

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

ELISANDRA CAROLINA MARTINS

CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO MINERALÓGICA DA FRAÇÃO ARGILA
DO HORIZONTE Bi DE CAMBISSOLOS DA REGIÃO DE IRATI, PARANÁ, PELO
MÉTODO DE RIETVELD

PONTA GROSSA
2010

ELISANDRA CAROLINA MARTINS

CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO MINERALÓGICA DA FRAÇÃO ARGILA
DO HORIZONTE Bi DE CAMBISSOLOS DA REGIÃO DE IRATI, PARANÁ, PELO
MÉTODO DE RIETVELD

Dissertação apresentada para a obtenção do
Título de Mestre em Química Aplicada no
Programa de Pós-Graduação em Química
Aplicada da Universidade Estadual de
Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. André Maurício Brinatti
Coorientadora: Profa. Dra. Neyde Fabíola
Balarezo Giarola

PONTA GROSSA
2010

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

M386c Martins, Elisandra Carolina
 Caracterização e quantificação mineralógica da fração argila
 do horizonte Bi de cambissolos da região de Irati, Paraná, pelo
 método de Rietveld. / Elisandra Carolina Martins. Ponta Grossa,
 2010
 78f.
 Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade
 Estadual de Ponta Grossa .
 Orientador: Prof. Dr. André Maurício Brinatti
 Coorientadora : Profa. Dra. Neyde Fabíola Balarezo Giarola

1.Difração de Raios X. 2. Fluorescência de Raios X.
3. Química elementar. 4. Solos pouco intemperizados.
5. Densidade de partículas. 6. Textura. I. Brinatti, André
Maurício. II. Giarola, Neyde Fabíola Balarezo. III. T

CDD: 547

TERMO DE APROVAÇÃO

ELISANDRA CAROLINA MARTINS

“CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO MINERALÓGICA DA FRAÇÃO ARGILA DO HORIZONTE B_i DE CAMBISSOLOS DA REGIÃO DE IRATI, PARANÁ, PELO MÉTODO DE RIETVELD”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:



Prof. Dr. André Maurício Brinatti
Departamento de Física/UEPG/PR



Prof. Dr. André Vitor Chaves de Andrade
Departamento de Física/UEPG/PR



Prof. Dr. Vander de Freitas Melo
Departamento de Solos e Engenharia Agrícola/UFPR/PR

Ponta Grossa, 08 de março de 2010.

AGRADECIMENTOS

À Deus pelas oportunidades e pessoas admiráveis que encontrei em minha caminhada.

À minha família por todo apoio e compreensão.

Aos amigos do grupo FASCA, Wellington Claiton, Talita Martins, Vanessa Bonometo, Jaqueline Borges, Mário Augusto, Wellington Luis, Ewandson Lameu e Karina Meira, a todos obrigada pela ajuda e companhia, e em especial ao Wellington Claiton, por ter compartilhado um pouco de seu conhecimento comigo e por estar sempre disposto a auxiliar.

À Marina Bavoso, pelo auxílio em algumas análises.

Ao Dácio Benassi, pela coleta das amostras.

À Giselle Calaça, que esteve presente em muitos momentos, por todo apoio e horas de estudo.

Aos colegas de cristalografia, Maurício Ribeiro, Jordana Colman e Ednéia de Paula, pela companhia durante o curso e pelos dias em que passamos estudando juntos.

Aos amigos Rodrigo Andrade e Simone Kregeroski, pela amizade, por todo incentivo, pelos momentos de estudo, conversa e descontração.

Aos professores doutores: André Vitor, Luiz Pires e Sérgio Saab, que me auxiliaram nos momentos em que precisei.

À Fundação Araucária pela bolsa concedida.

A minha coorientadora Prof. Dra. Neyde Giarola, por todas as contribuições durante a pesquisa.

E por fim ao meu orientador Prof. Dr. André Maurício Brinatti, com quem muito aprendi, e sempre esteve disposto a me auxiliar com bastante paciência, agradeço por toda confiança, dedicação, apoio e amizade.

Muito obrigada a todos.

A percepção do desconhecido é a mais fascinante das experiências. O homem que não tem os olhos abertos para o misterioso passará pela vida sem ver nada
(Albert Einstein)

RESUMO

Para fazer uso dos benefícios decorrentes do desenvolvimento da agricultura é necessário conhecer propriedades físicas e químicas do solo que possibilitem a reposição de nutrientes por adubação mineral e orgânica de forma correta. Estas propriedades do solo variam em grande parte de acordo com o teor e composição dos minerais da fração argila. Neste contexto o objetivo desse trabalho foi caracterizar os minerais da fração argila, do horizonte diagnóstico, Bi, de sete Cambissolos da região de Irati, Paraná. Para a caracterização foram estudadas a fração argila e a Terra Fina Seca ao Ar do horizonte Bi desses solos, primeiramente determinou-se a densidade de partículas pelo método do picnômetro para posterior utilização no cálculo de sedimentação pela Lei de Stokes e obtenção da fração argila pelo fracionamento físico, que também possibilitou determinar a textura do solo. A análise mineralógica foi feita pela técnica de Difração de Raios X com auxílio de conhecimentos da geologia local, com esses dados e o Método de Rietveld foi feita a quantificação das fases cristalinas apenas na fração argila. A técnica de Fluorescência de Raios X foi utilizada como análise elementar, para comparar com os resultados obtidos com o Método de Rietveld. A densidade de partículas média obtida foi de $2,54 \text{ g.cm}^{-3}$. A classe textural, de acordo com a classificação americana, foi muito argilosa para uma amostra e argilosa para as demais. O refinamento pelo método de Rietveld apresentou bom ajuste, com χ^2 variando de 1,54 a 6,23. A comparação da quantificação química elementar pela Fluorescência e método de Rietveld apresentou algumas divergências, as quais foram atribuídas a imperfeições dos cristais, variação na composição química e presença de substâncias amorfas, que dificultam o ajuste pelo Método de Rietveld e podem levar a erros na quantificação elementar. Foram identificadas de sete a oito fases minerais em cada amostra da fração argila. As fases minerais majoritárias da fração argila foram a caulinita, muscovita e quartzo, e em algumas amostras também a illita e em menor quantidade hematita, goethita, gibbsita, lepidocrocita, calcita. Esses minerais estão de acordo com a geologia e normalmente aparecem associados entre si, principalmente em solos jovens, em que o intemperismo não foi suficiente para transformar totalmente os minerais.

Palavras-chave: Difração de Raios X, Fluorescência de Raios X, Química elementar, Solos pouco intemperizados, Densidade de partículas, Textura.

ABSTRACT

In order to better benefit from agriculture development it is necessary to know the soil physical and chemical properties which enable the reposition of nutrients through mineral and organic fertilization in the correct way. These soil properties might vary according to the content and composition of minerals in the clay fraction. In such a context the objective of this work was to characterize minerals from the clay fraction, of the Bi diagnostic horizon, of seven cambisols from the Irati region in the State of Paraná. For the characterization, clay fraction and air dried fine earth from Bi horizon of these soils were studied. Firstly, the particles density was determined using the pycnometer method in order to be used later for the sedimentation calculation through the Stokes Law and to obtain the clay fraction through physical fractioning, which also determined soil texture. Mineralogical analysis was carried out employing X-ray diffraction supported by the knowledge of local geology, with this data and the Rietveld method, the quantification of crystalline phases in the clay fraction was carried out. X-ray fluorescence technique was employed as elemental analysis, in order to compare to the results obtained by the Rietveld method. The average particle density obtained was $2,54 \text{ gcm}^{-3}$. Textural class according to the American classification was very clayey for one of the samples and clayey for the others. The Rietveld method refinement presented good adjustment, with χ^2 varying from 1,54 to 6,23. Elemental comparison between the fluorescence and the Rietveld method presented some divergences, which were granted to crystal imperfections, chemical composition variation and the presence of amorphous substances, which hampered the adjustment through the Rietveld Method and might lead to mistakes in the elemental quantification. From eight to nine mineral phases were identified in each sample of the clay fraction. The majority mineral phases for this fraction were kaolinite, muscovite and quartz, illite in some samples and in lower amounts hematite, goethite, gibbsite, lepidocrocite and calcite. These minerals are in accordance with the geology and are usually associated among themselves, mainly in young soils, in which weathering was not enough to transform the minerals entirely.

