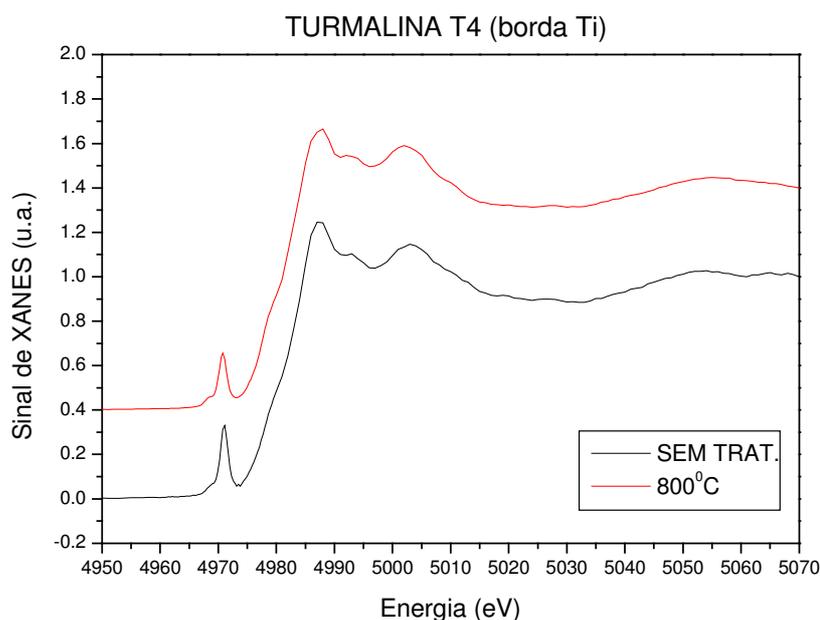


Figura 4.19 – Espectro de XANES na borda K do Ti para a turmalina T4, antes e após a realização de tratamento térmico nas temperaturas de 400 e 800°C.

De acordo com os espectros, no caso da amostra T4 não houve variação estrutural significativa para tratamentos térmicos com temperaturas de até 400°C. Pequenas variações nos espectros de XANES nas bordas do Fe e Mn foram observadas para o tratamento térmico realizado com temperatura de 800°C, especificamente o desaparecimento e/ou atenuação de algumas características inicialmente existentes no espectro sem tratamento térmico, o que está provavelmente relacionado a pequenas modificações na estrutura do material, mas que não podem ser completamente avaliadas, ou explicadas analisando-se somente o espectro de XANES.

Note que para a amostra T4, o espectro de XANES na borda K do Ti não varia, mesmo quando realizado tratamento térmico com temperatura de 800°C.

As figuras 4.20, 4.21 e 4.22 exibem, respectivamente, a influência da temperatura de tratamento térmico sobre o espectro de XANES da amostra TPS5 nas bordas do Fe, Mn e Ti. Para tratamentos realizados com temperaturas de até 400°C não houve variação dos espectros nas bordas do Fe e Mn, ou seja, não houve variação na estrutura atômica da turmalina analisada. Todavia, após o tratamento realizado com temperatura de 800°C houve uma clara variação do espectro da amostra nas bordas do Fe, Mn e Ti, o que evidencia grandes mudanças na estrutura atômica da amostra.

Nas bordas do Fe e Mn, além da mudança observada no espectro, nota-se também o deslocamento da borda de absorção para maiores energias, ou seja, um aparente aumento no estado de oxidação desses íons.

Particularmente, na borda K do Ti ocorre uma variação estrutural muito importante. O espectro de XANES que era mais parecido com o de uma estrutura atômica local próxima do  $TiO_2$ -anatásio (sem tratamento térmico) evoluiu, sendo que após o tratamento térmico a  $800^\circ C$  apareceram picos em 4993 eV e 5020 eV (nas posições das barras verticais da figura 4.22), típicos do  $TiO_2$ -rutilo e que podem ser observados no espectro exibido na figura 4.10.

Apesar das mudanças estruturais locais colocadas em evidência pela técnica de XANES, como visto anteriormente, foram realizados também medidas de difração de raios X com a amostra TPS5, antes e depois do tratamento térmico a  $800^\circ C$ , e não foi possível verificar grandes mudanças no difratograma após o mesmo, conforme pode ser conferido na figura 4.3. Talvez ocorra apenas um arranjo da ordem local ao redor dos átomos de Fe, Mn e Ti em função da temperatura de tratamento térmico, o que novamente destaca a importância de uma análise dos dados de XRD através do Método de Rietveld.

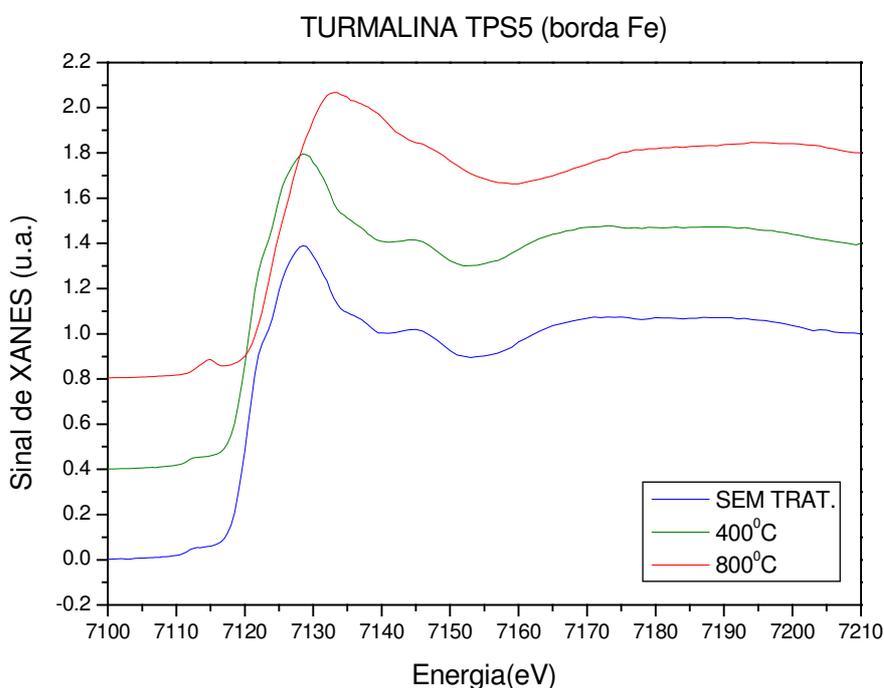


Figura 4.20 – Espectro de XANES da amostra TPS5 na borda K do Fe em função da temperatura de tratamento térmico.

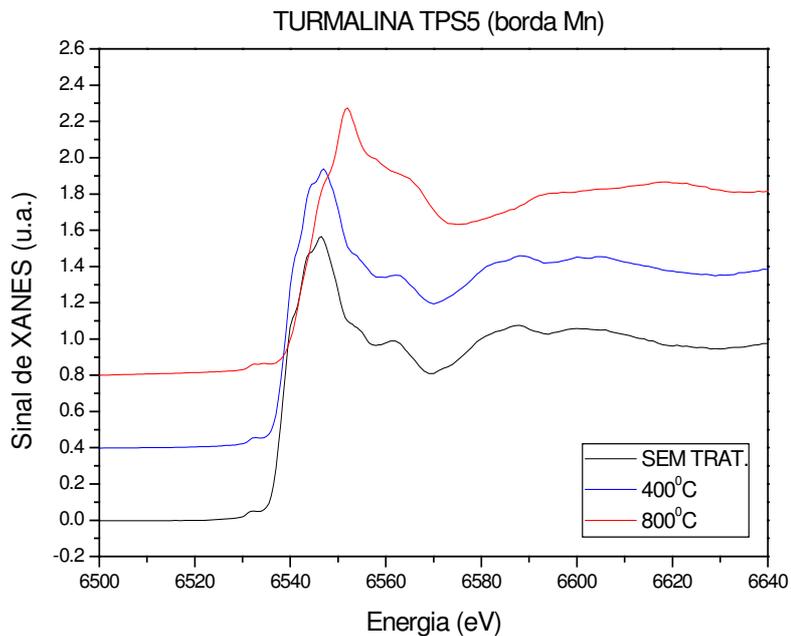


Figura 4.21 – Espectro de XANES da amostra TPS5 na borda K do Mn em função da temperatura de tratamento térmico.

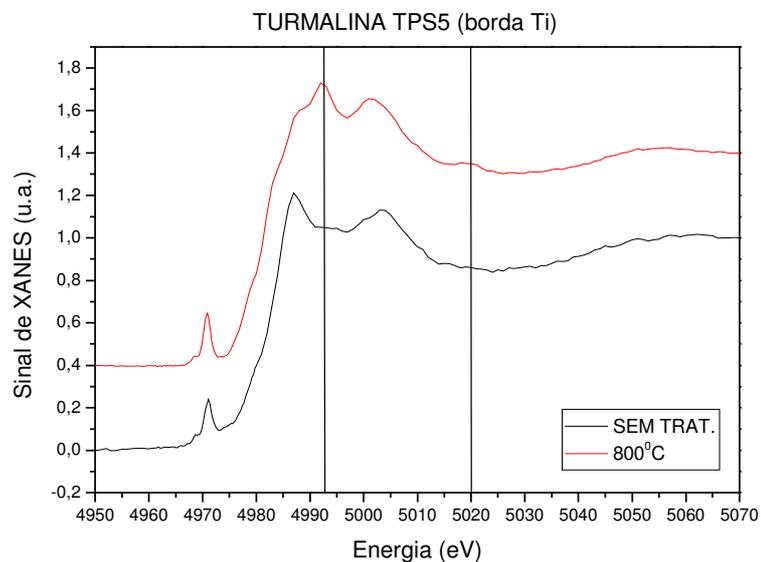


Figura 4.22 – Espectro de XANES da amostra TPS5 na borda K do Ti em função da temperatura a 800°C.

O resultado do tratamento térmico feito na amostra TA6 está exposto nas figuras 4.23 a 4.25. Na borda K do Fe, o espectro XANES antes do tratamento térmico a 400°C era muito ruidoso, mas após o tratamento apresentou uma redução significativa na razão sinal/ruído,

mas também modificando a sua aparência (ou seja, modificando a geometria local do sítio ocupado pelo ferro). Após o tratamento pode ser percebido na figura 4.23 o aparecimento de uma pequena borda exatamente em 7112 eV, indicando a presença de Fe na forma de aglomerados metálicos. Já para a borda K do Ti, na figura 4.25, o tratamento térmico a 800 °C contribuiu simplesmente para o aumento do ruído, mas não houve variação na estrutura de ordem local ao redor dos átomos de Ti.

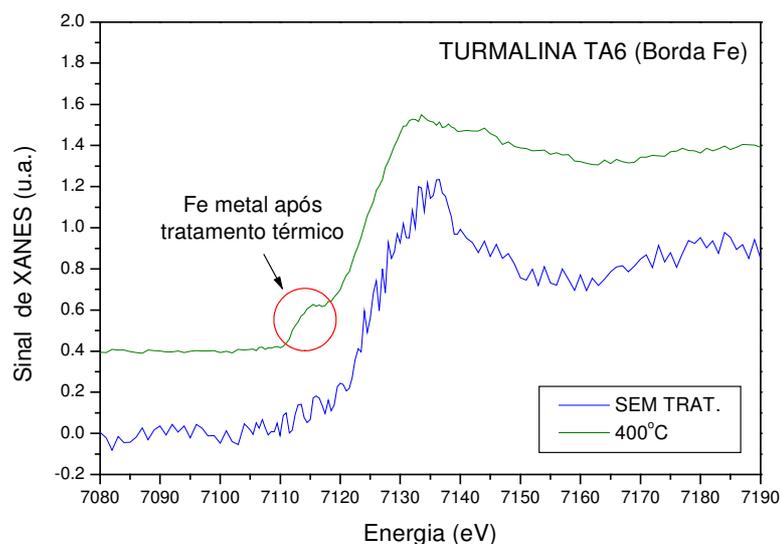


Figura 4.23 – Espectro XANES da amostra TA6 na borda K do Fe antes e depois de tratamento térmico na temperatura de 400°C.

