

Caracterização da Microestrutura de Caulinitas pela Difração de Raios X

Jorge Corrêa de Araújo¹, Joaquim Teixeira de Assis², Vladimir Ivanovitch Monine² e Luiz Carlos Bertolino¹

¹ Faculdade de Formação de Professores – UERJ

² Instituto Politécnico – UERJ

Rua Alberto Rangel s/n – CP 97282 – Nova Friburgo, RJ – CEP 28630-050

e-mail: jcaraujo@iprj.uerj.br, joaquim@iprj.uerj.br, monin@iprj.uerj.br, lcbertolino@uol.com.br

RESUMO

Neste trabalho a função TCHZ (Modificada por Thompson-Cox-Hastings) foi usada para a análise das larguras integrais dos perfis das linhas de difração dos raios X de caulinitas através do método de ajuste Le Bail. Este método não requer informações estruturais, exceto dos parâmetros de rede aproximados e dos parâmetros de resolução instrumental. Esta técnica de refinamento faz parte do programa FullProf onde é conhecido como “*Profile Matching*”. O método foi aplicado para dois casos de alargamento devido aos tamanhos de cristalitos e microdeformações da rede da caulinita de depósitos brasileiros, que passaram por beneficiamentos químico e físico. As amostras apresentam teores de Fe₂O₃ variando entre 1,55 (moderado) a 3,04% (alto). O refinamento através do método de Rietveld foi realizado com os dados de uma amostra de referência padrão do LaB₆ para obter simultaneamente os parâmetros instrumentais e como uma maneira independente de validar os resultados obtidos pelo método “*Profile Matching*”. Foi observado que o tamanho do cristalito decresce e a deformação cresce com o aumento do conteúdo de Fe₂O₃ (% em peso) na amostra. A forma Lorentziana dos alargamentos intrínsecos das linhas de difração é um forte indicador que são os pequenos tamanhos dos cristalitos a principal causa das imperfeições das amostras de caulinitas analisadas.

Palavras chaves: Caulinita, difração de raios X, parâmetros da microestrutura.

Characterization of Kaolinite Microstructure by X Ray Diffraction

ABSTRACT

In this work, the modified Thompson-Cox-Hastings function (TCHZ) was used in the analysis of the integral breadths obtained from the broadened X ray diffraction line profiles. These set of X ray diffraction results were calculated from the “Le Bail” fitting method, which does not require any structural information, except unit cell and resolution instrumental parameters. The refinement used here is called ‘Profile Matching’ in the FullProf, a program for Rietveld analysis. The method was applied in two case size-strain broadening of kaolinites from Brazilian deposits that after the treatment chemical and physical still had a content ranging between 1,55 % w/w (intermediate) to amount of 3,04% w/w (high) of structural and total iron. The Rietveld refinement was first performed by using the set of data from standard reference material LaB₆ to obtain all the instrumental parameters, simultaneously. This result has been used as an independent method to validate the results obtained by the ‘Profile Matching’ method. It has been shown that the crystallite size decreasing and the strain increasing with Fe₂O₃ (% w/w) contents. The Lorentzian shape of the inherent widths of the lines diffraction is a strong indication that are the small crystallite size the main cause of the analysed kaolinites samples.

Keywords: Kaolinite, X-ray diffraction, microstructural parameters.

1 INTRODUÇÃO

Caulim é uma rocha de granulometria fina, geralmente de cor branca e de boa inércia química; devido as suas características é amplamente utilizado na indústria. A principal aplicação do caulim é na indústria do papel, sendo também utilizado como matéria prima para produção de tintas, cerâmicas, borracha, plásticos, remédios, fibra de vidro, catalisadores, fertilizantes e outros.

O mineral do caulim mais comum e importante industrialmente é a caulinita $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$. A caulinita tem composição química teórica de 39,50% de Al_2O_3 , 46,54% de SiO_2 e 13,96% de H_2O . Pequenas variações na composição são observadas. Os principais elementos contaminantes dos caulins comerciais são o ferro e o titânio. O ferro está presente em grande parte nos minerais goethita, hematita, magnetita, pirita e ilmenita e o titânio nos minerais rutilo, anatásio e ilmenita. O ferro também pode ser encontrado como impureza substitucional na estrutura da caulinita, onde o Fe^{3+} substitui o Al^{3+} em sítios octaédricos. A quantidade de ferro estrutural pode variar de um caulim para outro, dependendo da origem do depósito e dos processos geológicos. Nos últimos anos o Brasil tem se destacado muito no cenário internacional devido as grandes reservas de caulim e volume da produção, destinada principalmente para uso na indústria do papel.