Key words: X-Ray Diffraction, X-Ray Fluorescence, elemental chemistry, Low weathered soils, Particles density, Texture.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1	Amostras de horizontes Bi de Cambissolos Háplicos coletados em Irati, Paraná	25
Figura 3.2	Ilustração do procedimento para obtenção das amostras e as respectivas técnicas utilizadas.....	31
Figura 3.3	Diagrama triangular americano das classes texturais (LEPSCH, 1983)...	33
Figura 4.1	Difratograma da TFSA1.....	47
Figura 4.2	Difratograma da TFSA2	48
Figura 4.3	Difratograma da TFSA3	48
Figura 4.4	Difratograma da TFSA4	49
Figura 4.5	Difratograma da TFSA5.....	49
Figura 4.6	Difratograma da TFSA6	50
Figura 4.7	Difratograma da TFSA7	50
Figura 4.8	Difratograma da ARGILA1	51
Figura 4.9	Difratograma da ARGILA2	51
Figura 4.10	Difratograma da ARGILA3	51
Figura 4.11	Difratograma da ARGILA4	52
Figura 4.12	Difratograma da ARGILA5	52
Figura 4.13	Difratograma da ARGILA6	53
Figura 4.14	Difratograma da ARGILA7	53
Figura 4.15	Difratograma, com ajuste do MR da ARGILA1.....	57
Figura 4.16	Difratograma, com ajuste do MR da ARGILA2.....	58
Figura 4.17	Difratograma, com ajuste do MR da ARGILA3.....	59
Figura 4.18	Difratograma, com ajuste do MR da ARGILA4.....	60
Figura 4.19	Difratograma, com ajuste do MR da ARGILA5.....	61
Figura 4.20	Difratograma, com ajuste do MR da ARGILA6.....	62
Figura 4.21	Difratograma, com ajuste do MR da ARGILA7.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Solos selecionados para estudo e respectivas nomenclaturas.....	26
Tabela 3.2	Descrição das amostras em estudo	26
Tabela 3.3	Análises químicas e físicas do perfil 1 - Cambissolo Háplico Alítico típico	27
Tabela 3.4	Análises químicas e físicas do perfil 2 - Cambissolo Háplico Alítico típico	27
Tabela 3.5	Análises químicas e físicas do perfil 3 - Cambissolo Háplico Alítico típico	28
Tabela 3.6	Análises químicas e físicas do perfil 4 - Cambissolo Háplico Alítico típico	28
Tabela 3.7	Análises químicas e físicas do perfil 5 - Cambissolo Háplico Alítico típico	29
Tabela 3.8	Análises químicas e físicas do perfil 6 - Cambissolo Háplico Alítico típico	30
Tabela 3.9	Informações cristalográficas e químicas da calcita.....	35
Tabela 3.10	Informações cristalográficas e químicas da gibbsita.....	35
Tabela 3.11	Informações cristalográficas e químicas da hematita.....	36
Tabela 3.12	Informações cristalográficas e químicas da lepidocrocita.....	36
Tabela 3.13	Informações cristalográficas e químicas da muscovita.....	37
Tabela 3.14	Informações cristalográficas e químicas da ilita.....	38
Tabela 3.15	Informações cristalográficas e químicas da goethita.....	38
Tabela 3.16	Informações cristalográficas e químicas da caulinita.....	39
Tabela 3.17	Informações cristalográficas e químicas do quartzo.....	39
Tabela 4.1	Teste de médias e desvio padrão (DP) dos valores de densidade de partículas (Dp) obtidos para horizontes Bi de Cambissolos de Irati, Paraná.....	46
Tabela 4.2	Teor das frações areia, argila e silte dos horizontes Bi dos Cambissolos de Irati, Paraná.....	47
Tabela 4.3	Minerais identificados na TFSA e na fração argila para cada amostra	54
Tabela 4.4	Resultados do refinamento pelo MR para a ARGILA1.....	57
Tabela 4.5	Resultados do refinamento pelo MR para a ARGILA2.....	58
Tabela 4.6	Resultados do refinamento pelo MR para a ARGILA3.....	59
Tabela 4.7	Resultados do refinamento pelo MR para a ARGILA4.....	60
Tabela 4.8	Resultados do refinamento pelo MR para a ARGILA5.....	61
Tabela 4.9	Resultados do refinamento pelo MR para a ARGILA6.....	62
Tabela 4.10	Resultados do refinamento pelo MR para a ARGILA7.....	63
Tabela 4.11	Teores dos óxidos e limites de detecção (g Kg ⁻¹) na fração Terra Fina Seca ao Ar e na fração argila dos horizontes Bi de Cambissolos do município de Irati, Paraná.....	64
Tabela 4.13	Teores elementares obtidos pela FRX e pelo MR.....	65

LISTA DE SIGLAS

ARGILA	Fração argila das amostras de solo
Ca	Caulinita
Cc	Calcita
Cfb	Clima mesotérmico úmido
Cu K α	Radiação de cobre K α
D	Diâmetro de partícula
DBWS	Programa que utiliza o MR para refinamento de estrutura
Ddw	Medida estatística na correlação nas diferenças do padrão calculado e observado
dl	Densidade da água
Dp	Densidade de partículas
DRX	Difração de Raios X
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EXPGUI	Interface gráfica para o programa GSAS
FAO	Food and Agriculture Organization of United Nations
FASCA	Física Aplicada à Solos e Ciências Ambientais
Fd	Feldspato
FF	Fracionamento Físico
FRX	Fluorescência de Raios X
g	Aceleração da gravidade
Gb	Gibbsita
Go	Goethita
GSAS	Programa que utiliza o MR para refinamento de estrutura
h	Altura do cilindro
He	Hematita
hkl	Índices de Miller
IAC	Instituto Agronômico de Campinas
Il	Ilita
I	Intensidade dos picos de DRX
K α	1º linha mais forte produzida pelos raios X
Lp	Lepidocrocita
LD	Limite de detecção
MR	Método de Rietveld
Mu	Muscovita
Qz	Quartzo
R _p	Índice da qualidade do refinamento
R _{wp}	Índice ponderado da qualidade do refinamento em relação aos pontos do perfil de DRX
R _{wp exp.}	Índice estatisticamente esperado para o índice R _{wp}
SIROQUANT	Programa que utiliza o MR para refinamento de estrutura
t	Tempo de sedimentação
TFSA	Terra Fina Seca ao Ar
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa
η	Viscosidade da água
θ	Ângulo de incidência dos Raios X
χ^2	Qualidade do refinamento

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	12
1.1 DENSIDADE DE PARTÍCULAS E TEXTURA DE SOLOS	14
1.2 MINERALOGIA DE SOLO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X E O MÉTODO DE RIETVELD.....	15
1.3 QUÍMICA ELEMENTAR DE SOLOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	18
1.4 OS CAMBISSOLOS	19
1.5 OS CAMBISSOLOS DO CENTRO-SUL DO PARANÁ	20
 CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS.....	 24
2.1 OBJETIVO GERAL.....	24
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
 CAPÍTULO 3 - MATERIAL E MÉTODOS.....	 25
3.1 CARACTERÍSTICAS DA REGIÃO E SOLOS ESTUDADOS	25
3.2 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE PARTÍCULAS	31
3.3 OBTENÇÃO DA FRAÇÃO ARGILA PELO FRACIONAMENTO FÍSICO E DETERMINAÇÃO DA TEXTURA.....	32
3.4 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DA FRAÇÃO ARGILA.....	32
3.4.1 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	32
3.4.2 CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO MINERAL PELO MÉTODO DE RIETVELD.....	34
3.5 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	44
 CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	 46
4.1 DENSIDADE DE PARTÍCULAS	46
4.2 TEXTURA DO SOLO	46
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	47
4.4 MÉTODO DE RIETVELD	56
4.5 ANÁLISE QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	64
 CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS	 66
 REFERÊNCIAS	 69

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A agricultura científica possibilitou ampliar os limites impostos pela baixa fertilidade provocada por causas naturais ou por exaustão de certos solos no desenvolvimento agrícola de vastas regiões. Solos anteriormente considerados impróprios para o cultivo, com a reposição de nutrientes por adubação mineral e orgânica, hoje podem ser ocupados com atividades agrícolas por terem sua produtividade restaurada (RAIJ, 1991; LOPES; GUILHERME, 2007; CENTURION et al., 2007).

Na porção sólida inorgânica dos solos há uma mistura de minerais, de forma que a presença e quantidade dos mesmos dependem dos constituintes do material de origem e das condições sob as quais o solo se formou (DANA, 1969a; TROEH; THOMPSON, 2007; MEURER, 2007). Em grande parte, o solo é constituído pela união de silicatos através do compartilhamento do oxigênio, os interstícios dessas estruturas podem estar ocupados por íons magnésio, ferro, cálcio, sódio e potássio. A união das diversas estruturas pelo compartilhamento do oxigênio dá origem a uma diversidade de configurações estruturais (DANA, 1969a; KLEIN; HURLBUT JR, 1993; PRESS et al., 2006; KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009a; TEIXEIRA et al., 2009).

O comportamento do solo, muitas vezes, é definido pelos minerais da fração argila, na qual ocorre maior adsorção de nutrientes e fertilizantes, em função da maior área superficial específica e da capacidade de troca iônica (COSTA, 2004; OLIVEIRA, 2001; MEURER, 2007). Atualmente, são reconhecidas três principais famílias silicatadas de minerais, caulinita, ilita e montmorilonita. Essas famílias apresentam variações marcantes em plasticidade, coesão e adsorção (BUCKMAN, 1976; CENTURION et al., 2007). Nos solos brasileiros, os minerais de maior ocorrência na fração argila são os óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio e a caulinita (OLIVEIRA, 2001; MEURER, 2007).