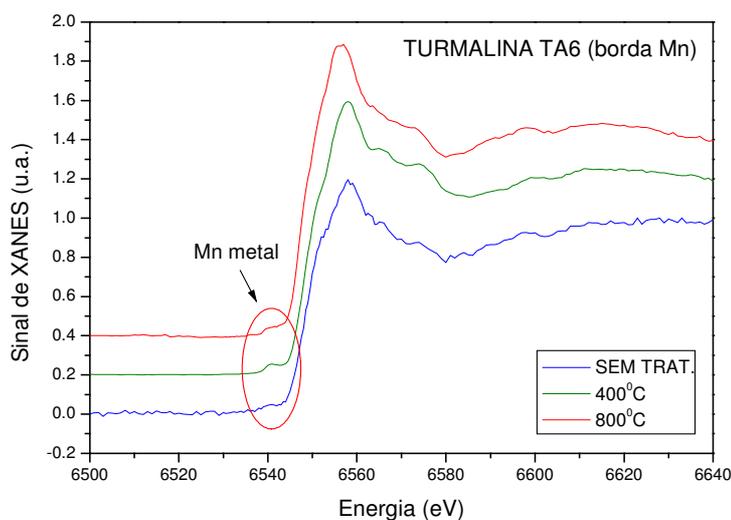


Figura 4.24 – Espectro XANES da amostra TA6 na borda K do Mn antes e depois de tratamento térmico nas temperaturas de 400 e 800°C.

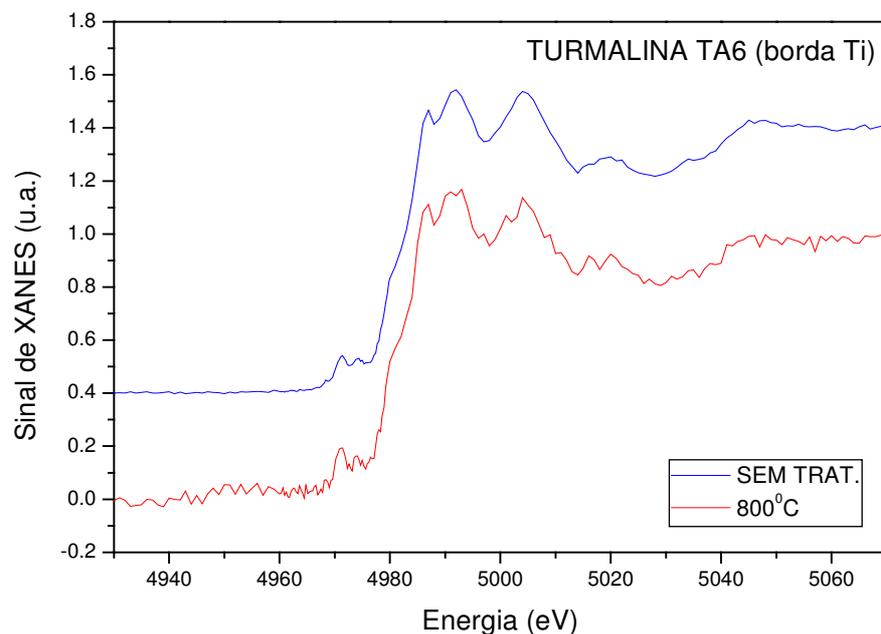


Figura 4.25 – Espectro XANES da amostra TA6 na borda K do Ti antes e depois de tratamento térmico na temperatura de 800°C.

Conferindo as informações obtidas por XANES na borda K do Ti de todas as amostras em função do tratamento térmico, temos que, (i) para a amostra T4 não há mudanças de ordem local ao redor do sítio do Ti – Sítio Y; (ii) para a amostra TPS5 a ordem local ao redor dos íons Ti varia de algo similar à estrutura de ordem local na anatásio para algo mais parecido à estrutura de ordem local do rutilo; e (iii) para a amostra TA6 também não há variação da ordem local em função do tratamento térmico, todavia, neste caso os átomos de Ti estão ocupando um sítio com estrutura de ordem local similar à do rutilo.

## 4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

### TURMALINA T4

A tabela IV.5 exibe a quantificação química da turmalina T4 obtida por MEV/EDS. As medidas foram feitas em 11 pontos usando o detector de fluorescência de raios X acoplado ao MEV. Dos pontos medidos nessa turmalina, apenas o ponto T4(1)-Pt3 apresentou uma pequena concentração de Ti em torno de 0,29 wt.%, indo de acordo com a baixa concentração do mesmo anteriormente apresentada por EDX .

Após a realização de medidas de microanálise, verificou-se que os principais componentes da turmalina T4 são O, Na, Mg, Al, Si, Ca e Fe, o que também está totalmente de acordo com os dados obtidos por EDX.

Tabela IV.5 - Percentual em massa (wt.%) dos elementos formadores da turmalina T4 em 11 pontos diferentes tomados ao acaso. Dados obtidos por EDS.

PONTO	C	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Fe
T4(1)-Pt3	7,18	57,36	1,23	2,62	14,20	12,68	0,47	0,29	3,97
T4(1)-Pt4	4,20	58,33	1,73	2,88	14,82	13,77	0,48	-	3,79
T4(2)-Pt1	2,06	55,99	1,51	3,06	16,92	15,42	0,60	-	4,45
T4(2)-Pt2	5,31	54,32	1,73	3,09	15,77	14,26	-	-	5,51
T4(3)-Pt1	6,01	53,58	1,28	2,83	16,57	14,92	0,72	-	4,10
T4(3)-Pt2	6,20	55,56	1,59	2,88	15,59	13,94	0,50	-	3,75
T4(4)-Pt2	11,83	55,30	1,32	2,30	14,74	11,63	0,39	-	2,52
T4(5)-Pt2	6,95	57,77	1,54	2,71	14,20	12,61	0,34	-	3,88
T4(6)-Pt1	8,34	57,02	1,62	2,88	13,77	12,36	0,43	-	3,57
T4(7)-Pt2	-	59,40	1,74	3,18	16,61	14,83	0,57	-	3,66
T42-Pt2	-	56,65	1,50	1,59	17,97	15,81	-	-	6,49
<b>Média</b>	<b>6,45</b>	<b>56,13</b>	<b>1,50</b>	<b>2,80</b>	<b>15,17</b>	<b>13,51</b>	<b>0,52</b>		<b>4,43</b>
<b>Desvio</b>	<b>2,72</b>	<b>1,83</b>	<b>0,19</b>	<b>0,25</b>	<b>1,13</b>	<b>1,26</b>	<b>0,12</b>		<b>0,77</b>

As figuras 4.26 e 4.27 mostram alguma textura na superfície desta amostra, e também alguns dos pontos onde foram feitas as análises por EDS mostradas na tabela IV.5. Estas análises não somente comprovaram a composição da gema obtida por EDX mas, principalmente, possibilitaram a obtenção da composição química de microinclusões nela presentes, visíveis, por exemplo na figura 4.27.

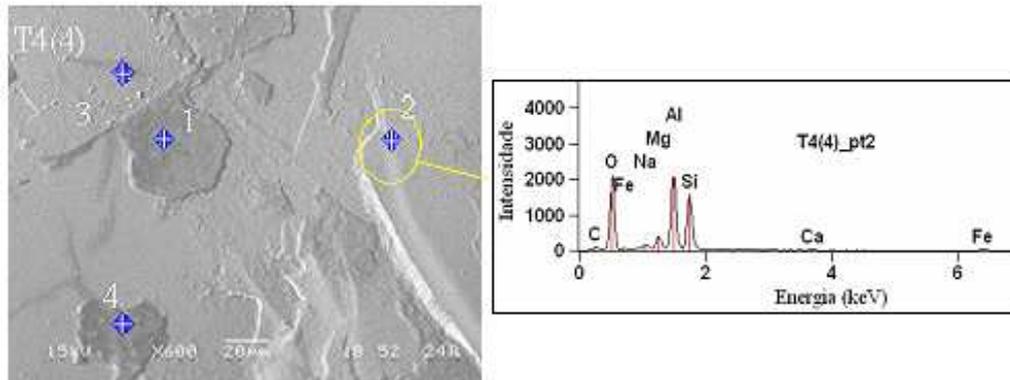


Figura 4.26 – Imagem MEV [T4(4)] com seus respectivos resultados de EDS para a turmalina T4 mostrando texturas superficiais observadas na amostra.

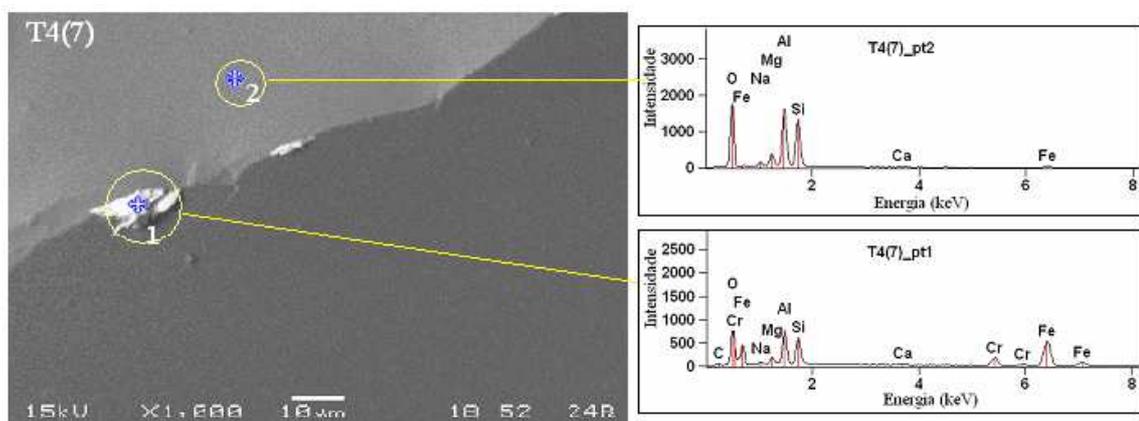


Figura 4.27 – Imagem de MEV [T4(7)] com seus respectivos resultados de EDS para a turmalina T4, destacando inclusões ricas em Fe e Cr observadas na amostra.

Na figura acima é possível observar a existência de inclusões bem definidas ricas em Fe e Cr. Essas inclusões, por apresentarem maior densidade que a matriz (turmalina), aparecem nas fotos com coloração branca. Esse efeito de composição foi abordado no capítulo II. Abaixo são mostradas mais duas figuras que confirmam a presença desse tipo de inclusão na turmalina T4.

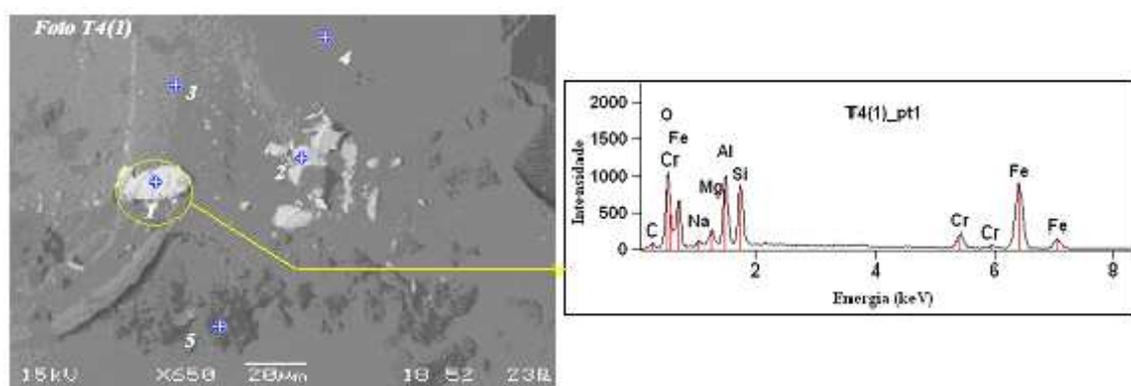


Figura 4.28 – Imagem de MEV [T4(1)] com seus respectivos resultados de EDS para a turmalina T4, destacando inclusões de Fe e Cr.

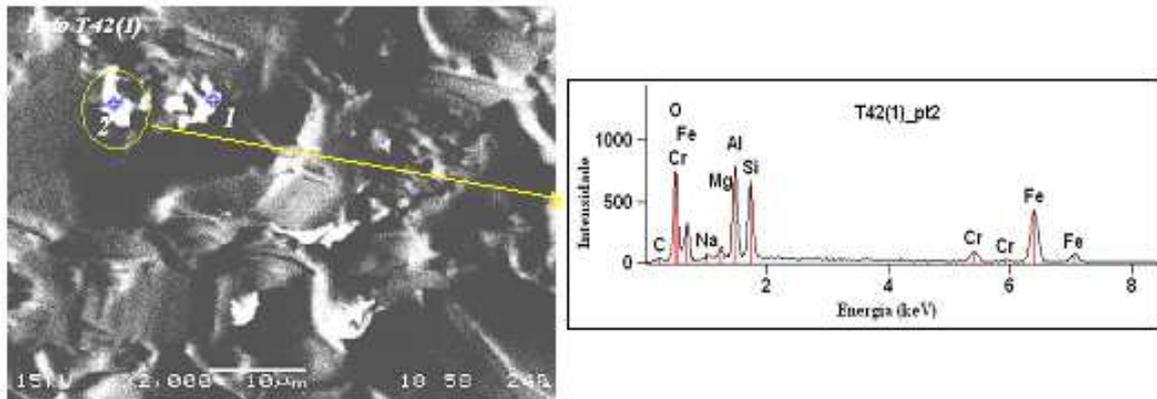


Figura 4.29 – Imagem de MEV [T42(1)] com seus respectivos resultados de EDS para a turmalina T4, destacando inclusões de Fe e Cr.