Os depósitos brasileiros de caulim têm sido estudados por vários pesquisadores [1-3] enfatizando principalmente os seus aspectos mineralógicos, químicos, geológicos e do ponto de vista das tecnologias empregadas no beneficiamento do minério, visando basicamente a sua utilização na indústria do papel. Raramente a literatura trata das análises da microestrutura de caulinitas de depósitos brasileiros por difração de raios X (DRX). Segundo Langford *et al.* [4], para muitos propósitos industriais uma simples classificação das amostras em termos dos tamanhos dos cristalitos e das microdeformações é freqüentemente adequada para possíveis correlações com outras propriedades industriais. Um exemplo é o craqueamento de petróleo, onde as caulinitas podem ser usadas na produção de zeólitas utilizadas como catalisadores, nesta atividade os tamanhos dos cristalitos tornam-se importantes no craqueamento. Neste estudo foi aplicada a difração de raios X e a análise dos alargamentos dos perfis das linhas de difração de duas amostras de caulinitas que passaram por etapas de beneficiamentos físico e químico, conforme utilizado na indústria. Observou-se que mesmo após o tratamento elas ainda continham um valor de Fe_2O_3 de moderado a alto (1,55 e 3,04%). O ion ferro é o principal responsável pela queda do índice de alvura do caulim utilizado na indústria do papel como revestimento. Os alargamentos das reflexões de Bragg podem ser atribuídas a três causas principais: (i) aos tamanhos dos cristalitos, (ii) às microdeformações do reticulado e (iii) aos efeitos instrumentais. O método utilizado nesse estudo para a separação dos efeitos dos tamanhos dos cristalitos e deformações de rede empregou uma função pseudo-Voigt modificada [5], também conhecida como TCHZ (Thompson-Cox-Hastings) para o ajuste do perfil de difração experimental em função de 2θ pelo método dos mínimos quadrados.

2 O PROGRAMA DE AJUSTE

O programa utilizado para o ajuste do perfil das linhas de reflexão da amostra do material padrão é o Fullprof [7], enquanto para as amostras de caulinitas foi utilizado o método "Profile Matching", também conhecido como ajuste Le Bail [8].

2.1 O Método de Rietveld

O Método de Rietveld [9] de refinamento de estruturas cristalinas consiste no ajuste dos dados obtidos pelo DRX e os dados calculados por meio de um modelo fenomenológico [10] pelo método dos mínimos quadrados. O principal objetivo do método de Rietveld, segundo Baig *et al.* [6] é refinar os valores dos parâmetros estruturais da amostra em pó com os dados da difração e também obter os parâmetros que caracterizam a forma dos perfis dos picos de difração. Entre as várias funções disponíveis para representar o perfil de difração, foi utilizada a função pseudo-Voigt modificada por Thompson-Cox-Hastings (TCHZ) [5] cujos parâmetros da forma de perfil permitem uma interpretação física do tipo de alargamento. As componentes dos alargamentos Gaussiano e Lorentziano nesse modelo são dadas pelas equações [10]:

$$H_G^2 = Utg^2\theta + Vtg\theta + W + I_G(1/\cos\theta) \quad (1)$$

$$H_L = X \tan\theta + Y/\cos\theta \quad (2)$$

$$TCHZ(x) = \eta L(x) + (1-\eta)G(x) \quad (3)$$

$$1 \leq \eta \leq 1$$

sendo que $L(x)$ e $G(x)$ são as funções respectivamente Lorentziana e Gaussiana, já normalizadas na unidade de área. O parâmetro η é um parâmetro da forma do perfil e é calculado pelo programa (Tabela 1.2, Young, 1993) e indica a proporção das contribuições da eq.(3) para a largura $H (= 2w)$.

Os parâmetros U , V , W , X , Y e I_G são parâmetros da forma de perfil e são refináveis pelo programa. Com este modelo as componentes Lorentzianas e Gaussianas podem ser obtidas. Os parâmetros U e X dão a medida dos alargamentos isotrópicos devido às microdeformações respectivamente de natureza Gaussiana e Lorentziana, enquanto os parâmetros I_G e Y dão a medida dos alargamentos isotrópicos devido aos efeitos dos tamanhos dos cristaltos de natureza respectivamente Gaussiana e Lorentziana. Os parâmetros V e W descrevem somente as medidas dos alargamentos instrumentais. A largura a meia altura H da linha experimental do perfil da difração é calculada por meio de um polinômio do quinto grau nas variáveis H_L e H_G [10]. Uma vez obtida a largura total H as larguras integrais são calculadas através da expressão (3):

$$\beta^{TCHZ} = \pi 0,5H / (\eta + (1 - \eta)(\pi \ln 2)^{0,5} (1 / \cos \theta)(\pi / 180)) \quad (4)$$

O indicador numérico mais importante da concordância entre os dados das intensidades observadas e calculadas é o resíduo ponderado (R_{wp}) [10]. Os valores aceitáveis dos (R_{wp}) para a difração de raios X devem ser inferiores a 15% [10].

2.2 O Método “Profile Matching”

Este procedimento que é também conhecido como ajuste Le Bail [8] não necessita de qualquer informação estrutural, exceto o grupo espacial e os parâmetros de rede aproximados. Isso faz com que os dados de entrada do programa sejam mais simples e possibilitam o estudo de materiais onde os parâmetros estruturais são desconhecidos ou pobremente conhecidos. Esta técnica utiliza o refinamento de todos os parâmetros pelo método dos mínimos quadrados, exceto as intensidades integradas “observadas” as quais são estimadas pela fórmula iterativa de Rietveld [9]. Esse algoritmo é implementado como uma opção em alguns programas de Rietveld como o programa FullProf [7] utilizado nesse estudo. No programa, este método de refinamento é chamado “Profile Matching” (R-PM). A progressão do R-PM é parecida com o RR convencional, isto é, são refinados os parâmetros: o ponto zero do detector, parâmetros de fundo, parâmetros de rede, constantes da forma do perfil, parâmetros de assimetria, entre outros.