A relevância da caracterização mineralógica para o melhor conhecimento do comportamento do solo fica evidente nos trabalhos de Giarola, Silva e Imhoff (2002), que observaram relação entre densidade de partículas e densidade do solo com teores de óxidos de ferro e de alumínio em solos da região sul do Brasil. Ghidin et al. (2006a) e Centurion et al. (2007) verificaram a influência da mineralogia da fração argila com propriedades físicas de Latossolos. Silva, et al. (2008) observaram a influência da mineralogia da fração argila sobre a relação entre pH em CaCl_2 e saturação por bases. Corrêa et al. (2008a) verificaram a influência da mineralogia dos solos com a formação de horizontes coesos e fragipãs.

Eberhardt et al. (2008) relacionaram características mineralógicas com a disponibilidade e retenção de fósforo. Camargo et al. (2008) avaliaram as características cristalográficas de Latossolos com o padrão de distribuição espacial desses solos. Gonçalves et al. (2008) verificaram qualitativamente a influência dos diferentes manejos na mineralogia de Latossolos e Giarola et al. (2009), a contribuição da mineralogia da fração argila na formação de horizontes coesos. Visando o melhor conhecimento de solos pela caracterização mineralógica tem-se como exemplos, Oliveira (2003) que avaliou o grau de evolução de Latossolos. Lima et al. (2006a) que estudaram os solos da Amazônia Ocidental e Marques et al. (2007) estudaram os Cambissolos do arquipélago Fernando de Noronha, Pernambuco.

Neste contexto, fica clara a importância da caracterização mineralógica do solo, principalmente da fração argila, para compreender o comportamento físico-químico do mesmo, e por sua vez, definir as práticas agrícolas mais adequadas.

A técnica de Difração de Raios X (DRX) permite a caracterização mineral de forma eficiente. No entanto, como os solos são constituídos de vários minerais, muitos dos quais com composição química e estrutura cristalográfica semelhantes, os resultados obtidos pela DRX em análise de solos apresentam sobreposição de picos de difração (BRINDLEY; BROWN, 1980; MOORE; REYNOLDS JR, 1989; FABRIS et al., 2009). Por consequência, a confirmação dos minerais utilizando-se apenas dessa técnica necessita de tratamentos químicos e análise dos difratogramas antes e após os ataques químicos, ou ainda, da associação com outras técnicas como, por exemplo, Espectroscopia na Região do Infravermelho e Espectroscopia Mössbauer. Como exemplos de estudos em solos com a utilização da DRX e outras técnicas, têm-se: Scapin (2003) que fez tratamento químico e térmico das amostras e pode confirmar a presença da ilita e de interestratificados por comparação dos picos de difração da amostra natural, glicolada e aquecida a 400°C e 500°C; Figueiredo et al. (2006) em seus estudos de caracterização mineralógica dos óxidos de ferro de solos de Minas Gerais verificaram a presença de quartzo, gibbsita, caulinita e goethita por DRX, e pela técnica de Mössbauer confirmaram a coexistência de goethita e hematita. Menezes et al. (2009) determinaram a composição de argilas esmectíticas por análise térmica diferencial e microscopia eletrônica de varredura e Martins (2009) utilizou Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier para verificar a influência de manejos em diferentes profundidades na mineralogia de Latossolos.

A quantificação de minerais é um processo fundamental na caracterização mineralógica de solos (FABRIS et al., 2009). As técnicas mais utilizadas para a quantificação mineralógica são análises termogravimétricas e método do padrão interno. O Método de

Rietveld (MR), bastante utilizado no refinamento de estrutura e quantificação de fases de materiais policristalinos, também vem sendo utilizado para estudo mineralógico de solos (FABRIS et al., 2009). Este método se destaca por não necessitar de curva de calibração, permitir a identificação das fases cristalinas, quantificar os óxidos e silicatos de um mesmo cátion em uma amostra, permitir a quantificação de amorfos e minimizar o risco de erros na quantificação. Para avaliar se a quantificação mineralógica pelo MR foi bem sucedida, além de verificar os índices de ajuste, pode-se também determinar a composição química elementar da amostra, a partir dessa quantificação com base nas estequiometrias das estruturas cristalinas propostas para os minerais e comparar com os resultados da quantificação elementar da técnica de Fluorescência de Raios X (FRX). Trabalhos de Jones e Knolwton (2000), Alves et al. (2007, 2008) são alguns exemplos da utilização da FRX para quantificar os elementos químicos constituintes e comparar os resultados da quantificação mineralógica utilizando dados de DRX pelo MR.

Para este estudo escolheu-se os Cambissolos da região Centro-Sul, por serem responsáveis pela maior parte da produção de arroz, feijão e milho do Estado (BENASSI, 2008). Algumas pesquisas sobre o comportamento físico-químico dos Cambissolos associado à sua composição mineralógica foram realizadas recentemente (WEIRICH NETO; ROSA; GOMES, 2002; MARQUES et al., 2007; PORTUGAL et al., 2008; GOMES et al. 2007; FERREIRA, 2008).

O objetivo desta pesquisa foi caracterizar os minerais da fração argila do horizonte Bi de Cambissolos da região Centro-Sul do Paraná, por meio das técnicas de DRX e do MR com o programa computacional GSAS e comparar com os resultados obtidos pela técnica de FRX. Para isso assumiu-se como hipótese que os resultados da quantificação mineralógica das fases cristalinas presentes nas amostras obtidos com o programa computacional GSAS seriam satisfatórios.

1.1 DENSIDADE DE PARTÍCULAS E TEXTURA DE SOLOS

Para a separação das partículas de solo – cascalho, areia, silte e argila (REICHARDT, 1985) – feita por meio do fracionamento físico que se baseia na Lei de Stokes, é necessário determinar a densidade de partículas de solo em razão do tempo de sedimentação (REICHARDT, 1985; DAY, 1965).

A Lei de Stokes apóia-se na similaridade geométrica (diâmetros equivalentes) e descreve a velocidade de queda de uma partícula imersa em meio fluido. Admite-se que a

sedimentação se dá com movimento uniforme devido ao atrito com o líquido contrabalançar a aceleração (COSTA, 2004; REICHARDT, 1985). Todavia a queda das partículas argilosas não obedece perfeitamente a Lei de Stokes porque as partículas não são esféricas, possuem cargas elétricas, e ainda, a queda não é perfeitamente livre (GOMES, 1986). O diâmetro que se considera é o de esferas do mesmo material que cairiam com velocidade igual a das partículas em questão. E desde que se usem suspensões terrosas de concentração baixa, pode-se dizer que os resultados são suficientemente satisfatórios (COSTA, 2004). A validade da Lei de Stokes para o cálculo do tempo sedimentação em análises de solos é descrita por Lima e Luz (2001).

A densidade de partículas, utilizada na Lei de Stokes para o cálculo de sedimentação é expressa pela razão entre a massa total das partículas sólidas do solo pelo volume total, excluindo os espaços porosos entre as partículas (BLAKE, 1965). Para a maioria dos solos minerais varia de $2,60 \text{ g.cm}^{-3}$ a $2,75 \text{ g.cm}^{-3}$, faixa de densidade do quartzo, feldspato e silicatos coloidais, os quais compõem a maior parte desses solos (BUCKMAN, 1976). Entretanto, quando há ocorrências de quantidades significativas de minerais pesados, a densidade de partículas pode exceder $2,75 \text{ g.cm}^{-3}$ (BUCKMAN, 1976), e pode chegar a $1,25 \text{ g.cm}^{-3}$ no caso de horizontes com teor de matéria orgânica elevada (COSTA, 2004). Existem vários métodos para se determinar a densidade de partículas do solo, estes possibilitam a determinação da densidade real pelo volume deslocado quando o solo é imerso em um líquido (BLAKE, 1965; REICHARDT, 1985). Os métodos mais usuais são o método do picnômetro e o método do balão volumétrico (GUBIANI; REINERT; REICHERT, 2006).

As proporções de argila, silte, e areia, existentes na fração mineral indicam a textura do solo (LEPSCH, 1983). Cada solo recebe uma designação referente à sua textura, a qual dá uma idéia do tamanho das partículas mais frequentes e abundantes (COSTA, 2004).

Para se determinar a classe textural existem várias classificações, as mais utilizadas são definidas pelo diagrama triangular internacional e pelo diagrama triangular americano das classes texturais, este último é adotado pela Embrapa, e suas principais classes texturais são: muito argilosa, argilosa, média, siltosa e arenosa (LEPSCH, 1983; OLIVEIRA, 2001).

O comportamento físico e químico dos solos minerais depende das proporções relativas de areia, silte e argila, isto é, da sua textura. Ao determinar a textura do solo, pode-se ter uma idéia de algumas características do mesmo.

1.2 MINERALOGIA DE SOLO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X E O MÉTODO DE RIETVELD

De todos os métodos da química analítica para a caracterização de matérias, somente a DRX é capaz de fornecer informações qualitativas e quantitativas dos minerais constituintes de uma mistura (BRINDLEY; BROWN, 1980).

A DRX é considerada uma técnica padrão na identificação e no estudo de minerais (BRINDLEY; BROWN, 1980; MOORE; REYNOLDS JR, 1989; FABRIS et al., 2009), não destrutiva e rápida, na qual feixes de raios X incidem em uma família de planos da amostra em um ângulo θ , e se a Lei de Bragg for satisfeita, ocorre a difração (WHITTIG, 1965; CULLITY, 1978; BORGES, 1980; SCHULZE, 1989).