A tabela IV.6 exibe os dados obtidos por EDS para as microinclusões ricas em Fe e Cr.

Tabela IV.6 – Resultados da análise química (porcentagem de massa) das microinclusões ricas em Fe e Cr encontradas na turmalina T4. Dados obtidos por EDS.

PONTO	C	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	S	Cl	K	Cr	Fe
T4(1)-Pt1	8,66	23,64	1,13	1,62	6,78	6,08	-	-	-	-	5,27	46,82
T4(1)-Pt2	21,68	26,71	0,50	0,94	5,34	6,21	0,23	-	-	-	3,49	34,89
T4(7)-Pt1	8,31	26,48	0,82	1,50	7,44	6,20	0,37	-	-	-	7,33	41,54
T42(1)-Pt2	6,01	30,94	0,97	1,00	9,23	7,65	-	-	-	-	4,13	40,07
T42-Pt1	5,03	35,78	0,93	0,97	10,88	8,77	-	-	-	-	4,23	33,41
<b>Média</b>	<b>9,93</b>	<b>28,71</b>	<b>0,87</b>	<b>1,20</b>	<b>7,93</b>	<b>6,98</b>					<b>4,38</b>	<b>40,85</b>
<b>Desvio</b>	<b>6,73</b>	<b>4,73</b>	<b>0,23</b>	<b>0,32</b>	<b>2,16</b>	<b>1,18</b>					<b>1,25</b>	<b>8,43</b>

Além das inclusões de Fe e Cr, foram também encontradas inclusões de KCl (Silvita) na turmalina T4 (ver tabela IV.7), algo já relatado na literatura para outras gemas<sup>[28,30]</sup>. Essas microinclusões aparecem em grande número na figura 4.30 (por exemplo nos pontos 2 e 3). Inclusive, é possível perceber na figura 4.30 a característica cristalina (cúbica) dessas microinclusões, que produziram picos de K e Cl em seus respectivos espectros de EDS.

A identificação dessa inclusão é importante, pois poderá auxiliar na distinção da proveniência da gema, e também indica a percolação de fluídos ricos em K e Cl durante a formação desta. Os picos de Si, Al, O, Mg e Fe sugerem que a região de ionização do feixe durante as medidas acabou por abranger também, a própria amostra (matriz). O pico de C é, provavelmente, devido a impurezas diluídas no material ou em sua superfície, todavia, concentrações de C de até 8% são condizentes com o erro experimental.

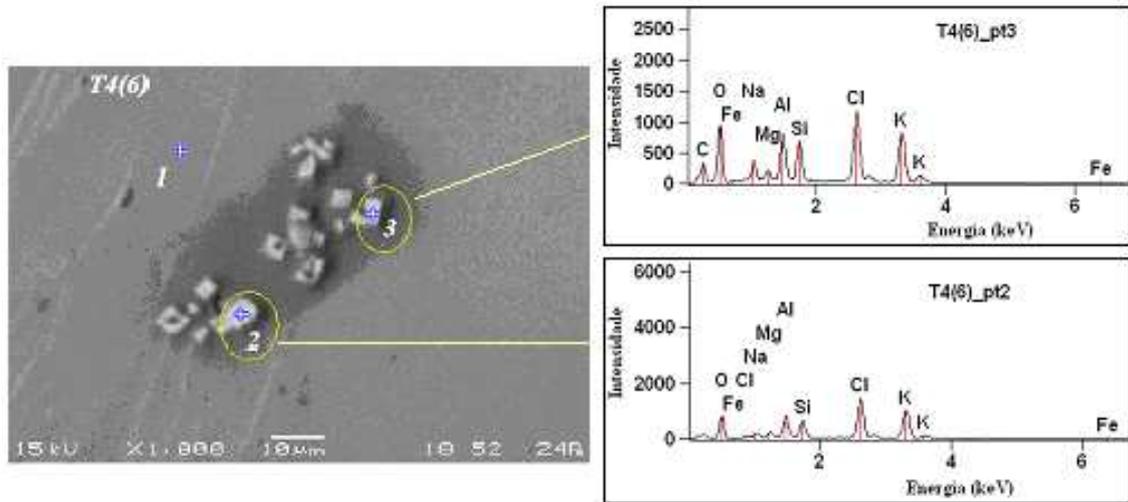


Figura 4.30 – Imagem de MEV [T4(6)] com seus respectivos espectros de EDS para a turmalina T4, exibindo um conjunto de inclusões de KCl presente nesta turmalina.

Tabela IV.7 – Resultados da análise química (porcentagem de massa) das microinclusões de KCl encontradas na turmalina T4. Dados obtidos por EDS.

PONTO	C	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	S	Cl	K	Cr	Fe
T4(6)-Pt2	-	42,05	2,39	1,22	6,13	5,46	-	-	20,85	20,20	-	1,71
T4(6)-Pt3	31,64	35,72	2,62	0,65	4,02	3,36	-	-	10,78	9,91	-	1,29

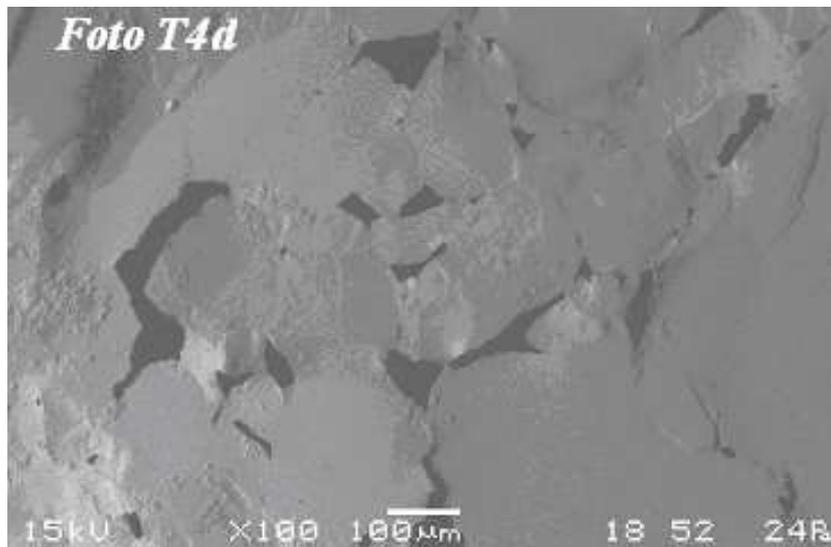


Figura 4.31 – Imagem de MEV [T4d] de baixa ampliação da turmalina T4, evidenciando seu alto grau de porosidade.

## TURMALINA TPS5

Com os resultados das medidas de MEV, verificou-se que a turmalina TPS5 é basicamente formada de O, Na, Al, Si e Fe, resultado que está completamente de acordo com a análise química por EDX. As tabelas IV.8 e IV.9 exibem os dados obtidos por EDS para essa amostra em 9 pontos diferentes escolhidos ao acaso, bem como a média e o desvio padrão dos conteúdos de cada elemento encontrado. Note a grande quantidade de ferro obtida em cada ponto. Estes dados estão de acordo com a análise por EDX, e também com o fato de que esta amostra é uma schorlita (turmalina rica em ferro). Os dados obtidos mostram, todavia, que a distribuição de Fe não é homogênea em toda a amostra (note as diferentes concentrações de Fe nas tabelas IV.8 e IV.9).

Tabela IV.8 – Resultados da análise química (porcentagem de massa) da turmalina TPS5 realizados em cinco pontos escolhidos ao acaso. Dados obtidos por EDS.

PONTOS	C	O	Mg	Na	Al	Si	Cl	K	Fe
TPS5-Pt2	19,66	52,20	-	1,22	12,62	8,96	-	-	5,35
TPS5-Pt6	18,00	52,77	-	1,20	12,99	9,36	-	-	5,68
TPS5(1)-Pt2	14,20	53,84	-	1,44	13,58	10,50	-	-	6,70
TPS5(2)-Pt2	14,49	53,89	-	1,55	13,41	10,14	-	-	6,52
TPS5(2)-Pt3	11,61	54,31	-	1,37	14,33	10,93	-	-	7,45
<b>Média</b>	<b>15,40</b>	<b>53,29</b>		<b>1,34</b>	<b>13,87</b>	<b>9,98</b>			<b>6,34</b>
<b>Desvio</b>	<b>3,60</b>	<b>0,98</b>		<b>0,16</b>	<b>0,65</b>	<b>0,81</b>			<b>0,84</b>

Tabela IV.9 – Resultados da análise química (porcentagem de massa) da turmalina TPS5 realizados em quatro pontos escolhidos ao acaso. Dados obtidos por EDS.

PONTOS	C	O	Mg	Na	Al	Si	Cl	K	Fe
TPS5(3)-Pt2	8,03	41,49	0,26	0,73	17,76	15,62	-	-	16,12
TPS5(4)-Pt2	8,43	40,53	-	0,84	17,55	15,55	-	-	17,10
TPS5(4)-Pt3	9,48	42,75	-	0,71	16,45	14,97	-	-	15,65
TPS5(5)-Pt2	8,68	40,89	-	0,61	17,09	15,46	-	-	17,27
<b>Média</b>	<b>8,65</b>	<b>41,41</b>		<b>0,72</b>	<b>17,21</b>	<b>15,40</b>			<b>16,53</b>
<b>Desvio</b>	<b>0,61</b>	<b>0,97</b>		<b>0,09</b>	<b>0,58</b>	<b>0,29</b>			<b>0,77</b>

Nessa amostra foram identificadas inclusões de carbono, NaCl e KCl. Algumas dessas inclusões aparecem, respectivamente, nos pontos 4, 2 e 1 da foto TPS5(6), exibida na figura 4.32.

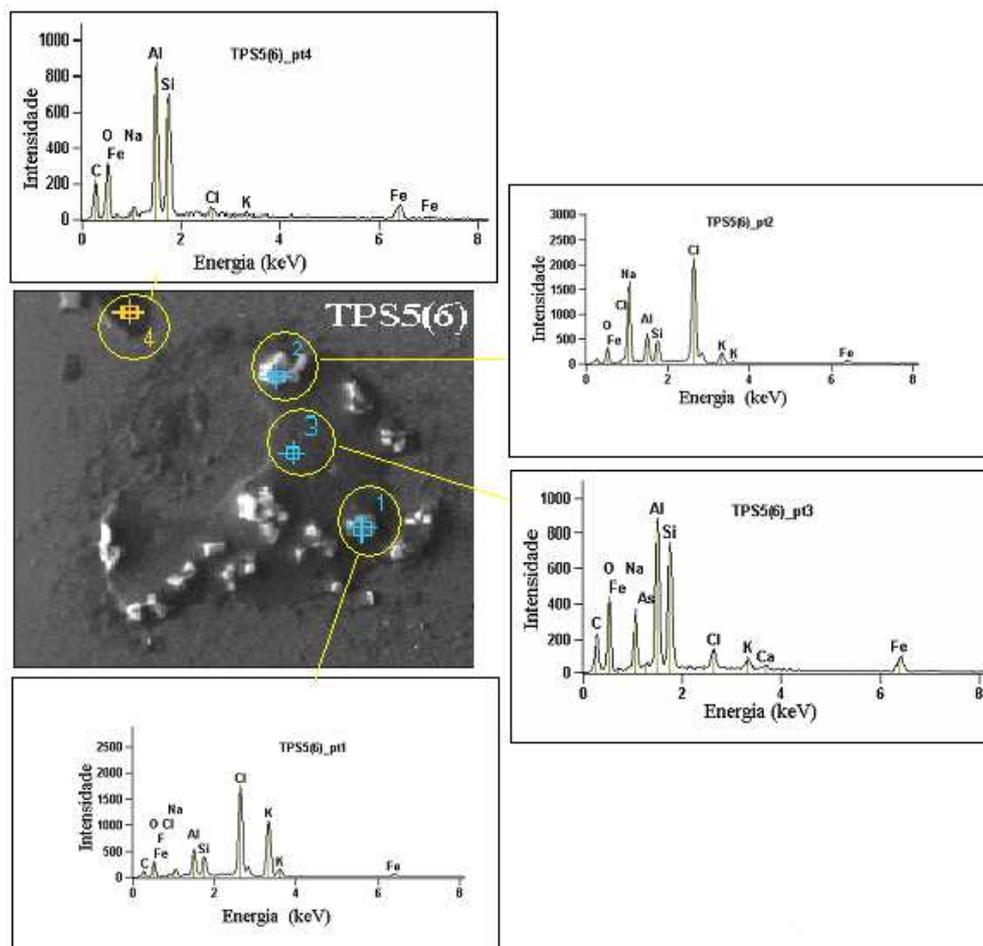


Figura 4.32 – Imagem de MEV [TPS5(6)] de inclusões de carbono, NaCl e KCl na turmalina TPS5 com seus respectivos espectros de EDS.