3 CONSIDERAÇÕES EXPERIMENTAIS

3.1 Fatores Instrumentais

Os dados da difração de raios X das amostras de caulinita foram obtidas no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) pelo difratômetro da marca HGZ/ 4, com um gerador Seifert ID 3000 usando a radiação $CuK\alpha$, com monocromador de grafite, sendo a tensão e a corrente utilizada respectivamente de 40KV e 40 mA. A leitura de 2θ foi 10 a 80°, o passo 0,02° com tempo de 1s. Foram excluídas do refinamento as regiões: (i) 19 a 24° e (ii) 73 a 80°. A primeira região é difícil de ser modelada, por ser uma região onde se manifestam entre outros os defeitos cristalinos decorrentes da diminuição das intensidades das reflexões distintas de $k = 3n$, devido ao deslocamento randômico das camadas 1-1 da caulinita na direção do eixo b e de extensão $b/3$. O material padrão usado para modelar a resolução instrumental foi o hexaborreto de lantânio (LaB_6 , tamanhos dos cristais $< 10\mu m$, e pureza igual a 99%, AldrichTM). Os dados do padrão LaB_6 foram obtidos com o mesmo instrumento de difração, sendo a leitura variando de 10 a 120°, com o passo de 0,02° e o tempo de 1s. Foram excluídas para um melhor ajuste, as seguintes regiões do padrão para o refinamento dos parâmetros relacionados com o alargamento instrumental: (i) 27,10 a 27, 70⁰, (ii) 33,50 a 34,00⁰ e (iii) 38,90 a 39,30⁰.

3.2 As Amostras de Caulinitas

As amostras de caulinitas identificadas por A e B são de depósitos de caulins brasileiros e constituíram objetos de estudo realizados por Bertolino [1] para a avaliação dos efeitos da presença do ferro estrutural e total na alvura do material. A amostra A é proveniente de depósito localizado na unidade inferior da Mina Caliman região do Prado, sul do estado da Bahia, enquanto a amostra B, é da unidade superior da Mina. As amostras de caulins foram beneficiadas, sendo incluído o alvejamento químico com ditionito de sódio, visando a reduzir o teor de ferro presente no minério, pela redução do Fe+3 (insolúvel) para o Fe+2 (solúvel) e a separação magnética em campo de alta intensidade ($\approx 14\ 000$ Gauss), a fim de remover as fases magnéticas localizadas na superfície do mineral. Os concentrados dessas caulinitas foram então obtidos pelas

passagens das frações menores do que 44 μm . Os resultados das análises químicas das amostras de caulim beneficiados são apresentados na Tabela 1, onde a última linha contém dados de uma amostra padrão de caulinita americana da região da Geórgia (EUA) e denominada amostra G. As amostras beneficiadas são constituídas exclusivamente por caulinita, não havendo nos exames de difração de raios X a presença de outras fases mineralógicas importantes. Na Tabela 1 P.F. indica perda ao fogo.

Tabela 1: Análises químicas das amostras de caulins (% em peso)

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe total	TiO ₂	MnO	MgO	P.F.	Total
A	45,40	37,80	< 0,01	1,30	0,25	1,55	0,49	< 0,01	< 0,10	13,85	99,10
B	44,50	36,00	< 0,01	2,90	0,14	3,04	0,94	< 0,01	< 0,10	14,05	98,53
G	45,30	37,79	< 0,13	0,36	N/E	0,36	0,02	N/E	0,24	13,97	99,69

Durante a preparação das amostras para a análise no difratômetro de raios X, utilizou-se um porta amostra procurando manter a mesma quantidade de caulinita e tendo o cuidado de não promover uma orientação preferencial das partículas do mineral.

3.3 Correção dos Efeitos Instrumentais

O material padrão LaB_6 foi usado para modelar a função de resolução instrumental por dois procedimentos de ajustes contidos no programa FullProf [7]: (i) com o método convencional de Rietveld (RR) e (ii) com o método “Profile Matching” (R-PM). As larguras a meia, ($2w_g$) e as larguras integrais β_g indicam os alargamentos dos picos de difração do padrão, já descontados os efeitos da radiação α_2 . Durante o refinamento dos dados de difração pelos mínimos quadrados da amostra de referência, o programa de ajuste [7] parece ter removido computacionalmente os efeitos residuais da radiação α_2 por meio do refinamento dos parâmetros U_2 , V_2 e W_2 do segundo comprimento de onda. A remoção do efeito da radiação α_2 pode ser verificada pelo uso da função de Caglioti [10] dada pela expressão (4) que é largamente utilizada para ajustar os alargamentos instrumentais. Os resultados desses alargamentos foram comparados com boa concordância com os obtidos pelas Equações (1-2) do modelo TCHZ (Figura 1). É essencial minimizar os efeitos dos alargamentos instrumentais quando se tem em vista a análise da microestrutura da amostra. Por exemplo, com o difratômetro usado no presente estudo $2w_g \approx 0,970^\circ$ (2θ) na faixa (2θ) de 10 a 85° . Os valores dos parâmetros adimensionais U , V e W da Equação (5) são dados na Tabela 2. Os ($2w_g$) e as larguras integrais (β_g) do padrão foram calculados pelo RR. O gráfico da Figura 2 indica claramente a boa concordância entre os resultados dos alargamentos do padrão obtidos pelos RR e R-PM.