Para análise de solos por DRX, geralmente utiliza-se o método do pó, em que o comprimento de onda é mantido constante e se varia o ângulo de difração. Como resultado se obtém uma representação gráfica do arranjo atômico no retículo cristalino (CULLITY, 1978; BRINDLEY; BROWN, 1980; SCHULZE, 1989). A intensidade dos picos de difração fornece uma base para a estimativa da concentração dos minerais presentes na amostra, e é afetada pelos seguintes fatores: fator de polarização, fator de estrutura, fator de multiplicidade, fator de Lorentz, fator de absorção e fator de temperatura, os quais devem ser considerados para análise quantitativa (WHITTIG, 1965; HILL; HOWARD, 1987; CULLITY, 1978). Há vários fatores em relação à natureza física e química da amostra, como a descontinuidade nos cristais, variação na composição química e presença de substâncias amorfas que podem influenciar muito na intensidade de difração e, portanto, na validade da estimativa quantitativa dos minerais (WHITTIG, 1965; HILL; MADSEN, 2006).

O padrão de difração é tipicamente apresentado como um gráfico com os ângulos de difração ou distância interplanar, pela intensidade de linhas difratadas dos planos cristalinos. Se existirem várias fases, o resultado será de difratogramas superpostos, um para cada fase, as quais podem ser identificadas utilizando técnicas de reconhecimento de padrões com base em um arquivo de padrões monofásicos (WHITTIG, 1965; CULLITY, 1978; BRINDLEY; BROWN, 1980). O fato de ocorrer sobreposições de picos de difração das fases minerais da amostra, exige um estudo que envolva mais técnicas, ou ataques químicos para a identificação dos minerais (WHITTIG, 1965; HSU, 1989). No entanto, informações adicionais, como os dados da geologia e material de origem, cor, granulometria, entre outras, ajudam a restringir o número de possíveis fases identificáveis e facilitam a interpretação dos difratogramas (FABRIS et al., 2009), principalmente quando não for possível a realização de técnicas que possam confirmar a presença dos minerais.

O Método de Rietveld faz o ajuste do perfil calculado sobre o perfil observado – difratograma do modelo teórico calculado da estrutura em estudo e difratograma obtido

experimentalmente, respectivamente – pelo método dos mínimos quadrados (RIETVELD, 1967; RIETVELD, 1969; YOUNG, 2002) e se utiliza de programas computacionais para efetuar o ajuste desses perfis. A quantificação é obtida por meio dos fatores de escalas de cada fase (HILL; HOWARD, 1987; BISH; HOWARD, 1988). Alguns programas são de acesso livre como o GSAS (LARSON; VON DREELE, 2004) e DBWS (YOUNG; LARSON; PAIVA-SANTOS, 2000) e outros são comerciais, como o SIROQUANT (TAYLOR; HINCZAK, 2003). Brinatti (2001) e Gonçalves (2008) utilizaram o DBWS, Alves, Mascarenhas e Vaz (2005), Alves et al. (2007, 2008) utilizaram o SIROQUANT para a quantificação mineral de solos.

Para avaliar a qualidade do refinamento existem alguns índices de confiabilidade que devem ser observados. De maneira geral, esses índices informam a qualidade do ajuste entre o perfil observado e o calculado como também a qualidade do refinamento de estrutura cristalina de cada fase (YOUNG, 2002). Estes índices podem ser consultados nos respectivos manuais de cada programa, por exemplo, GSAS (LARSON; VON DREELE, 2004) e DBWS (YOUNG; LARSON; PAIVA-SANTOS, 2000).

Em um dos trabalhos pioneiros em solos Weidler et al. (1998) quantificaram os minerais de um solo de Mali pelo MR e obtiveram bons índices de ajuste, com S próximo de 2, ao comparar a quantificação elementar por FRX e MR observaram boa concordância para o Fe, Al e Ti, e baixa concordância para o Si. Jones e Knolwton (2000) estimaram a quantidade de amorfo em solos do Hawai. Dermatas e Dadachov (2003) analisaram amostras de solos que continham montmorilonita contaminadas por chumbo. Zabala et al. (2007) testaram o método de Rietveld para amostras de diferentes solos da Argentina, e compararam com os resultados obtidos por métodos clássicos de quantificação por DRX, observaram menor erro com o MR. Estritamente em argilas, Ruan e Ward (2002) analisaram material mineral rico em argilas de uma região de carvão mineral betuminoso. Wan et al. (2002) quantificaram o material amorfo em tamanhos de partícula de argila em solos com comportamento de plasticidade, contração e molhamento.

O uso do MR em solos brasileiros é ainda pouco comum. Todavia, Brinatti (2001) fez a caracterização mineralógica em três solos diferentes usando a DRX e o MR pelo programa computacional DBWS, de forma a confirmar os minerais pelas técnicas de Espectroscopia na Região do Infravermelho e Espectroscopia Mössbauer, obteve S entre 3,24 e 13,52. Viana et al. (2006) estudaram os óxidos de ferro da fração grosseira do solo. Alves et al. (2007) observaram boa correlação do MR com a técnica de FRX, para a fração argila de Latossolos, e assim confirmaram a utilidade potencial do MR para a quantificação mineral.

Corrêa et al. (2008b) em seus estudos com solos da Amazônia, verificaram a coexistência de caulinita monoclinica e caulinita triclinica, devido a obtenção de índices do ajuste insatisfatórios apenas com a fase mineral da caulinita monoclinica, os quais melhoraram significativamente ao incorporar a caulinita triclinica como fase mineral adicional, também observaram boa estimativa dos minerais goethita e hematita, com subestimativa da goethita em relação as técnicas de extração por DCB e espectroscopia de reflectância difusa. Gonçalves (2008) verificou a influência dos três manejos, plantio convencional, plantio direto e preparo mínimo na mineralogia de Latossolos da região de Ponta Grossa, Paraná, utilizando as técnicas de FRX e DRX associado ao MR. Leite (2008) caracterizou e quantificou os minerais da fração silte de Latossolos pelas técnicas de DRX associado ao MR com o programa computacional DBWS e obteve $S = 5,91$ e $6,26$ e boas correlações entre MR e FRX para quantificação elementar. Os poucos estudos que utilizaram o MR para a caracterização mineralógica de solos brasileiros foram aplicados à Latossolos.

Ao comparar o MR com o Método da Calorimetria Diferencial Exploratória, utilizando o método da alocação como padrão, Alves et al. (2008) obtiveram maior exatidão com o MR nos estudos com Latossolos. Entretanto, Kahle, Kleber e Jahn (2002) compararam métodos baseados na DRX, e concluíram que devido ao grau de desordem estrutural e de interestratificações dos minerais de argila do solo, esses métodos são capazes apenas de fornecer uma estimativa aproximada da realidade.

A grande dificuldade encontrada no MR é a escolha de modelos cristalográficos adequados, que sejam representações da estrutura cristalina dos minerais presentes na amostra (ALVES; MASCARENHAS; VAZ, 2005). As principais fontes de erro do MR, na análise quantitativa são encontradas em Oliveira et al. (2006); Young (2002); Hill e Madsen (2006).

1.3 QUÍMICA ELEMENTAR DE SOLOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A análise química elementar de amostras de solos tem como objetivo caracterizá-los qualitativa e quantitativamente (ABREU JR et al., 2009; KLEIN; HURLBUT JR, 1993). Dentre as diversas técnicas utilizadas, a FRX destaca-se por ser uma técnica instrumental, não destrutiva e por permitir a determinação simultânea de vários elementos com uma ampla faixa de números atômicos, de modo rápido e com baixo custo. (ABREU JR et al., 2009; CARNEIRO; NASCIMENTO FILHO, 1996).

A FRX permite identificar os elementos presentes na amostra e determinar suas concentrações pelas intensidades dos raios X característicos emitidos por esses elementos após serem bombardeados por raios X com energia suficiente (JONES, 1982; JENKINS,

1999; CARNEIRO; NACIMENTO FILHO, 1996; CULLITY, 1978; KLEIN; HURLBUT JR, 1993).

Existem duas variantes para a técnica, por dispersão de comprimento de onda e por dispersão de energia (CULLITY, 1978): a segunda apresenta menos sensibilidade analítica e maior interferência espectral, mas tem sido muito usada devido ao custo reduzido em relação à primeira (ABREU JR et al., 2009). Em espectrômetros de comprimento de onda dispersiva, o feixe de raios policromáticos de comprimentos de ondas característicos provenientes da amostra é disperso por um cristal com espaçamento interplanar conhecido. No espectrômetro por energia dispersiva, os comprimentos de onda da radiação emitida pela amostra são separados com base em suas energias (CULLITY, 1978; JENKINS, 1999).