A tabela IV.10 exibe a quantificação química juntamente com a média e desvio padrão das medidas de microinclusões de carbono. Já na tabela IV.11 é exibido a quantificação química do único ponto em que aparece a microinclusão de KCl para essa amostra.

Tabela IV.10 – Percentual em massa dos elementos presentes nas inclusões ricas em carbono da turmalina TPS5. Dados obtidos por EDS.

PONTO	C	O	Mn	Na	Al	Si	Cl	K	Fe	F	Ca	Nb
TPS5(6)-Pt3	40,53	27,28	-	5,03	8,40	7,46	2,13	1,29	7,43	-	0,45	-
TPS5(6)-Pt4	44,64	27,09	-	1,02	9,43	9,03	0,81	0,40	7,59	-	-	-
<b>Média</b>	<b>42,58</b>	<b>27,18</b>		<b>3,02</b>	<b>8,91</b>	<b>8,24</b>	<b>1,47</b>	<b>0,84</b>	<b>7,51</b>			
<b>Desvio</b>	<b>2,90</b>	<b>0,13</b>		<b>2,83</b>	<b>0,72</b>	<b>1,11</b>	<b>0,9</b>	<b>0,62</b>	<b>0,11</b>			

Tabela IV.11 – Percentual em massa dos elementos presentes nas inclusões de KCl da turmalina TPS5. Dados obtidos por EDS.

PONTO	C	O	Mn	Na	Al	Si	Cl	K	Fe	F	Ca	Nb
TPS5(6)-Pt1	26,00	20,74	-	1,38	3,48	2,85	23,03	19,00	3,21	0,31	-	-

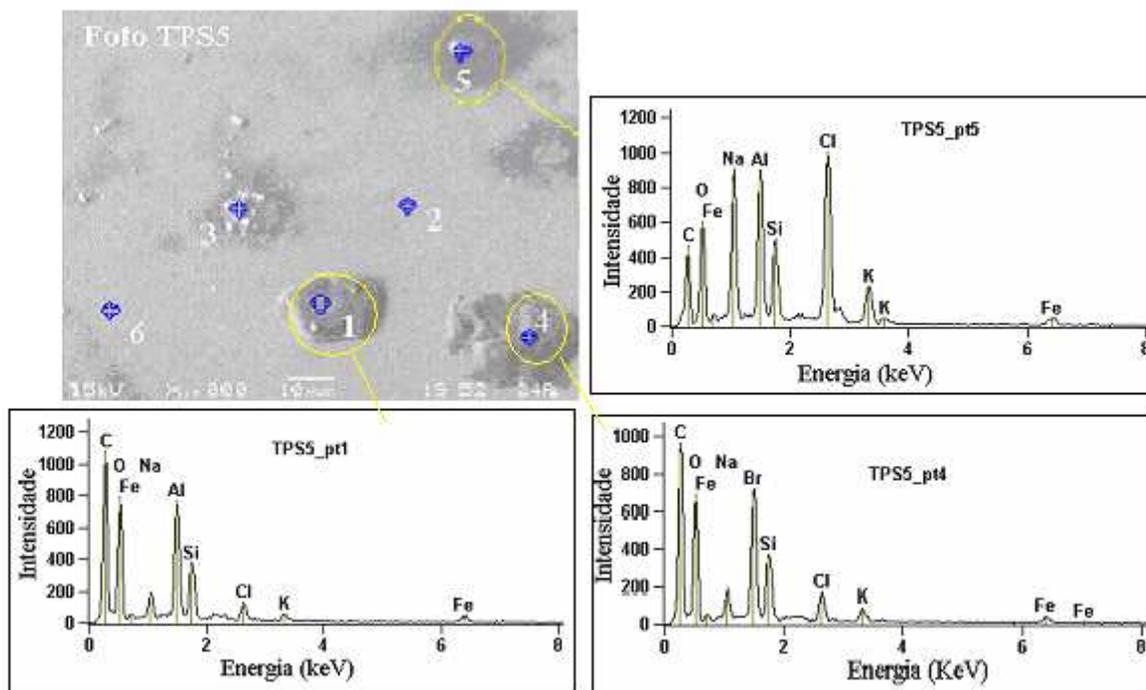


Figura 4.33 – Imagem de MEV de inclusões de NaCl e carbono na turmalina TPS5 com seus respectivos espectros de EDS.

As tabelas IV.12 e IV.13 exibem os resultados da quantificação química das inclusões de NaCl, encontradas na amostra TPS5, obtidos por EDS, além da média e desvio padrão das composições. Note que os dados foram separados em duas tabelas porque o ponto TPS5(6)-Pt2 apresenta dados de uma inclusão praticamente pura em NaCl, enquanto que os demais pontos apresentam também grande quantidade de carbono e maior quantidade de oxigênio.

Tabela IV.12 – Percentual em massa dos elementos presentes nas inclusões de NaCl encontradas na turmalina TPS5. Dados obtidos por EDS.

PONTO	C	O	Mn	Na	Al	Si	Cl	K	Fe	F	Ca	Nb
TPS5(6)-Pt2	-	17,91	-	24,27	5,80	4,75	37,68	4,88	4,71	-	-	-

Tabela IV.13 – Percentual em massa dos elementos presentes nas inclusões de NaCl encontradas na turmalina TPS5. Dados obtidos por EDS.

PONTO	C	O	Mn	Na	Al	Si	Cl	K	Fe	F	Ca	Nb
TPS5-Pt5	46,37	24,31	-	7,50	4,70	2,63	9,84	2,67	1,98	-	-	-
TPS5(1)-Pt3	36,48	36,77	-	5,04	7,22	4,90	5,12	1,29	3,18	-	-	-
TPS5(2)-Pt1	23,30	43,07	-	4,75	9,78	6,66	6,12	2,08	4,24	-	-	-
<b>Média</b>	<b>35,38</b>	<b>34,72</b>		<b>5,76</b>	<b>7,23</b>	<b>4,73</b>	<b>7,03</b>	<b>2,01</b>	<b>3,13</b>			
<b>Desvio</b>	<b>11,57</b>	<b>9,55</b>		<b>1,51</b>	<b>2,54</b>	<b>2,02</b>	<b>2,49</b>	<b>0,69</b>	<b>1,13</b>			

A amostra TPS5 apresenta ainda algumas inclusões ricas em Fe, Mn e Nb, como as exibidas na figura 4.34.

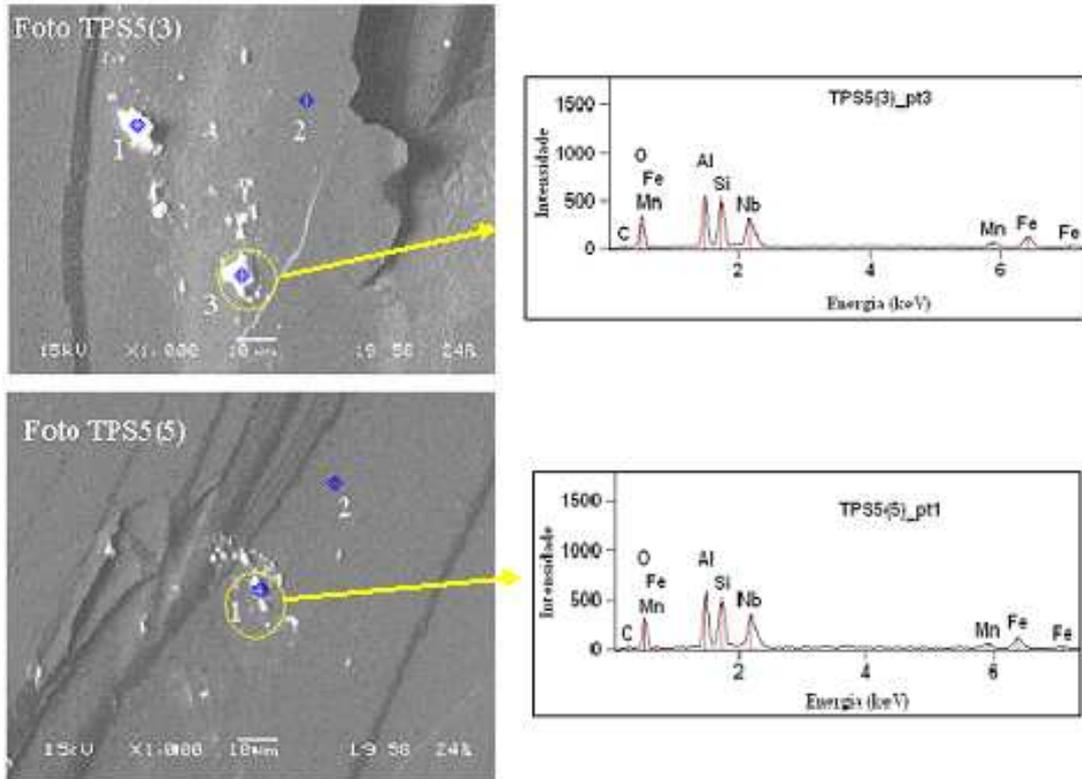


Figura 4.34 – Imagem de MEV [TPS5(3) e TPS5(5)] da turmalina TPS5, exibindo microinclusões ricas em Fe, Mn e Nb com suas respectivas análises por EDS.

A tabela IV.14 exibe os dados de EDS obtidos para as microinclusões ricas em Fe, Mn e Nb da turmalina TPS5.

Tabela IV.14 – Percentual em massa dos elementos presentes nas inclusões ricas em Fe, Mn e Nb encontradas na turmalina TPS5. Dados obtidos por EDS

PONTO	C	O	Mn	Na	Al	Si	Cl	K	Fe	F	Ca	Nb
TPS5(3)-Pt3	10,34	31,47	5,51	-	9,68	9,87	-	-	17,26	-	-	15,87
TPS5(5)-Pt1	23,17	45,29	2,27	-	8,88	8,89	-	-	7,16	-	-	4,36

### TURMALINA TA6

Com as medidas de MEV/EDS verificou-se que a turmalina TA6 é composta principalmente pelos elementos O, Al, Si, e Na, o que também está de acordo com os resultados obtidos por EDX. A quantificação química dessa amostra foi feita em 25 pontos diferentes tomados ao acaso, usando o microanalisador de raios X acoplado ao MEV. Esse resultado é exibido na tabela IV.15.

Tabela IV.15 – Percentuais em massa dos elementos constituintes da turmalina TA6. Dados obtidos por EDS.