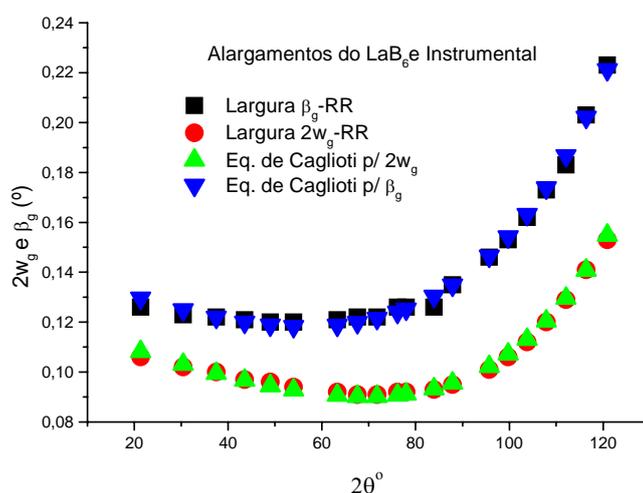


Figura 1: Alargamentos $2w_g$ e β_g em função de 2θ para o padrão LaB_6 ajustados pela Equação (5) comparados com os alargamentos $2w_g$ e β_g pelo refinamento de Rietveld através das equações (1-2)

$$H_g^2, \beta_g^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \tag{5}$$

Tabela 2: Parâmetros $2w_g$ e β_g da amostra LaB_6 pelo método do refinamento de Rietveld.

Largura	U	V	W
$2w_g$	0,01395	-0,0194	0,01487
β_g	0,02335	-0,0251	0,02069

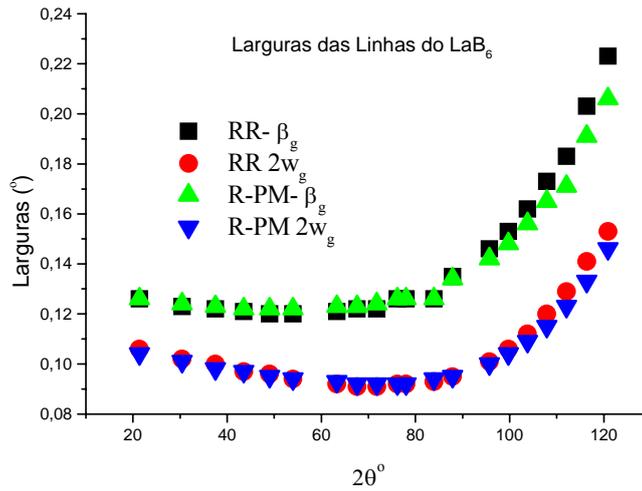


Figura 2: Alargamentos da amostra padrão do material LaB_6 com a função da forma de perfil TCHZ pelos refinamentos de Rietveld e “Profile Matching”.

3.4 Métodos para Separação dos Parâmetros da Microestrutura

Após o refinamento dos dados de difração do padrão e da amostra experimental, o programa apresenta um arquivo de saída contendo os pares (η_h, β_h) e (η_g, β_g) que são parâmetros respectivamente dos perfis experimental (h) e instrumental (g). Esses parâmetros são utilizados como dados para a separação dos alargamentos integrais β_{hL} , β_{hG} , β_{gL} e β_{gG} da amostra experimental e do material padrão. As larguras Lorentzianas e Gaussianas foram separadas segundo a metodologia proposta por De Keijser *et al.* [11] através das equações:

$$\beta_L / \beta = 0,017475 + 1,500484\eta - 0,534156\eta^2 \tag{6}$$

$$\beta_G / \beta = 0,184446 + 0,812692(1 - \eta)^{1/2} - 0,659603\eta + 0,44542\eta^2 \tag{7}$$

$$\beta_{tc} = \beta_{hL} - \beta_{gL} \tag{8}$$

$$\beta_{def} = [\beta_{hG}^2 - \beta_{gG}^2]^{1/2} \tag{9}$$

Após retirar os efeitos instrumentais e da dispersão da radiação α_2 , pode-se calcular os efeitos devidos aos parâmetros dos tamanhos e das microdeformações aparentes por meio das equações:

$$L = \lambda / (\beta_{ic} \cos \theta) \tag{10}$$

$$\tilde{\epsilon} = 1/4(\beta_{def} \cot \theta) \tag{11}$$

A Equação (10) é conhecida como Equação de Scherrer [12], e relaciona o tamanho aparente do cristalito L com a largura integral β_{ic} na escala 2θ . A Equação (11) relaciona a microdeformação aparente $\tilde{\epsilon}$ ($=1/4 \eta$ da microdeformação aparente de Stokes [13]), com o alargamento do perfil β_{def} na escala 2θ . Os termos β_{ic} e β_{def} são os alargamentos integrais do perfil intrínseco da difração devido respectivamente aos efeitos dos tamanhos dos cristalitos e das microdeformações do reticulado. No programa FullProf [7] os parâmetros microestruturais são calculados com base nas equações (10) e (11). Na análise das linhas de difração com a utilização de uma função da forma do perfil TCHZ é assumido o procedimento descrito por De Keijser *et al.* [11]. Nessa metodologia, o alargamento do perfil da espécie f devido aos efeitos dos tamanhos dos cristalitos é modelado por uma função Lorentziana, enquanto o alargamento do perfil da espécie f devido aos efeitos das microdeformações é representado por uma curva Gaussiana.