Os outros métodos de quantificação química elementar requerem a solubilização da amostra de solo por meio de digestão ácida ou de fusão alcalina, sendo assim mais trabalhosos (ABREU JR et al., 2009; KLEIN; HURLBUT JR, 1993). Um método muito utilizado é o do ataque sulfúrico, esse, em alguns casos, apresenta resultados comparáveis com os obtidos por FRX. Coelho e Vidal-Torrado (2000) determinaram a concentração total de elementos químicos na Terra Fina Seca ao Ar, por ataque sulfúrico e FRX, obtendo resultados semelhantes com as duas técnicas e Coelho e Vidal-Torrado (2003), não observaram diferenças significativas entre esse método e a FRX para os elementos ferro e manganês.

Uma desvantagem da FRX é a absorção das radiações primárias e características pela amostra, que implica em dificuldade para a realização da análise quantitativa (CARNEIRO; NACIMENTO FILHO, 1996). Simabuco e Nascimento Filho (1994) fizeram um estudo sobre a melhor condição experimental para análise quantitativa de amostras geológicas por FRX, considerando correções de absorção.

Entretanto, a técnica de FRX tem sido usada em uma série de aplicações em amostras sólidas *in natura* (ABREU JR et al., 2009). Coelho e Vidal-Torrado (2000) determinaram a concentração de Fe e Mn de solos do município de Pindorama (SP) por FRX e Coelho e Vidal-Torrado (2003) utilizaram a FRX para avaliar os atributos químicos de solos de São Paulo.

1.4 OS CAMBISSOLOS

Os Cambissolos são definidos sucintamente pela Classificação Brasileira de Solos como solo mineral com horizonte B incipiente, “Bi” (OLIVEIRA, 2001), ou seja, pouco desenvolvido, apresentam certo grau de evolução do horizonte B, suficiente para o desenvolvimento de cor ou estrutura, porém, não o suficiente para alterar completamente

minerais primários de fácil intemperização (RESENDE; CURI; SANTANA, 1988; OLIVEIRA, 2001). Os Cambissolos podem ser comparados com “Cambisols” no Sistema da Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), conhecido como sistema internacional e com “Inceptisols” no Sistema do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, Soil Taxonomy, conhecido como sistema americano (HARIDASAN, 1994; OLIVEIRA, 2001), porém em alguns casos estes apresentam características diferentes (OLIVEIRA, 2001).

Muitas vezes os Cambissolos apresentam características semelhantes a dos Latossolos. Porém, um típico horizonte B incipiente, horizonte diagnóstico da classe dos Cambissolos, apresenta algumas das seguintes características: capacidade de troca catiônica e índice Ki relativamente elevado, teores apreciáveis de minerais primários facilmente intemperizáveis, altos teores de silte em relação à argila, determinando uma relação de silte/argila acima de 0,6, (RESENDE; CURI; SANTANA, 1988; CURCIO, 1994). Semelhante ao horizonte câmbico do Soil Taxonomy e FAO (OLIVEIRA, 2001).

1.5 OS CAMBISSOLOS DO CENTRO-SUL DO PARANÁ

Os Cambissolos da região Centro-Sul do Paraná foram formados a partir de rochas sedimentares pertencentes à formação Teresina, constituída por argilitos, folhelhos, siltitos e arenitos muito finos, com laminações *flaser*, além de laminação ondulada, microlaminação cruzada, gretas de contração, marcas onduladas e diques de arenitos (BENASSI, 2008; MINEROPAR, 2004). Essa formação implica em maior probabilidade dos constituintes serem minerais argilosos, sais solúveis e grãos de minerais inertes (DANA, 1969a; PRESS et al., 2006; TEIXEIRA et al., 2009).

Os minerais mais comuns nas rochas sedimentares são o quartzo, feldspato, os argilominerais, e os mais comuns em sedimentos precipitados química ou biologicamente são a calcita, dolomita, gipso e halita (PRESS et al., 2006; TEIXEIRA et al., 2009).

Como se trata de solos que estão em processo de formação, é de se esperar que ainda preservem características do material de origem (TROEH; THOMPSON, 2007). Minerais como o feldspato ocorrem frequentemente em solos jovens, e podem ser ausentes em solos mais desenvolvidos por ser um mineral primário menos resistente (KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009b). Ao contrário o quartzo e a muscovita são muito resistentes ao intemperismo, e podem ser observados em solos intensivamente intemperizados (KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009b).

Para auxiliar no processo de identificação dos minerais recorre-se a informações geológicas do solo, uma vez que no solo ocorrem mudanças progressivas na composição mineral (TROEH; THOMPSON, 2007), dependendo do material de origem e de condições sob as quais o solo se formou. Gonçalves et al. (2006) caracterizaram os argilominerais da Formação Codó do nordeste do Brasil, para isso utilizaram as técnicas de difratometria de Raios x, análises petrográficas, petrografia óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura e conhecimentos da geologia para prever os possíveis minerais constituintes, identificaram como os minerais, illita, caulinita, esmectita e quartzo.

Os minerais mais comuns nos Cambissolos da região Centro-Sul do Paraná, município de Irati, são descritos, a seguir, com ênfase em suas principais características.

Minerais primários: Muscovita, quartzo e feldspato.

A muscovita pertence ao grupo dos filossilicatos, e devido as suas características, ainda faz parte de um grupo menor, as micas, sendo que a muscovita é uma das micas mais importantes e relevantes em solos. Trata-se de um mineral primário que ocorre associado ao quartzo e ao feldspato (DANA, 1969a; PRESS et al., 2006) e em uma grande variedade de ambientes geológicos (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1966; KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009b). Como outras micas, pode aparecer em grande quantidade em solos originados de folhelhos, argilitos e arenitos, principais constituintes da formação Teresina (MINEROPAR, 2004). Devido ao intemperismo, vários minerais podem surgir tendo a muscovita como precursor, como exemplos têm se illita, vermiculita, caulinita, gibbsita e haloisita (KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009b).

O quartzo pertencente ao grupo dos tectossilicatos é o mineral mais frequente nas frações areia e silte na maioria dos solos e ocorre em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1966; KLEIN; HURLRBUT JR, 1993; KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009a). Os tectossilicatos são óxidos de silício formados pela repetição de tetraedros formados por um silício coordenado por quatro oxigênios, em que cada oxigênio esta ligado ao silício de tetraedros adjacentes. Nas rochas está associado, principalmente, com o feldspato e com a muscovita (DANA, 1969a). No solo concentra-se nas frações areia e silte e em menor teor na fração argila grossa (ALLEN; HAJEK, 1989; KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009a).

Os feldspatos formam um dos grupos minerais mais importantes, são silicatos de alumínio com potássio, sódio, cálcio e raramente, bário. Associado principalmente com o quartzo e com a muscovita (DANA, 1969a). Presente nas frações areia e silte de muitos solos (KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009b). Sua quantidade varia com a rocha de origem e com a

intensidade das reações de intemperização (ALLEN; HAJEK, 1989; KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009b). A partir do feldspato podem ser formadas montmorilonita, caulinita, haloisita e até a gibbsita (KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009b).

Minerais secundários: Caulinita, Ilita, óxidos de ferro, gibbsita, calcita.

A Caulinita é um silicato pertencente ao grupo dos filossilicatos, normalmente o principal mineral da fração argila nos solos sob condições tropicais e úmidas, sendo constituinte de praticamente todas as classes de solos brasileiros, derivada principalmente por alteração dos silicatos de alumínio, a partir da liberação de seus constituintes para a solução com o intemperismo químico e posterior precipitação de silício e alumínio (KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009b; KLEIN; HURLBUT JR, 1993). Apesar de qualquer mineral primário fonte de silício e alumínio apresentar potencial de formação desse mineral, é mais comum que ocorra a partir de micas e feldspato (MELO; WYPYCH, 2009; ALLEN; HAJEK, 1989). A caulinita é encontrada em mistura com o feldspato, nas rochas em processo de alteração, ou seja, solos jovens (DANA, 1969a; KLEIN; HURLBUT JR, 1993). Frequentemente apresenta baixo grau de cristalinidade, como os demais argilominerais, pois a desordem estrutural é intensa em cristais pequenos e em materiais com composição variável (MELO; WYPYCH, 2009; FARMER, 1974). Corrêa et al. (2008b) verificaram predomínio da caulinita e coexistência de caulinita triclínica e monoclínica em Argilossolos, Latossolos e Espodossolos e Giarola et al. (2009) observaram predominância de caulinita em horizontes coesos de solos do Tabuleiro Costeiro.

A ilita é um mineral argiloso, do grupo dos filossilicatos, estruturalmente semelhante às micas (DANA, 1969a; DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1966; TROEH; THOMPSON, 2007). Difere da muscovita por possuir mais sílica e menos potássio (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1966; BRINDLEY; BOWN, 1980; MOORE; REYNOLDS JR, 1989; TROEH; THOMPSON, 2007). Na ilita ocorre menos substituição do silício pelo alumínio, e o potássio é substituído parcialmente pelo cálcio e pelo magnésio (DANA, 1969a). Constituinte principal em muitos folhelhos e argilitos (DANA, 1969a; DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1966), também observada em grandes quantidades em solos da formação Teresina (SILVA et al., 2006). As ilitas dos sedimentos podem ter se depositado depois da formação por meteorização de silicatos, principalmente feldspatos. Também podem ocorrer por degradação da muscovita ou por recristalização de sedimentos coloidais em condições apropriadas (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1966). A ação do intemperismo no solo pode transformar a ilita gradualmente em esmectita e caulinita (TROEH; THOMPSON, 2007).