PONTOS	C	O	F	Na	Al	Si	Cl	K	Fe	Cr
TA6-pt2	6,84	55,27	0,67	1,79	20,62	14,81	-	-	-	-
TA6(1)-pt1	6,32	58,23	-	1,75	19,58	14,12	-	-	-	-
TA6(2)-pt1	6,77	56,45	-	1,67	20,09	14,37	-	-	0,65	-
TA6(7)-pt5	6,39	56,20	-	1,66	20,82	14,92	-	-	-	-
TA6(7)-pt6	7,17	55,67	-	1,58	20,71	14,87	-	-	-	-
TA6(8)-pt3	6,95	58,23	1,28	1,55	18,57	13,42	-	-	-	-
TA6(8)-pt4	7,88	56,15	-	1,62	19,93	14,43	-	-	-	-
TA6(9)-pt2	5,25	57,99	-	1,66	20,18	14,92	-	-	-	-
TA6(10)-pt3	7,29	59,50	-	1,56	18,22	13,43	-	-	-	-
TA6(11)-pt5	7,27	56,75	-	1,63	20,01	14,34	-	-	-	-
TA6(13)-pt4	8,83	55,93	-	1,71	19,35	14,17	-	-	-	-
TA6(14)-pt5	8,71	56,21	-	1,62	19,38	14,09	-	-	-	-
TA6(14)-pt6	7,17	56,04	-	1,62	20,28	14,90	-	-	-	-
TA6(15)-pt4	8,05	56,24	-	1,62	19,69	14,40	-	-	-	-
TA6(15)-pt5	7,96	56,15	-	1,66	20,03	14,19	-	-	-	-
TA6(16)-pt3	6,60	58,72	-	1,65	19,21	13,83	-	-	-	-
TA6(17)-pt3	3,63	56,82	2,32	1,39	20,37	15,47	-	-	-	-
TA6(17)-pt4	5,05	56,51	1,73	1,79	19,67	15,24	-	-	-	-
TA6(18)-pt3	8,56	56,25	-	1,90	19,06	14,22	-	-	-	-
TA6(19)-pt1	8,24	56,47	-	1,91	19,41	13,97	-	-	-	-
TA6(6)-pt1	9,62	54,25	-	1,76	19,90	14,47	-	-	-	-
TA6(6)-pt2	7,04	56,46	-	1,82	19,81	14,42	-	-	0,46	-
TA6(6)-pt3	10,98	53,85	-	1,58	19,64	13,96	-	-	-	-
TA6(6)-pt4	6,92	56,59	1,36	1,58	19,50	14,05	-	-	-	-
TA6(10)-pt4	9,05	55,03	-	1,45	18,73	13,83	-	0,34	1,57	0,34
<b>Média</b>	<b>7,38</b>	<b>56,48</b>		<b>1,66</b>	<b>19,71</b>	<b>14,35</b>				
<b>Desvio</b>	<b>1,53</b>	<b>1,29</b>		<b>0,12</b>	<b>0,65</b>	<b>0,51</b>				

Essa amostra também apresentou inclusões bem definidas de Cr e Fe, que aparecem com uma coloração branca nas fotos de MEV, e cujas quantificações químicas estão expostas na tabela IV.16. Os dados foram obtidos para 15 microinclusões diferentes, tomadas ao acaso.

Tabela IV.16 – Percentual em massa dos elementos constituintes das microinclusões ricas em Fe e Cr presentes na turmalina TA6. Dados obtidos por EDS.

PONTOS	C	O	F	Na	Al	Si	Cl	K	Cr	Fe	S
TA6(2)-pt3	8,38	22,26	-	0,96	9,26	6,26	-	-	6,35	46,53	-
TA6(3)-pt1	7,90	27,80	-	0,82	11,15	7,92	-	-	4,19	40,21	-
TA6(4)-pt1	9,54	22,88	-	0,81	9,50	6,11	-	-	4,38	46,78	-
TA6(5)-pt1	9,92	23,80	-	0,82	9,45	6,35	-	-	5,30	44,36	-
TA6(5)-pt2	8,65	22,35	-	0,94	9,38	6,24	-	-	6,15	46,30	-
TA6(7)-pt1	7,77	22,38	-	1,01	9,60	6,39	-	-	4,71	48,15	-
TA6(7)-pt2	8,63	21,33	-	0,89	9,35	5,94	-	-	5,32	48,54	-
TA6(7)-pt3	7,35	25,75	-	1,03	10,89	7,07	-	-	4,18	43,73	-
TA6(7)-pt4	9,76	22,73	-	0,96	9,21	6,06	-	-	5,55	45,72	-
TA6(8)-pt1	8,99	23,56	-	0,91	10,03	6,70	-	-	4,54	45,28	-
TA6(8)-pt2	9,74	20,57	-	0,85	8,92	5,74	-	-	5,51	48,67	-
TA6(10)-pt2	8,37	20,53	-	1,02	9,51	6,30	-	-	5,49	48,78	-
TA6(15)-pt1	11,26	19,02	-	0,70	8,08	6,20	-	-	5,46	49,27	-
TA6(15)-pt3	10,99	21,68	-	0,81	8,32	5,65	-	-	5,89	46,65	-
TA6(16)-pt2	12,48	20,44	-	0,97	8,10	5,25	-	-	5,87	46,88	-
<b>Média</b>	<b>9,31</b>	<b>22,47</b>		<b>0,90</b>	<b>9,38</b>	<b>6,28</b>			<b>5,26</b>	<b>46,39</b>	
<b>Desvio</b>	<b>1,42</b>	<b>2,20</b>		<b>0,10</b>	<b>0,87</b>	<b>0,62</b>			<b>0,70</b>	<b>2,37</b>	

Algumas microinclusões de Fe e Cr apresentaram maiores conteúdos de Cr (de 10 a 20 % em massa) e menores conteúdos de Fe (de até 30 % em massa) que os apresentados na tabela acima, mas foram desconsiderados para o cálculo da média e desvio padrão, devido à sua pequena amostragem (2 pontos).

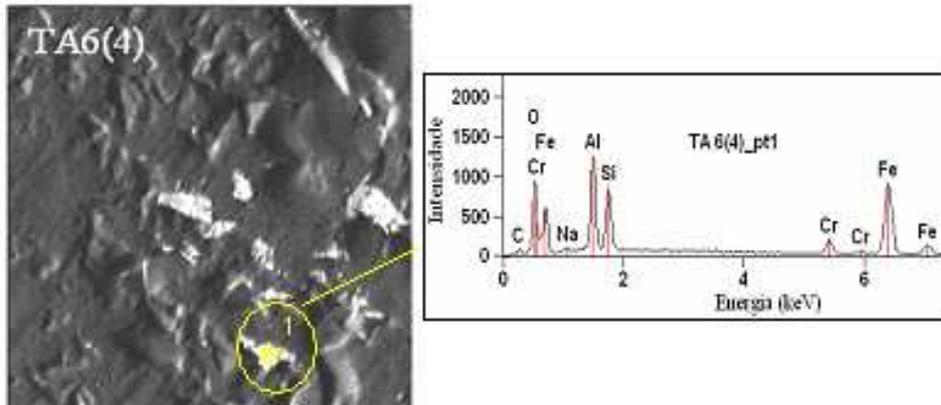


Figura 4.35 – Imagem de um conjunto de inclusões ricas em Fe e Cr presente na turmalina TA6, com sua respectiva análise por EDS (aumento de 1300x).

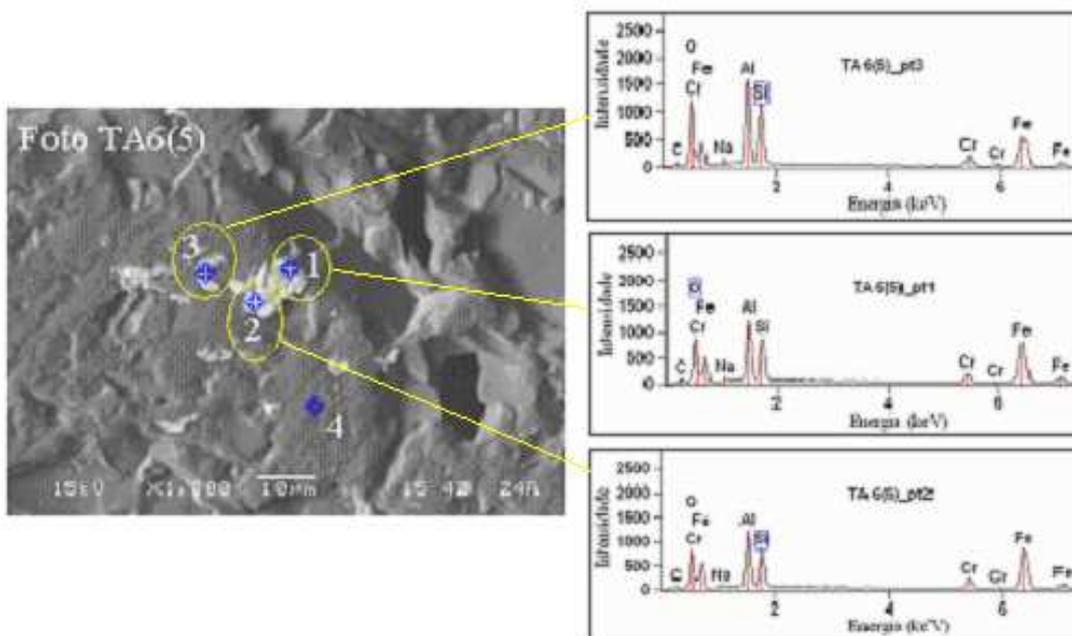


Figura 4.36 – Imagem de um conjunto de inclusões ricas em Fe e Cr presente na turmalina TA6, com sua respectiva análise por EDS (aumento de 1300x).

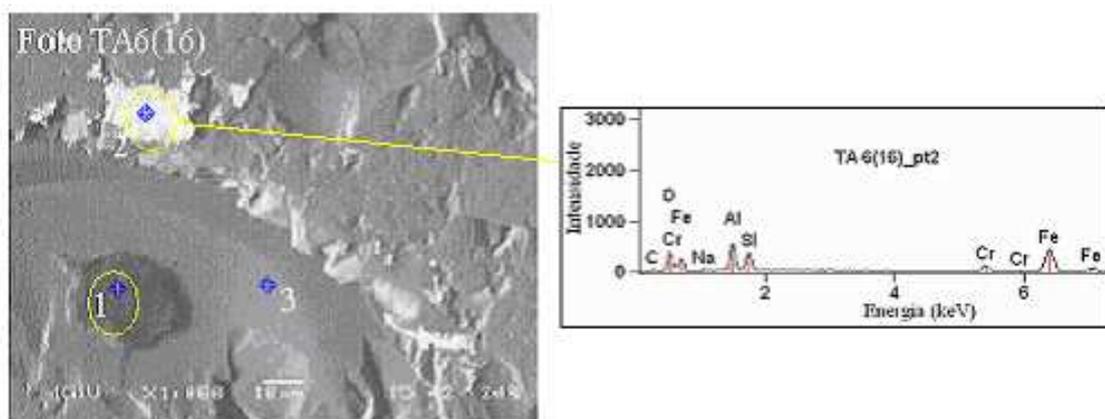


Figura 4.37 – Imagem de uma inclusão rica em Fe e Cr presente na turmalina TA6, com sua respectiva análise por EDS (aumento de 1300x).

Também, foram localizadas nessa amostra inclusões de KCl, que podem ser vistas no ponto 1 da figura 4.38, nos pontos 1 e 2 da figura 4.39 e nos pontos 2 e 3 da figura 4.40. Um detalhe bastante importante é que no ponto 1 da figura 4.38 é possível perceber o habitus, morfologia (cúbica) da microinclusão de KCl. A tabela IV.17 exhibe a quantificação química dos elementos encontrados nesse tipo de inclusão. Note que o sódio não está ausente dessas inclusões, e que sua quantidade pode até exceder a do K em alguns casos.

Tabela IV.17 – Percentual em massa dos elementos constituintes das microinclusões de KCl presentes na turmalina TA6. Dados obtidos por EDS.

PONTOS	C	O	Na	Al	Si	Cl	K	Cr	Fe	S
TA6(10)-pt1	-	37,60	0,80	8,75	6,27	23,68	22,90	-	-	-
TA6(12)-pt3	20,75	39,24	3,28	11,49	8,21	9,33	7,70	-	-	-
TA6(14)-pt3	25,37	33,35	3,15	6,59	4,41	14,61	12,53	-	-	-
TA6(18)-pt1	38,54	32,58	3,22	4,39	2,79	9,52	8,96	-	-	-
TA6(18)-pt2	27,04	33,51	2,27	6,37	4,36	13,37	13,08	-	-	-
TA6(19)-pt2	26,93	30,47	5,19	5,95	3,54	17,47	10,45	-	-	-
TA6(19)-pt3	30,68	29,44	8,36	5,20	3,16	15,84	7,27	0,06	-	-
<b>Média</b>	<b>28,22</b>	<b>33,74</b>	<b>3,75</b>	<b>6,96</b>	<b>4,68</b>	<b>14,83</b>	<b>11,84</b>			
<b>Desvio</b>	<b>5,99</b>	<b>3,56</b>	<b>2,42</b>	<b>2,41</b>	<b>1,93</b>	<b>4,95</b>	<b>5,36</b>			

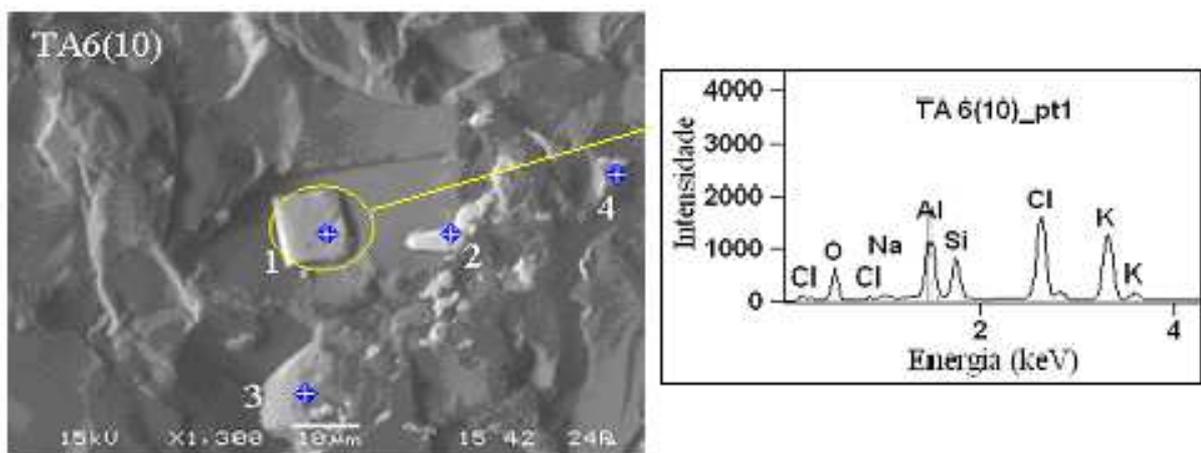


Figura 4.38 – Imagem de MEV de uma inclusão de KCl na turmalina TA6, e seu respectivo espectro de EDS.