4 RESULTADOS DOS REFINAMENTOS

4.1 Separação dos Parâmetros da Microestrutura

Duas amostras de caulinitas e uma amostra de um material padrão LaB_6 foram usadas para a análise da microestrutura. O padrão foi usado para obter os parâmetros da função de resolução instrumental pelo R-PM e RR e também para obter os parâmetros da correção da radiação α_2 .

4.2 O Método de Rietveld

No refinamento da amostra LaB_6 o parâmetro I_G foi fixado em zero, pois a sua variação provocava instabilidades durante o refinamento e, além disso, apresentava baixa precisão. Os parêntesis na Tabela 4 indicam os desvios padrões estimados (precisão do refinamento) para os parâmetros da função da resolução instrumental. Os parâmetros da forma de perfil para as amostras de caulinitas foram obtidos do refinamento com uma precisão absoluta próximo a 0,02 e encontram-se em concordância com os valores obtidos por Baig *et al.* [6] e por esta razão os desvios padrões estimados para esses parâmetros foram omitidos na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros da largura do perfil x 10^4 dos refinamentos RR e R-PM

Amostra	Método	$U \times 10^4$	$V \times 10^4$	$W \times 10^4$	$X \times 10^4$	$Y \times 10^4$	I_G	R_{wp} (%)
LaB_6	RR	79,1(52)	-157,4(93)	105,3(38)	315,7(48)	254,9(19)	0,0	16,6
LaB_6	PM	60,6(41)	-129,8(66)	96,1(24)	300,0(00)	266,5(43)	0,0	17,9
A	PM	0,0	-157,4	105,3	2715,8	1637,5	0,0	17,2
B	PM	106,0	-157,4	105,3	5215,9	3015,9	106,0	18,1

4.3 O Método “Profile Matching”

O refinamento “*Profile Matching*” incorporado ao programa computacional FullProf [7] foi usado para obter os parâmetros da função de resolução instrumental com os dados da amostra padrão e dos parâmetros da forma do perfil das amostras de caulinita. Os parâmetros da função de resolução instrumental, calculados pelo R-PM encontram-se na Tabela 4 e estão em concordância com os valores obtidos pelo RR. Os resultados dos refinamentos das amostras de caulinita com o modo R-PM e os valores dos parâmetros de largura são também mostrados na Tabela 4. Os valores dos parâmetros Gaussianos das microdeformações U e dos tamanhos dos cristalitos I_G são modestos em relação aos parâmetros Lorentzianos das microdeformações X e dos tamanhos dos cristalitos Y . Portanto para as amostras de caulinitas os alargamentos das linhas de difração são acentuadamente Lorentzianos. Esse fato implica que o parâmetro de mistura η [10] das componentes Gaussianas e Lorentzianas da função TCHZ deve ser próximo da unidade. As Figuras 3a e 3b mostram as intensidades das reflexões calculadas e observadas das amostras de caulinitas

com o R-PM e a função da forma de perfil TCHZ. A parte baixa do gráfico é a curva das diferenças entre os dados experimentais e os calculados pelo modelo. É possível notar nas Figuras 3a e 3b que não existe outra fase mineralógica além da caulinita ou picos com anisotropias severas. Esses aspectos são reforçados pelos baixos índices (R_{wp}).

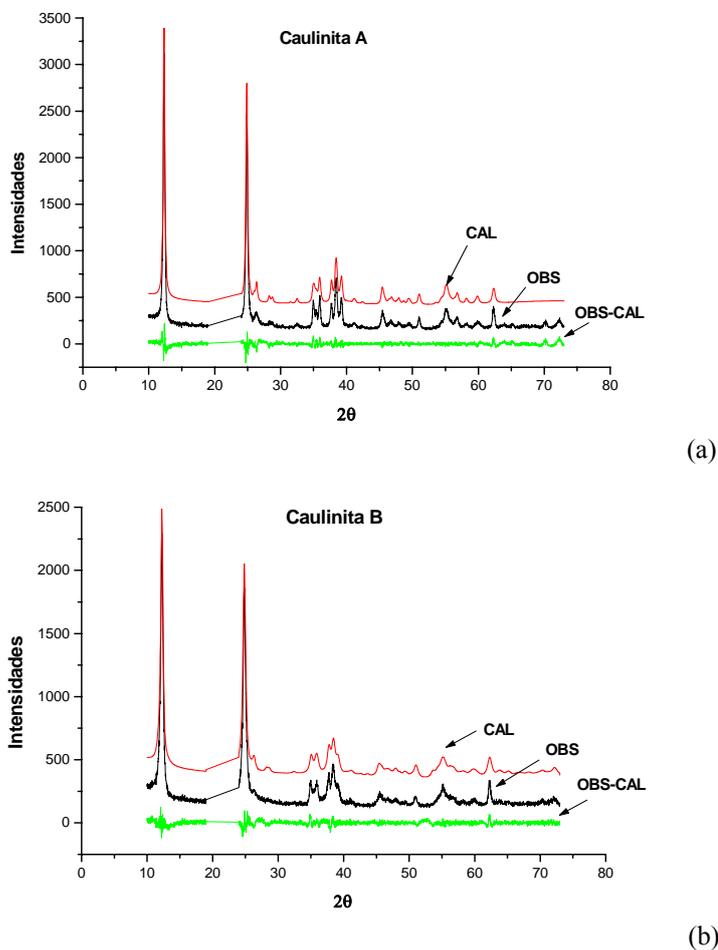


Figura 3: Intensidades das difrações de raios X observadas e calculadas para as amostras de caulinitas e a linha das diferenças dos resultados (a) caulinita *A* e (b) caulinita *B*.