Os óxidos de ferro são minerais presentes em quase todos os solos brasileiros, representados principalmente por goethita e hematita, esses responsáveis pela coloração bruno-amarelada e avermelhada respectivamente dos solos (KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009a). A goethita é o óxido de ferro mais comum e frequente nos solos, ocorrendo comumente associada com a hematita (SCHULZE, 1989; KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009a). Enquanto a formação da goethita é favorecida em locais mais úmidos e frios, com teores elevados de matéria orgânica e com baixa concentração de ferro, a hematita, formada a partir de seu precursor ferrihidrita, ocorre preferencialmente em ambientes secos, com baixo teor de matéria orgânica e alta concentração de ferro no material de origem. Por ser formada nas primeiras etapas de intemperismo dos minerais primários, a goethita acumula em solos jovens, ou nos horizontes próximos a rocha (KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009a; COSTA; BIGHAM, 2009).

Em ambientes mal drenados, os óxidos de ferro podem ser submetidos a ciclos de oxidação e redução, originando precipitados de baixa cristalinidade na forma de ferrihidrita e lepidocrocita. A lepidocrocita é formada pela oxidação da fougierita e ocorre em solos de diferentes condições climáticas do planeta. Associa-se preferencialmente com a goethita, seu polimorfo e raramente com a hematita (COSTA; BIGHAM, 2009).

A gibbsita é o mineral mais comum de hidróxido de alumínio em solos, forma-se a partir da dissolução de qualquer aluminossilicato em ambientes de forte intemperização, em que os filossilicatos não se formam devido à intensa lixiviação de silício (SCHULZE, 1989; KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009b). Teores significativos de gibbsita estão usualmente relacionados com climas quentes e úmidos, alta precipitação pluvial e drenagem livre, sendo favorecida com materiais de origem bastante envelhecidos e alterados (SCHULZE, 1989; KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009b). Baixas proporções podem ocorrer em solos de clima temperado (KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009b).

Pertencente ao grupo dos carbonatos, a calcita é um importante mineral constituinte das rochas sedimentares, ocorrendo como massas rochosas sedimentares espalhadas amplamente. Nas rochas ígneas aparece como mineral secundário como produto da decomposição de silicatos de cálcio. A calcita age como material de cimentação em alguns arenitos de coloração clara (DANA, 1969a; PRESS et al., 2006; TROEH; THOMPSON, 2007).

CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar e quantificar os minerais da fração argila dos horizontes Bi de diferentes Cambissolos da Região de Irati, Paraná por meio da técnica de Difração de Raios X (DRX) associada ao Método de Rietveld (MR), e comparar com os resultados obtidos pela técnica de Fluorescência de Raios X (FRX). De modo a gerar informações básicas que possibilitem um melhor entendimento do comportamento e funcionamento físico-químico destes solos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar os elementos químicos totais presentes em amostras da Terra Fina Seca ao Ar e da fração argila de horizontes Bi de diferentes Cambissolos por FRX;

Caracterizar os minerais presentes em amostras da Terra Fina Seca ao Ar e da fração argila de horizontes Bi de diferentes Cambissolos por DRX, e utilizar conhecimentos da geologia local para auxiliar na identificação dos minerais;

Quantificar os minerais presentes, que se apresentam em fases cristalinas, na fração argila de horizontes Bi de diferentes Cambissolos pelo MR.

CAPÍTULO 3 - MATERIAL E MÉTODOS

3.1 CARACTERÍSTICAS DA REGIÃO E SOLOS ESTUDADOS

O estudo foi realizado na região Centro-Sul do Paraná, especificamente no município de Irati, localizado no segundo planalto paranaense. A região está situada sobre as rochas sedimentares da formação Teresina, constituída por argilitos, arenitos, siltitos e folhelhos. O clima da região é do tipo Cfb (mesotérmico úmido), conforme Köppen, com precipitações médias anuais de 1.804 mm bem distribuídos durante o ano todo e temperaturas médias variando entre 14° e 18 °C (MINEROPAR, 2004; BENASSI, 2008).

No estudo foram utilizados os horizontes Bi de sete Cambissolos comumente explorados pelas comunidades rurais daquela região. Na Figura 3.1 são apresentadas as sete amostras coletadas.

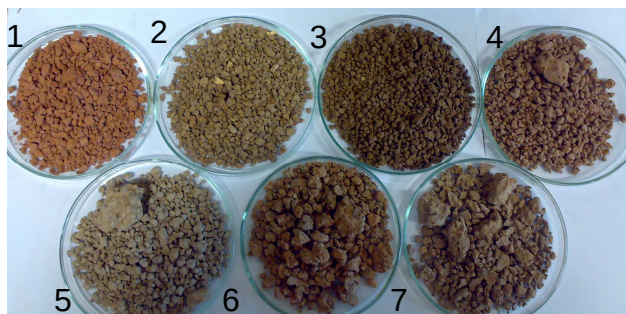


Figura 3.1 Amostras de horizontes Bi de Cambissolos Háplicos coletados em Irati, Paraná: 1- Terra Preta do Cerro da Ponte Alta, 2- Terra Preta da Barra Mansa, 3- Terra Areia, 4- Terra Amarela, 5- Terra Branca Solta, 6- Terra Branca Batumadeira, 7- Terra Branca Batumadeira sob Floresta.

As amostras de solos dos horizontes Bi foram secas em estufa a 60 °C e passadas em peneira de 2 mm de diâmetro para a obtenção da Terra Fina Seca ao Ar (TFSA) (CURI, 1993). Na Tabela 3.1 são apresentadas as classificações dos solos de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2006). Para tanto, recorreu-se ao trabalho realizado por Benassi (2008), no qual se tem: dados da geologia local, aqui apresentadas de forma resumida na Tabelas 3.2 e informações químicas e físicas, apresentadas nas Tabelas 3.3 a 3.8, exceção feita para amostra testemunha, perfil 7; juntamente com os dados de densidade de partículas, composição granulométrica e índices Ki e Kr (análise elementar por FRX), obtidos no presente estudo.

Tabela 3.1- Solos selecionados para estudo e respectivas nomenclaturas.

Tipo de Solo ¹	Tipo de Solo ²		Siglas ⁴	
			TFSA	Fração argila
Cambissolo Háplico Alítico típico	Terra Preta do Cerro da Ponte Alta	perfil 1	TFSA1	ARGILA1
Cambissolo Háplico Alítico típico	Terra Preta da Barra Mansa	perfil 2	TFSA2	ARGILA2
Cambissolo Háplico Alítico típico	Terra de Areia	perfil 3	TFSA3	ARGILA3
Cambissolo Háplico Alítico típico	Terra Amarela	perfil 4	TFSA4	ARGILA4
Cambissolo Háplico Alítico típico	Terra Branca Solta	perfil 5	TFSA5	ARGILA5
Cambissolo Háplico Alítico típico	Terra Branca Batumadeira	perfil 6	TFSA6	ARGILA6
Cambissolo Háplico Alítico típico	Terra Branca Batumadeira ³	perfil 7	TFSA7	ARGILA7

1 - De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2006);

2 - De acordo com o Sistema do agricultor (BENASSI, 2008);

3 - Amostra testemunha, proveniente de uma área sob floresta preservada;

4 - Referente às amostras Terra Fina Seca ao Ar e fração argila do horizonte Bi do respectivo perfil.

Tabela 3.2 Descrição das amostras em estudo.

Amostras	perfil 1	perfil 2	perfil 3	perfil 4	perfil 5	perfil 6
Altitude	800 m	800 m	847 m	840 m	851 m	836 m
Declividade	10%	4%	17%	14%	8%	18%
Relevo local	Suave ondulado	Suave ondulado	Ligeiramente rochoso	Suave ondulado a ondulado	Suave ondulado	Suave ondulado
Litologia	Permiano	Permiano	Permiano	Permiano	Permiano	Permiano
Formação Litológica	Teresina	Teresina	Teresina	Teresina	Teresina	Teresina
Material de origem	Rochas do tipo arenitos, argilitos, siltitos e folhelhos	Rochas do tipo arenitos, argilitos, siltitos e folhelhos	Rochas do tipo arenitos, argilitos, siltitos e folhelhos	Rochas do tipo arenitos, argilitos, siltitos e folhelhos	Rochas do tipo arenitos, argilitos, siltitos e folhelhos	Rochas do tipo arenitos, argilitos, siltitos e folhelhos
Erosão	Não aparente	Laminar	Laminar	Não aparente no local, mas o horizonte B encontrou-se misturado com o A	Laminar e com erosão em sulcos frequentes	Laminar severa e com erosão em sulcos frequentes

Fonte: BENASSI, D. A. **Percepção e uso dos solos**: O caso dos agricultores familiares da região centro-sul do Paraná. 2008, 89f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.

Tabela 3.3 Análises químicas e físicas do perfil 1 – Cambissolo Háplico Alítico típico.