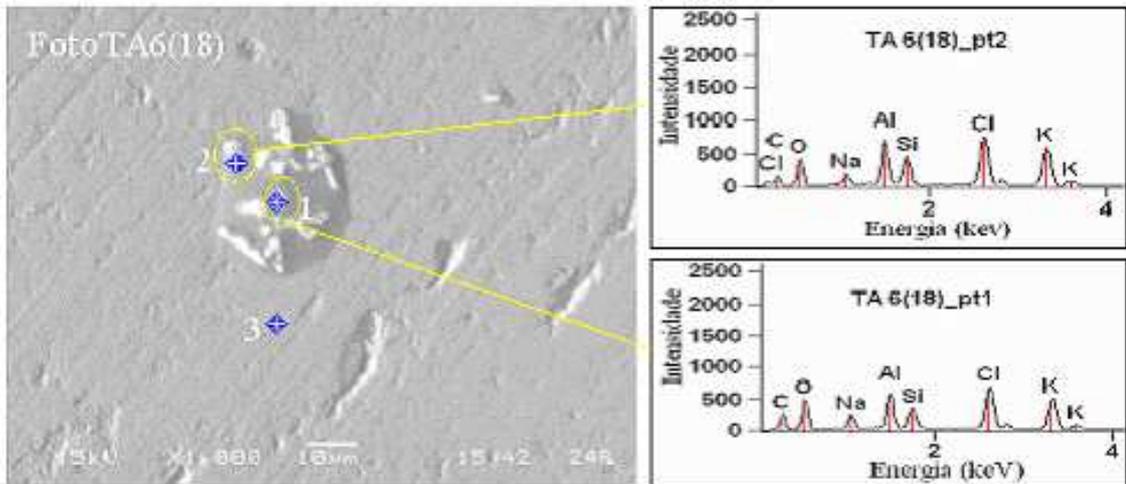


Figura 4.39 – Imagem de MEV de inclusões de KCl na turmalina TA6, e seus respectivos espectros de EDS.

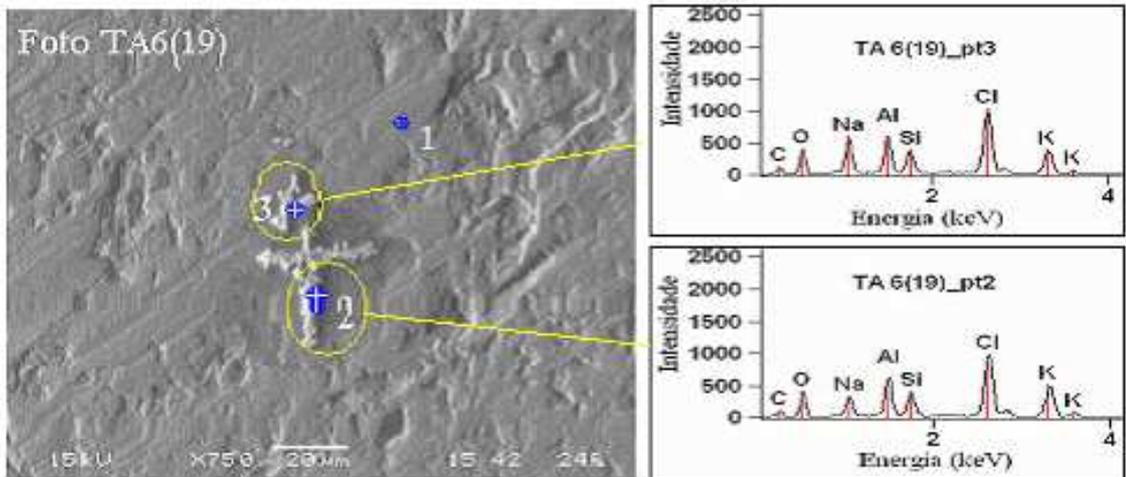


Figura 4.40 – Imagem de MEV de inclusões de NaCl e KCl na turmalina TA6, e seus respectivos espectros de EDS.

A amostra TA6 também apresentou uma microinclusão de NaCl. A quantificação química dessa microinclusão é mostrada na tabela IV.18.

Tabela IV.18 – Percentual em massa dos elementos constituintes das microinclusões de NaCl presentes na turmalina TA6. Dados obtidos por EDS.

PONTOS	C	O	Na	Al	Si	Cl	K	Cr	Fe	S
TA6(14)-pt3	53,24	33,14	33,14	1,35	5,84	14,61	12,53	-	-	0,34

Nessa amostra foram também encontradas inclusões com alto conteúdo de carbono, que aparecem com coloração escura nas fotos TA6(14) - ponto 2, TA6(16) - ponto 1 e TA6(17) - pontos 1 e 2. O resultado é exibido na tabela IV.19.

Tabela IV.19 – Percentual em massa dos elementos encontrados nas microinclusões de carbono presentes na turmalina TA6. Dados obtidos por EDS.

PONTOS	C	O	Na	Al	Si	Cl	K	Cr	Fe	S
TA6(14)-pt2	56,31	28,87	0,61	7,80	5,53	0,39	0,23	-	-	0,26
TA6(16)-pt1	60,68	27,22	0,50	6,40	4,50	0,47	-	-	-	0,23
TA6(17)-pt1	60,91	27,48	0,66	6,23	4,47	0,26	-	-	-	-
TA6(17)-pt2	56,81	30,13	1,37	6,04	4,30	0,87	0,49	-	-	-
<b>Média</b>	<b>58,68</b>	<b>28,43</b>	<b>0,79</b>	<b>6,62</b>	<b>4,70</b>	<b>0,50</b>				
<b>Desvio</b>	<b>2,46</b>	<b>1,35</b>	<b>0,40</b>	<b>0,80</b>	<b>0,56</b>	<b>0,26</b>				

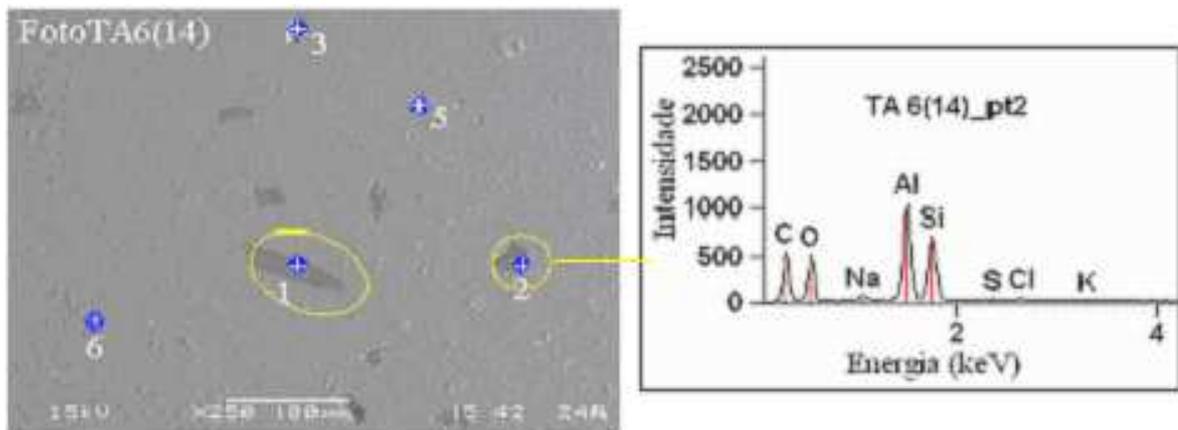


Figura 4.41 – Imagem de MEV de uma inclusão de carbono na turmalina TA6, e seu respectivo espectro de EDS.

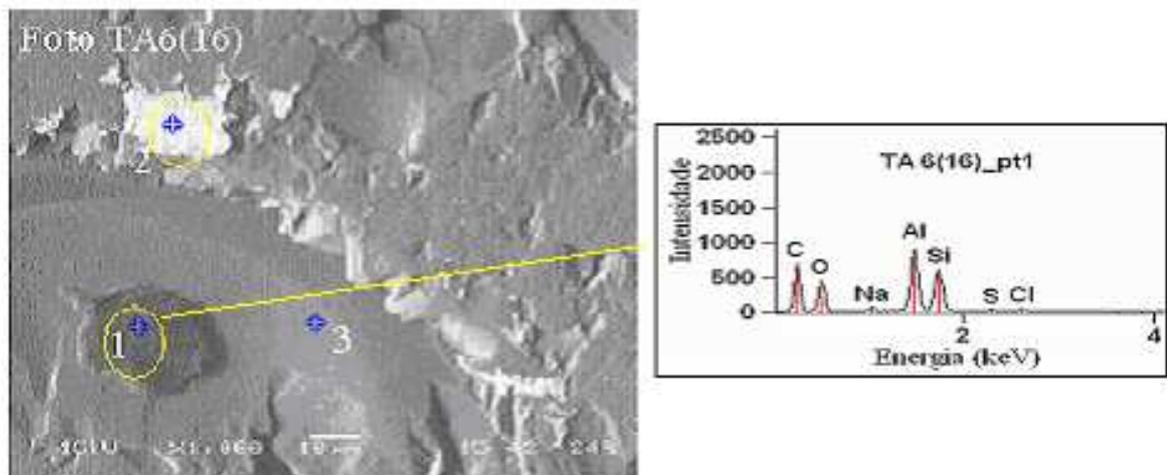


Figura 4.42 – Imagem de MEV de uma inclusão de carbono na turmalina TA6, e seu respectivo espectro de EDS.

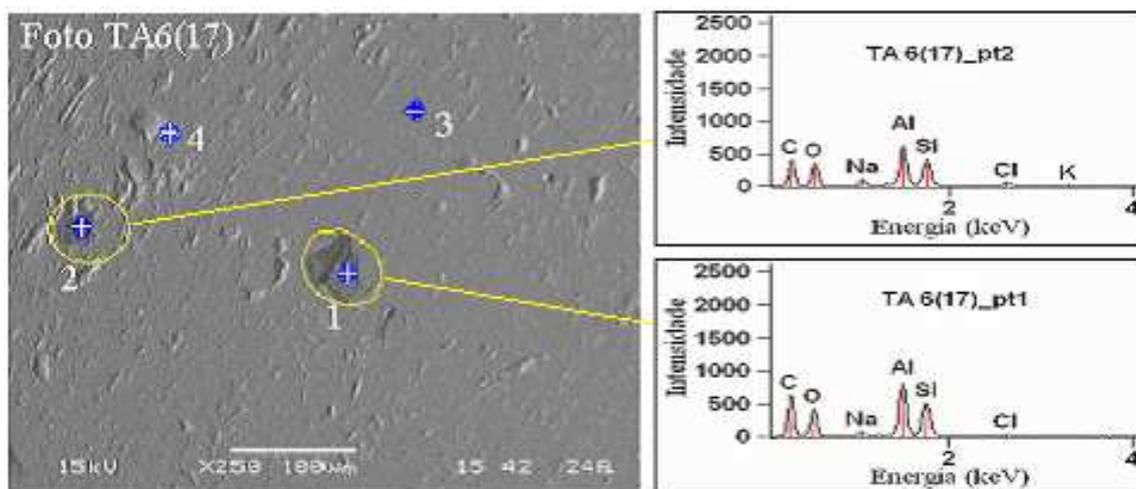


Figura 4.43 – Imagem de MEV de uma inclusão de carbono na turmalina TA6, e seu respectivo espectro de EDS.