4.4 Análise das Larguras e Formas dos Picos

O primeiro estágio na análise das larguras das linhas de difração é comparar os alargamentos β_h com β_g (ou $2w_h$ com $2w_g$). Nas Figuras 4(a-b) nota-se que $\beta_h > \beta_g$ para todas as linhas e que estes alargamentos das amostras *A* e *B* são bastante expressivos em relação aos alargamentos randômicos devido a função de resolução instrumental. Também pode ser notado que os alargamentos Lorentzianos β_{FL} , que fornecem informações sobre os tamanhos dos cristalitos, são dominantes em relação aos alargamentos Gaussianos β_{FG} que fornecem informações sobre as deformações, e desse modo seguem a tendência dos alargamentos β_f . Na comparação entre as Figuras 4(a-b) que os alargamentos da amostra *B* (com alto teor de Fe_2O_3) são mais expressivos em comparação com os alargamentos da amostra *A* (que tem um moderado teor de Fe_2O_3), indicando que esta amostra possui maiores imperfeições devido aos efeitos dos tamanhos dos cristalitos e das microdeformações aparentes.

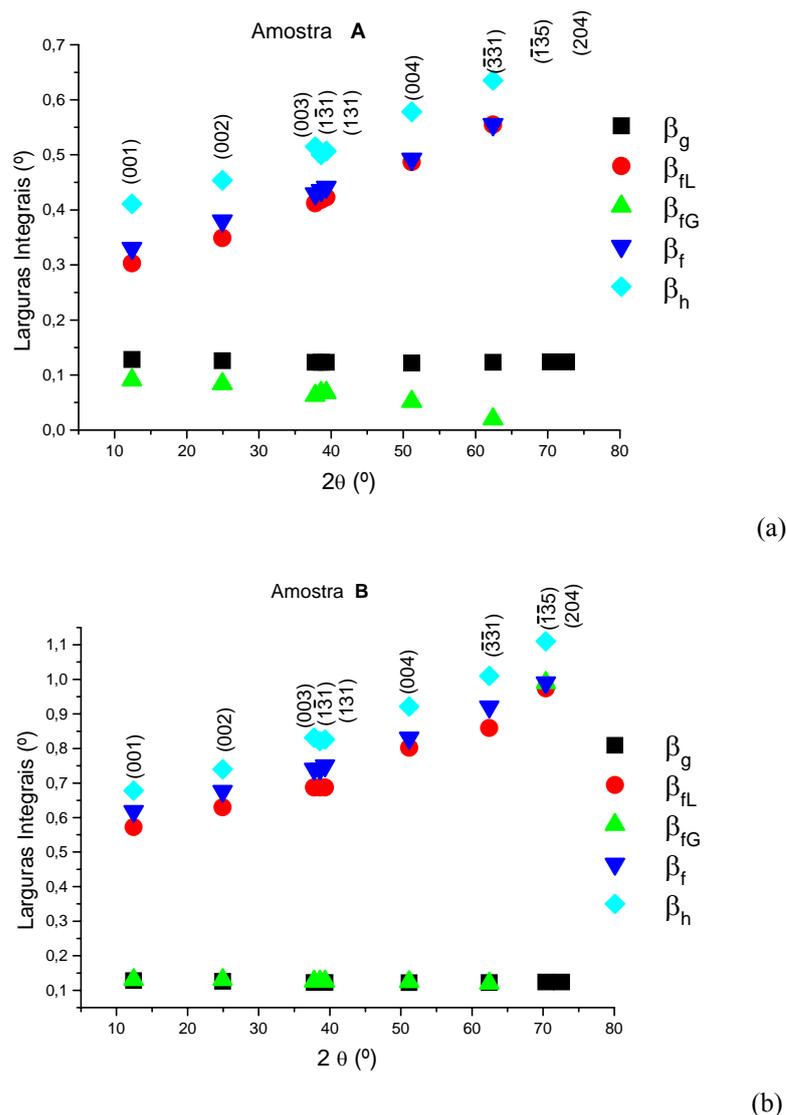


Figura 4: Variações dos alargamentos integrais da amostra (a) A e (b) B

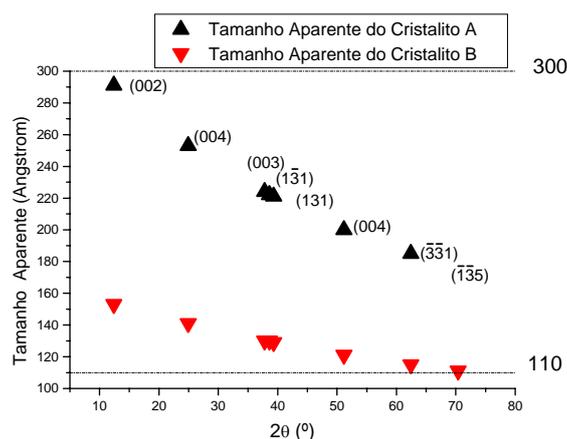
As Tabelas 5 e 6 mostram os parâmetros dos perfis das linhas observadas $h(x)$ e físicas $f(x)$ definindo a posição (2θ), as larguras $2w_h$, β_h , $2w_f$, β_f e o parâmetro de perfil η que varia entre o limite Lorentziano ($\eta = 1$) e o limite Gaussiano ($\eta = 0$). A forma do perfil das larguras das linhas de difração das amostras de caulinitas são eminentemente Lorentzianos (η próximo de 1). Na amostra A devido à fraca intensidade da linha ($\bar{1}\bar{3}5$) a função da forma de perfil foi incapaz de ajustá-la.

Tabela 5: Parâmetros para as linhas observadas $h(x)$ e físicas $f(x)$ – Amostra A

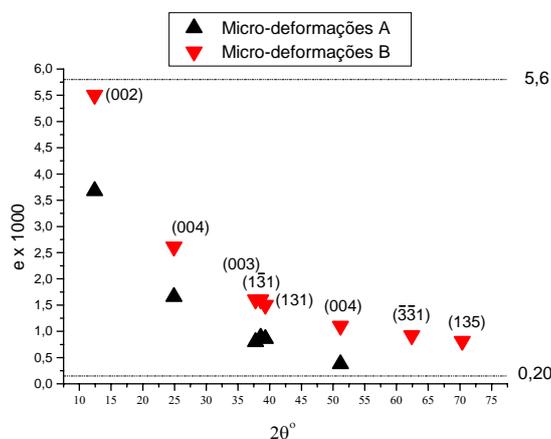
(hkl)	(° (2θ))	$2w_h$ (° 2θ)	β_h (° 2θ)	η_h	$2w_f$ (° 2θ)	β_f (° 2θ)	η_f
001	12,39	0,284	0,411	0,830	0,231	0,338	0,870
002	24,93	0,300	0,454	0,880	0,254	0,380	0,911
003	37,78	0,330	0,482	0,920	0,280	0,429	0,953