Horizonte ¹			Composição granulométrica da TFSA ²				Morfologia ¹						
Profundidade (cm)			Areia Argila Silte -----g.Kg ⁻¹ -----			Dp ² (g.cm ⁻³)	Cor	Mosqueado		Textura	Estrutura		
A	0-39		-	-	-	-	Bruno avermelhado escuro – 5YR 3/2 úmido e seco	forte		-	granular pequena		
Bi	73-140		31	593	376	2,58	Vermelho amarelado 5YR 5/6 úmido	Moderado		Argilosa	blocos subangulares médio e grande		
g.dm ⁻³			cmol.dm ⁻³ de solo ¹										
	C	pH	Al	H+Al	Ca	Mg	K	*S	*T	*V	*Al	Ki ²	Kr ²
A	24,70	3,70	5,75	15,16	0,30	0,50	0,21	1,10	16,17	6,24	85,05	-	-
Bi	4,25	3,90	5,50	13,07	0,10	0,30	0,12	0,52	13,59	3,82	91,36	4,37	3,72

Fontes: 1 - BENASSI, D. A. **Percepção e uso dos solo:** O caso dos agricultores familiares da região centro-sul do Paraná. 2008, 89f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008;

2- Dados obtidos nas análises experimentais do presente trabalho e apresentados nos resultados e discussão.

Tabela 3. 4 Análises químicas e físicas do perfil 2 – Cambissolo Háplico Alítico típico.

Horizonte ¹	Composição Granulométrica da TFSA ²					Morfologia ¹							
	Profundidade (cm)	Areia	Argila	Silte	Dp ² (g.cm ⁻³)	Cor	Mosqueado	Textura	Estrutura				
A	0-46	-	-	-	-	Bruno escuro –	forte	-	blocos sub-angulares pequenos e médios				
						7,5YR 3/2 seco; Preto – 7,5YR 2,5/1 úmido							
Bi	69-107	106	464	430	2,59	Bruno 7,5YR 4,3 seco; 7,5YR 4/2 úmido	franco	Argilosa	blocos sub-angulares grandes e médios				
g.dm ⁻³		cmol.dm ⁻³ de solo ¹											
	C	pH	Al	H+Al	Ca	Mg	K	*S	*T	*V	*Al	Ki ²	Kr ²
A	27,40	3,80	5,15	15,16	0,60	0,65	0,09	1,34	16,50	8,12	79,35	-	-
Bi	7,30	3,80	5,50	12,13	0,15	0,35	0,09	0,59	12,72	4,63	90,31	8,53	6,87

Fontes: 1 - BENASSI, D. A. **Percepção e uso dos solo:** O caso dos agricultores familiares da região centro-sul do Paraná. 2008, 89f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008;

2- Dados obtidos nas análises experimentais do presente trabalho e apresentados nos resultados e discussão.

Tabela 3.5 Análises químicas e físicas do perfil 3 – Cambissolo Háplico Alítico típico.

Horizonte ¹		Composição Granulométrica da TFSA ²					Morfologia ¹						
Profundidade (cm)		Areia Argila Silte -----g.Kg ⁻¹ -----			Dp ² (g.cm ⁻³)	Cor		Mosqueado	Textura	Estrutura			
A	0-30	-	-	-	-	Bruno 10YR 5/3 seco; Bruno amarelado escuro 10YR 4/4 úmido		-	-	blocos sub-angulares médio e pequenos			
Bi	55-110	344	423	233	2,50	Bruno amarelada 10YR 5/4 seco; Bruno 10YR 5/3 úmido		fraca	Argilosa	blocos sub-angulares médio e pequeno			
g.dm ⁻³							cmol.dm ⁻³ de solo ¹						
	C	pH	Al	H+Al	Ca	Mg	K	*S	*T	*V	*Al	Ki ²	Kr ²
A	18,15	3,80	3,70	11,26	0,65	0,65	0,33	1,63	12,89	12,64	69,41	-	-
Bi	7,35	7,80	5,00	13,07	0,35	0,50	0,22	1,07	14,14	7,56	82,37	5,59	4,45

Fontes: 1 - BENASSI, D. A. **Percepção e uso dos solo:** O caso dos agricultores familiares da região centro-sul do Paraná. 2008, 89f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008;

2- Dados obtidos nas análises experimentais do presente trabalho e apresentados nos resultados e discussão.

Tabela 3.6 Análises químicas e físicas do perfil 4– Cambissolo Háplico Alítico típico.

Horizonte ¹		Composição Granulométrica da TFSA ²					Morfologia ¹						
	Profundidade (cm)	Areia -----g.Kg ⁻¹ -----	Argila	Silte	Dp ² (g.cm ⁻³)		Cor		Mosqueado	Textura	Estrutura		
A	0-18	-	-	-	-		Cinzeno claro 2,5Y 7/2 seco; Bruno acinzentado – 2,5YR 5/2 úmido		fraca a sem unidades estruturais	-	bloco sub-angular médio e grande, forte		
Bi	30-45	39	616	345	2,54		Bruno – 7,5YR 4/3 seco; 10YR 4/4 úmido		pouco, pequeno e difuso	Muito argilosa	bloco sub-angular e angular		
g. dm ⁻³							cmol.dm ⁻³ de solo ¹						
	C	pH	Al	H+Al	Ca	Mg	K	*S	*T	*V	*Al	Ki ²	Kr ²
A	11,95	4,10	2,00	6,21	2,40	1,90	0,66	4,96	11,17	44,40	28,73	-	-
Bi	7,35	3,80	7,45	16,33	0,80	0,90	0,33	2,03	18,36	11,05	78,58	5,69	4,70

Fontes: 1 - BENASSI, D. A. **Percepção e uso dos solo:** O caso dos agricultores familiares da região centro-sul do Paraná. 2008, 89f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008;

2- Dados obtidos nas análises experimentais do presente trabalho e apresentados nos resultados e discussão.

Tabela 3.7 Análises químicas e físicas do perfil 5 – Cambissolo Háplico Alítico típico.

Horizonte ¹	Composição Granulométrica da TFSA ²					Morfologia ¹							
	Profundidade (cm)	Areia -----g.Kg ⁻¹ -----	Argila	Silte	Dp ² (g.cm ⁻³)	Cor	Mosqueado	Textura	Estrutura				
A	0-30	-	-	-	-	Cinzento claro – 2,5Y 7/2 seco; Bruno oliváceo 2,5Y 4/3 úmido	pouco, pequeno e difuso, fraca	-	blocos angulares e sub- angulares				
Bi	68-130	117	442	441	2,54	Bruno oliváceo claro – 2,5Y 4/3 úmido	pouco pequeno e difuso	Argilosa	Blocos sub- angulares médios e grandes				
		g.dm ⁻³					cmol .dm ⁻³ de solo ¹						
	C	pH	Al	H+Al	Ca	Mg	K	*S	*T	*V	*Al	Ki ²	Kr ²
A	16,20	4,70	0,15	3,97	5,40	2,75	0,27	8,42	12,39	67,95	1,75	-	-
Bi	5,00	3,90	6,05	13,07	3,00	2,15	0,39	5,54	18,61	29,76	52,20	7,06	5,91

Fontes: 1 - BENASSI, D. A. **Percepção e uso dos solo:** O caso dos agricultores familiares da região centro-sul do Paraná. 2008, 89f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008;

2- Dados obtidos nas análises experimentais do presente trabalho e apresentados nos resultados e discussão.

Tabela 3.8 Análises químicas e físicas do perfil 6 – Cambissolo Háplico Alítico típico.

Horizonte ¹		Composição Granulométrica da TFSA ²					Morfologia ¹						
Profundidade (cm)		Areia Argila Silte -----g.Kg ⁻¹ -----			Dp ² (g.cm ⁻³)	Cor	Mosqueado	Textura	Estrutura				
A	0-20	-	-	-	-	Amarelo claro acinzentado 2,5Y 7/3 seco; Bruno acinzentado escuro – 10YR 4/2 úmido	moderada a fraca	-	laminar a angulares e sub-angulares, média a grande				
Bi	20-72	56	593	351	2,48	Bruno amarelado escuro – 10YR 4,5/4	fraca	Argilosa	blocos sub-angulares médios e grandes				
g.dm ⁻³							cmol.dm ⁻³ de solo ¹						
	C	pH	Al	H+Al	Ca	Mg	K	*S	*T	*V	*Al	Ki ²	Kr ²
A	15,45	5,80	0,00	3,18	6,60	3,20	0,53	10,33	13,51	76,46	0,00	-	-
Bi	9,30	4,20	7,60	15,16	4,15	1,65	0,33	6,13	21,29	28,79	55,35	6,00	4,99

Fontes: 1 - BENASSI, D. A. **Percepção e uso dos solo:** O caso dos agricultores familiares da região centro-sul do Paraná. 2008, 89f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008;

2- Dados obtidos nas análises experimentais do presente trabalho e apresentados nos resultados e discussão.

A Figura 3.2 ilustra o procedimento para obtenção das amostras e as técnicas utilizadas para a análise mineralógica.