Este trabalho foi de grande contribuição ao projeto de pesquisa em desenvolvimento, não somente pela grande quantidade de informações obtidas (foram analisados aqui somente os dados obtidos para as amostras de turmalina, mas há também dados referentes a outras variedades de minerais), mas também pela qualidade e o ineditismo de alguns resultados. Fica, todavia, a necessidade de prosseguimento do mesmo, principalmente com relação às análises dos difratogramas pelo Método de Rietveld <sup>[67,54,55]</sup>, com o intuito de melhor interpretar as mudanças estruturais decorrentes dos tratamentos térmicos, e auxiliar na identificação e caracterização (ou mesmo eliminação da hipótese) do possível sítio cristalográfico no qual se encontra o íon Ti na turmalina TA6.

# Capítulo V

## 5. Conclusões

Os dados de difração de raios X possibilitaram a confirmação de que os minerais estudados eram realmente turmalinas. Com o auxílio das análises químicas por EDX, foi possível determinar que a turmalina T4 é dravita com razoável concentração de ferro (9 %), a TPS5 uma schorlita com baixo conteúdo de magnésio (4 %) e a TA6 elbaíta (rubelita).

Ainda com relação às análises por EDX, os óxidos que aparecem em concentrações maiores que 5% são SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na turmalina T4; SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>O na TPS5; e apenas SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na TA6. Os demais óxidos aparecem nessas turmalinas em concentrações menores. Nota-se também a ausência de Sr na turmalina TPS5, e de Sr e Ti na turmalina TA6.

O silício e o alumínio são os elementos presentes em maior quantidade nas turmalinas. As turmalinas T4 e TPS5 apresentam praticamente a mesma quantidade de Si e Al, mas diferentes quantidades de outros elementos químicos, como Fe, Mg e Na. A turmalina TA6 não apresenta um terceiro elemento químico (mensurável por EDX) presente em grande quantidade, tendo concentração de Si e Al maiores que as demais turmalinas analisadas (44 e 54%, respectivamente). Uma possibilidade que explicaria este resultado seria uma grande concentração de lítio (Li) na turmalina TA6, um elemento que não pode ser quantificado por EDX. Todas as turmalinas possuem ainda cerca de 10 w.t% de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e em torno de 3% de H<sub>2</sub>O.

Os dados de XRD sugerem justamente isso, pois esta turmalina foi identificada como sendo rica em lítio e alumínio (liddicoatita - ficha #30-0748, ou elbaíta - ficha #49-1833) e com ausência (ou pequena quantidade) de ferro. Este dado estaria de acordo com as menores distâncias interplanares obtidas para essa turmalina com relação às demais e também com a grande quantidade de Al detectada por EDX, pois com a ausência de Fe e outros metais (Ti, Mn, Cr) o Al deve também estar presente em grande quantidade no sítio Y da turmalina TA6, assim como o Li. Como o Al possui menor raio atômico que os demais elementos que ocupam o sítio Y, sua presença neste sítio gera uma pequena diminuição no parâmetro de rede do material.

Os dados obtidos por XANES mostram que os arranjos atômicos ao redor dos átomos de Fe e Mn são similares para todas as turmalinas analisadas. A comparação dos espectros obtidos com dados da literatura, bem como com cálculos *ab-initio* realizados durante este

trabalho apontam que os mesmos são referentes à ocupação do sítio Y por esses íons, como esperado da literatura.

Foram encontrados indícios da presença de aglomerados metálicos de Fe e Mn em todas as turmalinas analisadas, através de uma pequena borda de absorção em 7112 eV para o Fe e 6539 eV para o Mn. Para todas as turmalinas estudadas a quantidade de ferro presente nas amostras na forma de aglomerados/microinclusões corresponde a cerca de 5 % do total de ferro da amostra, independentemente de sua concentração na mesma.

Se os átomos de Fe e Mn apresentam espectro de absorção de raios X idênticos para todas as turmalinas analisadas, o mesmo não aconteceu com o Ti presente nas amostras. Enquanto as amostras T4 (dravita) e TPS5 (schorlita) apresentaram espectros condizentes com a presença de titânio no sítio Y da turmalina (para medidas realizadas em temperatura ambiente), segundo as simulações do espectro de XANES realizadas, a amostra TA6 apresentou um espectro na borda do Ti idêntico ao do  $TiO_2$ -rutilo.

Neste caso, há duas opções. Podemos pensar que todo o Ti presente na amostra TA6 (note que não foi detectado titânio nas análises de EDX, mostrando que a concentração desses íons é muito pequena) está presente na forma de microinclusões de  $TiO_2$ -rutilo; ou que existe um outro sítio na turmalina capaz de receber íons Ti. Apesar de terem sido realizadas um grande número de simulações de XANES, utilizando vários modelos estruturais diferentes, não foi possível determinar se a segunda hipótese é também válida.

Também foram feitos experimentos de XANES em função da temperatura com amostras tratadas, na tentativa de se identificar possíveis variações estruturais e/ou migração dos íons de um sítio a outro em função da temperatura. De acordo com os espectros experimentais obtidos, não houve variação estrutural significativa para tratamentos térmicos com temperaturas de até 400°C. Todavia, após o tratamento realizado com temperatura de 800°C, houve uma clara variação do espectro da turmalina TPS5 nas bordas do Fe, Mn e Ti, o que evidencia mudanças na estrutura atômica da amostra após o tratamento. Particularmente, na borda K do Ti ocorre uma variação estrutural muito importante, que foi de uma estrutura atômica local consistente com o sítio Y da turmalina (sem tratamento térmico) para uma estrutura mais próxima à do  $TiO_2$ -rutilo (após tratamento a 800°C), o que pode ser comprovado pelo aparecimento dos picos em 4993 eV e 5020 eV no espectro da figura 4.15, típicos do  $TiO_2$ -rutilo e que podem ser observados no espectro do padrão exibido na figura 4.10.

Essas variações estruturais, todavia, não estão muito claras nos difratogramas obtidos. Apenas pequenas diferenças são observadas nos difratogramas coletados antes e depois do tratamento térmico da amostra TPS5 (figura 4.3). Todavia, uma análise detalhada dos difratogramas utilizando-se o Método de Rietveld se faz necessária, e fica como sugestão para o prosseguimento deste trabalho.

Os dados de microscopia eletrônica de varredura permitiram detectar vários tipos de inclusões presentes nas amostras, bem como quantificar sua composição química aproximada (por microanálise de raios X, EDS).

Para a amostra T4 foram identificadas microinclusões de Fe e Cr (com razão em massa de 10:1 entre Fe e Cr) e também de KCl (com razão em massa de 1:1 entre K e Cl).

Na amostra TPS5 foram identificados quatro tipos de microinclusões diferentes: (i) de carbono (aproximadamente 40 % em massa de C e 30 % de O), (ii) NaCl, (iii) KCl, e (iv) Fe, Mn e Nb. O pequeno número de inclusões de cada tipo encontradas, e a dispersão dos dados de EDS, impossibilitam qualquer tipo de análise estatística mais delicada neste caso.

A amostra TA6, por sua vez, apresentou microinclusões ricas em Fe e Cr (razão entre Fe e Cr de aproximadamente 10:1 em massa), carbono (cerca de 60 % em massa de C e 30 % de O) e KCl com pequena quantidade de Na (com conteúdos de  $[K+Na]/[Cl]$  de aproximadamente 1:1 em massa). Foi encontrada uma pequena quantidade de microinclusões com grande quantidade de Na, também contendo quantidades menores de K e Cl.

Aqui, se faz necessário a análise de uma maior quantidade de amostras de cada localidade, tendo como objetivo a obtenção de dados de análises químicas com melhor conteúdo estatístico. Todavia, a ausência de microinclusões de carbono e Halita (NaCl) na turmalina T4, e a ausência de microinclusões de Fe e Cr e presença de microinclusões de Fe, Mn e Nb na turmalina TPS5 são dados que podem auxiliar na implementação de MEV como técnica de auxílio no processo de certificação de origem de turmalinas.

## Referências bibliográficas

- [1] Svisero, D.P. & Franco, R.R.; *A Província Gemológica Brasileira*. In: Schobbenhaus, C., Queiroz, E.T. & Coelho, C.E.S. (Eds). *Principais depósitos minerais do Brasil 4 – Gemas e Rochas Ornamentais (parte A)*. Brasília DNPM, London. **Butterworth & Co (Publishers) Ltd**, 4 ed. p. 9-16 (1983).
- [2] DNPM; *Anuário Mineral Brasileiro* **27**, 40-45 (1998).
- [3] Wikipedia, a inciclopédia livre. Acesso em 01/1/2008. Disponível em: [http://pt.wikipedia.org/wiki/Gema\\_\(mineralogia\)](http://pt.wikipedia.org/wiki/Gema_(mineralogia)).
- [4] Jolliff, B.L., Papike, J.J. & Shearer, C.K.; *Tourmaline as a Record of Pegmatite Evolution: Bob Ingersoll Pegmatite*, Black Hills, South Dakota. **The American Mineralogist** **71**, 472-500 (1986).
- [5] Viator, D.B.; *Detrital tourmaline as an indicator of provenance: a chemical and sidimentological study of modern sands from the Black Hills, South Dakota*. Dissertação de Mestrado. **Agricultural and Mechanical College / Louisiana State University** (2003).
- [6] Viana, R.R.; Pegmatitos do baixo Jequitinhonha, nordeste de Minas Gerais: classificação geoquímica, caracterização e gênese. **Instituto de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto**. Dissertação de mestrado (1997).
- [7] Landes, K.K.; Origin end Classification of Pegmatites. **Amer. Mineral.** **18**, 33-56, 95-103 (1933).
- [8] *Relatório sobre o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)*. **Resumo da 4ª Reunião do Comitê Científico no LNLS**. Campinas, p.2-28 (2005).
- [9] Neuenschwander, R.T., Rodrigues, F., Sotero, A.P., Oliveira, J.J., & Azevedo, G. de M.; *Projeto e Comissionamento da nova linha de espectroscopia de absorção de raios X do LNLS*. (2007).
- [10] Krambrock, K., Pinheiro, M.V.B. et al.; *Investigation of radiation-induced yellow Collor in tourmaline by magnetic rressonance*. **Nucl. Instrum. Meth. B** **191**, 241-245 (2002).
- [11] Hawthorne, F.C. & Henry, D.J.; *Classification of the Minerals of the Tourmaline Group*. **European Journal of Mineralogy** **11**, 201-215 (1999).
- [12] Lameiras, F.S. et al.; *Piroeletricidade e Emissão de Infravermelho Distante da Turmalina*; **Rev. Escola de Minas** **58(2)**, 35-40 (2005).
- [13] Hawthorne, F.C.; *Bond-valence constraints on the chemical composition of tourmaline*. **The Canadian Mineralogist** **40**, 789-797 (2002).
- [14] Ruiz-López, M.F. & Muñoz-Páez, A., **J. Phys. Condens. Mat.** **3**, 81-89 (1991).