$\bar{1}\bar{3}1$	38,59	0,330	0,515	0,920	0,285	0,435	0,954
131	39,32	0,330	0,517	0,930	0,286	0,441	0,950
004	51,15	0,370	0,578	0,960	0,319	0,492	0,987
$\bar{3}\bar{3}1$	62,41	0,413	0,635	0,980	0,357	0,555	0,992

Tabela 6: Parâmetros para as linhas observadas $h(x)$ e físicas $f(x)$ – Amostra B

(hkl)	(° (2θ))	$2w_h$ (° 2θ)	β_h (° 2θ)	η_h	$2w_f$ (° 2θ)	β_f (° 2θ)	η_f
001	12,39	0,448	0,678	0,890	0,410	0,618	0,910
002	24,93	0,481	0,740	0,920	0,440	0,676	0,931
003	37,78	0,532	0,831	0,943	0,480	0,740	0,943
$\bar{1}\bar{3}1$	38,59	0,534	0,821	0,943	0,490	0,740	0,954
131	39,32	0,537	0,826	0,944	0,492	0,750	0,950
004	51,15	0,580	0,920	0,950	0,542	0,830	0,960
$\bar{3}\bar{3}1$	62,41	0,640	0,101	0,960	0,598	0,920	0,960
$\bar{1}\bar{3}5$	70,54	0,700	1,111	0,970	0,640	0,990	0,974



(a)



(b)

Figura 5: (a) Tamanhos aparentes dos cristalitas e (b) microdeformações das caulinitas A e B

Os gráficos das Figuras 5(a-b) mostram os dados comparativos dos tamanhos dos cristalitas e das microdeformações aparentes das amostras estudadas. É visível que a amostra A apresenta os maiores cristalitas e menores deformações das células unitárias. Os alargamentos das linhas de difração indicam que a presença do ferro estrutural na caulinita é um forte fator que reduz a cristalinidade do mineral, tais resultados estão em concordância com os obtidos por Brindley *et al.* [14], Singh e Gilkes [15] e Herbillon *et al.* [16]. Entretanto estes autores não utilizaram a metodologia exposta neste estudo. Por exemplo, Singh e Gilkes [15] enfatizaram a relação entre o conteúdo de Fe_2O_3 com os alargamentos a meia altura das reflexões basais e os tamanhos dos cristalitas das linhas (001) e (002) não sendo considerados, entretanto os efeitos das microdeformações. Herbillon *et al.* [16] através da ressonância paramagnética eletrônica (RPE) estabeleceram relações múltiplas entre o índice de cristalinidade, o conteúdo de ferro estrutural, a intensidade e a forma do sinal do RPE das bandas $g_{eff} \sim 4,2$ e $2,0$.