- [15] Rodella, C.B.; *Preparação e Caracterização de Catalisadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Suportados em TiO<sub>2</sub>*. Instituto de Química/USP. Tese de doutorado (2001).
- [16] Bosi, F., Andreozzi, G.B. et al.; *Crystal chemistry of the elbaite-schorl series*. **American Mineralogist** **90**, 1784-1792 (2005).
- [17] Jagannadha Reddy, B., Frost, R.L. et al.; *Spectroscopic characterization of Mn-rich tourmalines*. **Vibrational Spectroscopy** **44**, 42-49 (2007).
- [18] Castañeda, C., Eeckhout, S.G. et al.; *Effect of heat treatment on tourmaline from Brazil*. **Phys. Chem. Minerals** **33**, 207-216 (2006).
- [19] Hawthorne, F.C. et al.; *Reassignment of cation site occupancies in tourmaline: Al-Mg disorder in the crystal structure of dravite*. **American Mineralogist** **78**, 265-270 (1993).
- [20] Ertl, A., Hughes, J.M. et al.; *Polyhedron distortions in tourmaline*. **The Canadian Mineralogist** **40**, 153-162 (2002).
- [21] Shtukenberg, A., Rozhdestvenskaya, I. et al.; *Symmetry and crystal structure of biaxial elbaite-liddicoatite tourmaline from the Transbaikalia region, Russia*. **American Mineralogist** **92**(4), 675-686 (2007).
- [22] Oliveira, E.F. de, Castañeda, C. et al.; *Infrared and Mössbauer study of Brazilian tourmalines from different geological environments*. **American Mineralogist** **87**, 1154-1163 (2002).
- [23] Cempirek, J., Novak, M. et al.; *Fe-bearing olenite with tetrahedrally coordinated Al from an abyssal pegmatite at Kutna Hora, Czech Republic: structure, crystal chemistry, optical and XANES spectra*. **The Canadian Mineralogist** **44**, 23-30 (2006).
- [24] Manceau, A. & Combes, J.M.; *Structure of Mn and Fe oxides and oxyhydroxides: a topological approach by EXAFS*. **Phys. Chem. Minerals** **15**, 283-295 (1988).
- [25] Viana, R.R., Evangelista, H.J. & Stern, W.B.; *Chemical zoning of muscovite megacrystal from the Brazilian Pegmatite Province*. **An. Acad. Bras. Ciênc.** **79**(3), p.35-37 (2007).
- [26] Schwarz, D.; *Esmeraldas - Inclusões em Gemas*; Ouro Preto. Imprensa Universitária. p.43-49 (1987).
- [27] Nassau, K.; *The Physics and Chemistry of Color. The Fifteen Causes of Color*. New York; John Wiley & Sons. p.45-54 (1983).
- [28] Duarte, L., Pulz, G.M., Acauan, R.B., Brum, T.M. & Juchem, P.L.; *Inclusões Sólidas e Fluidas da Esmeralda de Campos Verdes, Estado de Goiás, Brasil Central: Dados de Microscopia Eletrônica de Varredura e de luz Transmitida*. **Rev. Pesquisas em Geociências** **30**(2), 3-15 (2003).

- [29] Laurs, B.M. & Dillers, J.H.; *Emerald Mineralization and Metassomatism of Amphibolite, Khaltaro Granitic Pegmatite Hydrothermal Vein System, Haramash Mountains, Northern Pakistan*. **The Canadian Mineralogist** **34**, 1253-1286 (1996).
- [30] Duarte, L. da C.; *Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros*. **Instituto de Geociências-UFRGS**, Porto Alegre (RS). Dissertação de mestrado (2003).
- [31] Ferreira, A.C.M et al.; *Evolução Composicional das Turmalinas do Pegmatito Capoeira 2, Província Pegmatítica da Borborema (NE) do Brasil*. **Estudos geológicos** **14**, 31-43 (2004).
- [32] Selway, J.B., Cerny, P., Hawthorne, F.C. & Novak, M.; *The Tanco Pegmatite at Bernic Lake, Manitoba. XIV. Internal tourmaline*. **The Canadian Mineralogist** **38**, 877-891 (2000).
- [33] Cullity, B.D.; *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, USA (1978).
- [34] Zachariasen, W.H.; *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*. Dover publications, New York (1967).
- [35] Ribas, R.V. & Rizzutto, M.A.; *Difração de Raios X e Elétrons*. Laboratório de Estrutura da Matéria II; **Instituto de Física – FNC 314 (IF-USP)**, São Paulo (1996). Disponível em [http://socrates.if.usp.br/~lkono/grad/fnc314/raios\\_X\\_2.pdf](http://socrates.if.usp.br/~lkono/grad/fnc314/raios_X_2.pdf)
- [36] Albers, A.P.F., Boschi, A.O., Baldo, J.B., Melchiades, F.G. & Machado, R.; *Um método simples de caracterização de argilo-minerais por difração de raios X*. **Cerâmica** **48**, n 305, p.34-37 (2002).
- [37] Espírito Santo, P.M., Mariano, L., Lascio, E.R., Pinto, J.M., Caraça, R.S. & Cabral, R.; *Caracterização da Ametista por Difração de Raio X*. **Instituto de Física da USP**. Painel (2005). Disponível em [www.if.usp.br/anaisgrad/posters\\_2005/painel09.pdf](http://www.if.usp.br/anaisgrad/posters_2005/painel09.pdf)
- [38] Klug, H.P. & Alexander, L.E.; *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. **John Wiley**, New York, p.540-552 (1974).
- [39] Silva, R. da.; *Estudo e implementação de um sistema de detecção de raios X com aplicações em cristalografia*. **Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas**; Tese de Doutorado (2006).
- [40] Jenkins, R. et al.; *Quantitative X-ray Spectrometry*. Marcel Dekker. Nova Iorque, p.48-58 (1981).
- [41] Jenkins, R.; *X-Ray Fluorescence Spectrometry*. Wiley-Interscience (1999).
- [42] Tertian, R. & Claisse, F.; *Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis*. Heyden. Londres, 38-45 (1982).

- [43] Simabuco, S.M. & Filho, V.F.N.; *Quantitative analysis by energy dispersive X-ray fluorescence by transmission method applied geological samples*. **Rev. Scientia Agrícola - Piracicaba** **51(2)**, 197-206 (1994).
- [44] Zucchi, O.L.A.D.; *Caracterização qualitativa e quantitativa de elementos, pela técnica de fluorescência de raios X, em suplementos minerais para animais*. **IPEN/CNEN – USP**. Tese de doutorado (1994).
- [45] Lopes, F. & Appoloni, C.R.; *Caracterização química do material particulado suspenso na atmosfera de Londrina empregando a fluorescência de raios X dispersiva em energia (EDXRF)*. **Instituto de Física/CCE/Universidade Estadual de Londrina-PR** (2004). Disponível em [http:// www.fisica.uel.br/GFNA](http://www.fisica.uel.br/GFNA)
- [46] Nascimento Filho, V.F., Silva, R.M.C & Appoloni, C.R.; *Fluorescência de raios X por dispersão de energia*. Londrina, PR. Publicação Técnica PT-01/04. Departamento de Física/Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Londrina (2004).
- [47] Nascimento Filho, V.F. & Parreira, S.P.; *Fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) com excitação por tubo de raios X e luz síncrotron*. IX Reunião Anual de Usuários. LNLS. Campinas – SP (1999).
- [48] Bertin, E.P.; *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*. Plenum Press. Londres (1975).
- [49] Silva, R.M. da C.; *Utilização da técnica de fluorescência de raios X com microsonda ( $\mu$ -XRF) aplicada a amostras de interesse arqueológico*. **Centro de Energia Nuclear na Agricultura**, Universidade de São Paulo-Piracicaba, Tese de doutorado (2002). Disponível em [http:// www.fisica.uel.br/gfna/richard.pdf](http://www.fisica.uel.br/gfna/richard.pdf)
- [50] Corrias, A., Ennas, G., Mountjoy, G. & Paschina, G.; *An X-ray absorption spectroscopy study of the Fe K edge in nanosized maghemite and in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> nanocomposites*. **Phys Chem Chem Phys** **2**, 1045-1050 (2003).
- [51] Sayers, D.E., Stern, E.A. & Lytle, F.W.; *New technique for investigating noncrystalline structures: Fourier analysis of the extended X-ray absorption fine structure*. **Phys. Rev. Lett.** **27(18)**, 1204-1207 (1971).
- [52] Koningsberger, D.C. & Prins, R. (Eds); *X-Ray Absorption: Principles, Applications and Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. John Wiley and Sons. New York (1988).
- [53] Ankudinov, B.R., Rehr, J.J. & Conradson, S.D.; *Real space multiple scattering calculation and interpretation of X-ray absorption near edge structure*. **Phys. Rev.** **B58**, 7665 (1998). Disponível em <http://leonardo.phys.washington.edu/feff/>
- [54] Paiva-Santos, C.O., *Estudos de Cerâmicas Piezelétricas pelo método de Rietveld com dados de difração de raios X*. Tese de doutorado, **Instituto de Física e Química de São Carlos – USP**, (1990).
- [55] **Young, R.A. (Ed); The Rietveld Method**. Oxford University Press, IUCR (1995).

- [56] Prado, R.J.; *Análise das propriedades químicas, morfológica e estruturais de filmes finos de  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  depositados por PECVD*. Instituto de Física/USP. Tese de Doutorado, São Paulo (2001).
- [57] Santos, D.R.; *Estudo da estrutura e ordem local de partículas nanocristalinas usando técnicas de difração, absorção e espalhamento de raios X*. Física da Matéria Condensada – Instituto de Física Gleb Wataglin/Universidade Estadual de Campinas. Tese de Doutorado (1996).
- [58] Neto, S.M.; *Caracterização cristaloquímica da incorporação de íons cobre em goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) sintética*. Instituto de Química/UNICAMP. Tese de Doutorado. Campinas-SP (2001).
- [59] Cezar, J.C.; Vicentin, F.C.; Tolentino, H.C.N.; *Aplicação de Técnicas de Absorção de Raios X no Estudo de Materiais Magnéticos*. **Revista Brasileira de Ensino de Física** **22(3)**, 363-375 (2000).
- [60] Mazali, I.O.; *Exafs como técnica de caracterização estrutural de materiais: fundamentos teóricos e aplicações*. Laboratório de Química do estado sólido (LQS); Instituto de Química/UNICAMP; Monografia de Conclusão de Curso disponível em <http://lqes.iqm.unicamp.br>. Campinas-SP (2007).
- [61] Behrens, P.; *X-ray absorption spectroscopy in chemistry. X-ray absorption near edge structure*. **Trac-Trends in Analytical Chemistry** **11(7)**, p.234-244 (1992).
- [62] Aslhey, C.A. & Doniach, S.; *Theory of extended X-ray absorption-edge fine structure (EXAFS) in crystalline solids*. **Phys. Rev.** **11(4)**, p.1279-1288 (1975).
- [63] Teo, B.K. & Joy, D.C.; *EXAFS spectroscopy: techniques and applications*. Plenum Press, New York. p. 27-52 (1981).
- [64] Stern, E.A.; *Theory of the extended X-ray absorption fine structure*. **Phys. Rev.** **10(8)**, 3027-3037 (1974).
- [65] Bianconi, A.; *XANES spectroscopy*. In: Koningsberger, D.C. & Prins, R. (Eds.); *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. John Wiley and Sons. New York, p.573-662 (1988).
- [66] Goldstein, J.I., et al.; *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. A Textbook for Biologist, Materials Scientists and Geologists*. Plenum Press; New York. (1992).
- [67] Larson, L. & Dreele, R.V.; *GSAS (General Structure Analysis System) for Rietveld refinement and structure determination*. (1998). Disponível em <ftp://ftp.lan.gov/public/gsas>.
- [68] Maliska, A.M.; *Microscopia eletrônica de varredura. Laboratório de caracterização micro-estrutural e análise de imagens (LCMAI)/Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)*. Disponível em [www.materiais.ufsc.br/lcm](http://www.materiais.ufsc.br/lcm). (2000).

- [69] Galleti, S.R.; *Introdução à microscopia eletrônica*. **Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Sanidade Vegetal 65(1/2)**, 33-35 São Paulo (2003).
- [70] Sant'agostino, L.M., Kahn, H.; *Scanning Electron Microscopy And Energy Dispersive X-Ray Characterization Of Ba-Pyrochlore From Catalão I, Go - Brazil*. In: V Brazilian Conference on Microscopy of Materials/MICROMAT. **Acta Microscopica 5**, p.B154-155 Caxambu MG (1996).
- [71] Luciano, J.D.; *Microscópio Eletrônico de Varredura*. **Biblioteca virtual DEGEO: Campus do Morro do Cruzeiro-UFOP**; Ouro Preto(MG) (2005). Disponível em <http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>.
- [72] Yamada, R.S., Armas, A., Goldman, M. & Lin, S.P.; *A scanning electron microscopic comparision of a high volume final flush with several irrigating solutions*. **J. Endod. 9(4)**, p.137-142 (1983).
- [73] Bozzola, J.J. & Russell, L.D.; **Electron microscopy 9(4)**, p.67-85 (1999).
- [74] Grimstone, A.V.; *O microscópio eletrônico em biologia*. **E.P.U./EDUSP**; Universidade de São Paulo, p. 20-35 (1980).
- [75] Disponível em <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/powdcell/index.html>
- [76] Disponível em <http://www.originlab.com/index.aspx?s=9&lm=144>
- [77] Tolentino, H., Cezar, J.C., Cruz, D.Z., et al; *Commissioning and first results of the LNLS XAFS beamline*. **Journal of Synchrotron Radiation 5(3)**, p.521-523 (1998).
- [78] Henderson, C.M.B. et al, **Radiat. Phys. Chem. 45(3)**, p.459 (1995).

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)