5 CONCLUSÕES

O método “*Profile Matching*” foi usado neste estudo para a caracterização da microestrutura das amostras de caulinita por meio da determinação dos parâmetros dos tamanhos aparentes dos cristalitos e das microdeformações da célula com base nos alargamentos físicos das linhas de difração. Os perfis selecionados das linhas de reflexão de mais alta intensidade das amostras são predominantemente Lorentzianos e deste modo, os pequenos tamanhos dos cristalitos constituem a maior fonte das imperfeições cristalinas. Os valores dos parâmetros dos tamanhos dos cristalitos (Y) e das deformações (X) obtidos com a função da forma de perfil, são os que mais contribuem para os alargamentos das linhas de difração. Em contrapartida, são pouco expressivas as contribuições Gaussianas dos parâmetros (U) das deformações e (I_G) dos tamanhos dos cristalitos. Observou-se uma relação direta entre a presença de Fe_2O_3 nas duas amostras e os alargamentos das linhas de difração selecionadas, indicando desse modo, que a presença do ferro é um fator importante para a diminuição da cristalinidade da caulinita. Os resultados indicam que a amostra *B* (maior teor de Fe_2O_3) possui as maiores microdeformações e os menores tamanhos aparentes dos cristalitos quando comparada com a amostra *A* (valor moderado de Fe_2O_3). A partir dos resultados obtidos no estudo pode-se propor uma metodologia relativamente rápida para análise das imperfeições microestruturais de caulinitas, além de estabelecer tais imperfeições com a presença do íon ferro. O emprego dessa metodologia permite um melhor conhecimento da microestrutura da caulinita utilizada na indústria do papel, além de possibilitar uma melhor compreensão da gênese dos depósitos.

6 AGRADECIMENTOS

Aos Profs. Dr. Ivan Bastos e Dr. Jefferson Gomes IPRJ-UERJ pelas sugestões que contribuíram para este artigo. Ao CETEM/MCT e ao CBPF/MCT pela utilização dos laboratórios para as análises das amostras.

7 BIBLIOGRAFIA

- [1] BERTOLINO, L.C., *Caracterização Mineralógica e Tecnológica do Caulim da Região de Prado-BA, Visando a Sua Utilização na Indústria do Papel*, D.Sc. Dissertação, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Rio de Janeiro, 2000.
- [2] VARAJÃO, A.F.D.C., GILKES, R.J., HART, R.D., “The Relationships Between Kaolinite Crystal Properties and the Origin of Materials for a Brazilian Kaolin Deposit”, **Clays and Clay Minerals**, v. 49, n. 1, pp. 44-59, 2001.
- [3] COSTA, M.L., MORAES, E.L., “Mineralogy, Geochemistry and Genesis of Kaolins from the Amazon Region”, **Mineralium Deposita**, v. 33, pp. 283-297, 1998.
- [4] LANGFORD, J.I., LOUER, D., SONNEVELD, E.J., VISSER, J.W., “Applications of Total Pattern Fitting to a Study of Crystallite Size and Strain in Zinc Oxide Powder”, **Powder Diffraction**, v. 1, n. 3, pp. 211–221, 1986.
- [5] THOMPSON, P., COX, D.E., HASTINGS, J.M., “Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from Al_2O_3 ”, **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, pp. 79-83, 1987.
- [6] BAIG, A.A., FOX, J.L., YOUNG, R.A., WANG, Z., HSU, J., HIGUCHI, W.I., CHHETTRRY, A., OTSUKA, M., “Relationships Among Carbonated Apatite Solubility, Crystallite Size, and Microstrain Parameters”, **Calcified Tissue International**, v. 64, n. 5, pp. 437–449, 1998.
- [7] RODRIGUEZ-CARVAJAL, J., “FULLPROF: a Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis”, In: **Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr**, pp. 127, Toulouse, 1990.
- [8] LE BAIL, A., DUROY, H., FOURQUET, J. L., “Ab-initio Structure Determination of $LiSbWO_4$ by X-ray Powder Diffraction”, **Materials Research Bulletin**, v. 23, pp. 447–452, 1988.
- [9] RIETVELD, H.M., “A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures”, **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, pp. 65–71, 1969.

- [10] YOUNG, R. A., “Introduction to the Rietveld method”, In: **The Rietveld Method**, ed. 1, cap. 1, Oxford: University Press, 1993.
- [11] DE KEIJSER, T.H., LANGFORD, J.I., MITTEMEIJER, E.J., VOGELS, A.B., “Use of the Voigt Function in a Single-Line Method for the Analysis of X-ray Diffraction Line Broadening”, **Journal of Applied Crystallography**, v. 15, pp. 308-314, 1982.
- [12] SCHERRER, P., **Nachr. Ges. Wiss. Gottingen**, pp. 98-100, 1918.
- [13] STOKES, A.R., WILSON, A.J.C., “The diffraction of X-rays by Distorted Crystal Aggregates–I”, **Proceedings of the Philosophical Society of London**, v. 56, pp. 174-181, 1944.
- [14] BRINDLEY, G.W., KAO, C.C., HARRISON, J.L., LIPSICAS, M.L., RAYTHATHA, R., “Relation Between Structural Disorder and other Characteristics of Kaolinites and Dickites”, **Clays and Clay Minerals**, v. 34, pp. 239-249, 1986.
- [15] SINGH, B., GILKES, R.J., “Properties of Soil Kaolinites from south-western Australia”. **Journal of Soil Science**, v. 43, pp. 645-667, 1992.
- [16] HERBILLON, A.J., MESTDAGH, M.M., VIELVOYE, L., DEROUANE, E.G., “Iron in Kaolinite with Special Reference to Kaolinite from Tropical Soils”, **Clay Minerals**, v. 11, pp.201-217, 1976.