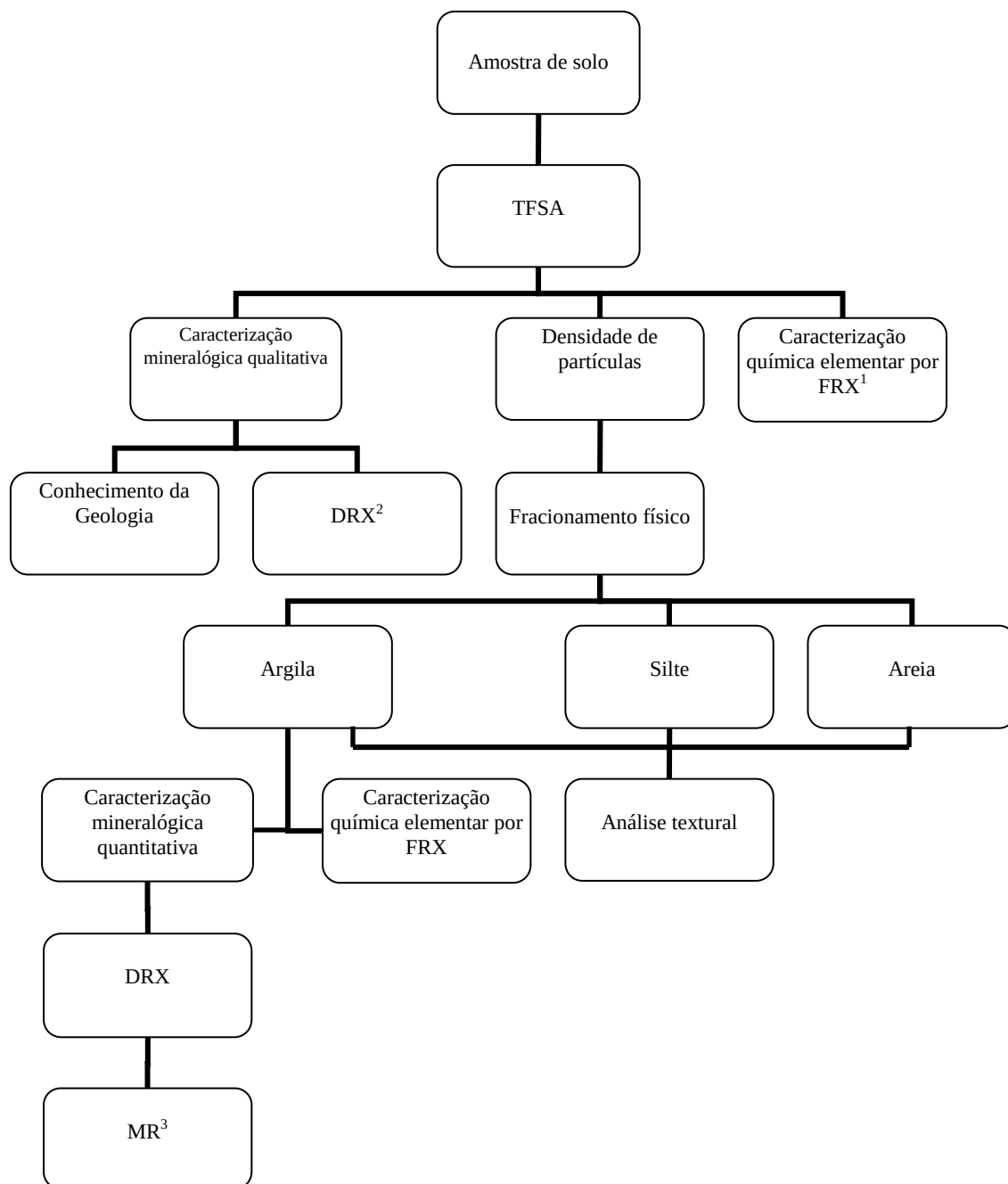


Figura 3.2 Ilustração do procedimento para obtenção das amostras e as respectivas técnicas utilizadas.

¹Fluorescência de Raios X, ²Difração de Raios X, ³Método de Rietveld.

3.2 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE PARTÍCULAS

A determinação da densidade de partículas de solo foi realizada no Laboratório de Física Aplicada a Solos e Ciências Ambientais – FASCA – Depto. de Física da UEPG. A densidade de partículas foi obtida pelo método do picnômetro, conforme procedimento adotado detalhado é descrito em Dana (1969b) e Nesse (2000), porém por aplicação de vácuo por meio de bomba, até que não houvesse mais bolhas de ar na suspensão aquosa. Foram

realizadas dez repetições para cada amostra. O tratamento dos dados foi feito pelas seguintes análises estatísticas: Teste Q a 95% de confiança (BACCAN et al., 2004), a partir do qual se calculou a média dos resultados que ficaram dentro dos parâmetros de confiabilidade e pelo teste de Duncan a 95%.

3.3 OBTENÇÃO DA FRAÇÃO ARGILA PELO FRACIONAMENTO FÍSICO E DETERMINAÇÃO DA TEXTURA

O tempo de sedimentação estimado para o fracionamento físico a partir da Lei de Stokes foi obtido pela equação 3.1 (REICHARDT, 1985; DAY, 1965):

$$t = \frac{18 \times h \times \eta}{g \times d^2 \times (d_p - d_l)} \quad (3.1)$$

onde:

- t= tempo de sedimentação;
- h= altura;
- η = viscosidade do líquido;
- g= aceleração gravitacional;
- d= diâmetro da partícula;
- d_p = densidade da partícula;
- d_l = densidade do líquido.

O fracionamento físico, realizado no Laboratório do FASCA – UEPG, de acordo com o procedimento de Christensen (1992) e Embrapa (1997), com modificações em relação ao uso do ultrassom, da seguinte forma: preparou-se a suspensão terrosa (20g de TFSA + 10 mL de hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} + 200 mL de água destilada); homogeneizou-se a suspensão e deixou-se em repouso por uma noite; agitou-se a suspensão em um equipamento de ultrassom Sonics VCX 750 W com energia média de 46 KJ e diferentes potências – 13 W para a amostra TFSA7, 35 W para a amostra TFSA6 e 125 W para as demais – devido a limitações do aparelho, que não permitiram utilizar potência de 125 W para todas as amostras; após a agitação, passou-se a suspensão em peneira de 53 μm ; a amostra que ficou retida na peneira (fração areia) foi transferida para uma placa de petri e deixou-se secar em temperatura ambiente; a suspensão que passou pela peneira (fração argila e silte) transferiu-se para tubos de PVC, com marcação para 1 L, e completou-se com água destilada. As frações argila e silte foram separadas de acordo com a Lei de Stokes (DAY, 1965).

Além da obtenção das frações do solo, com esse procedimento foram determinados os teores de argila, silte e areia. A classe textural foi obtida de acordo com o diagrama triangular americano das classes texturais (LEPSCH, 1983; OLIVEIRA, 2001) apresentado na Figura 3.3.

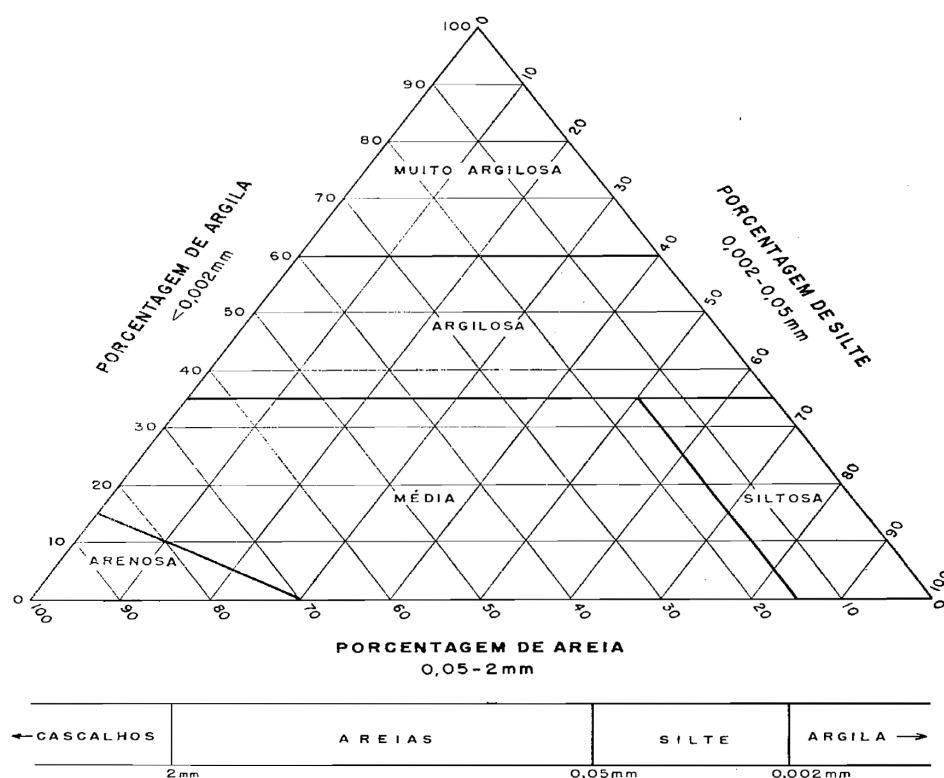


Figura 3.3 Diagrama triangular americano das classes texturais (LEPSCH, 1983).

3.4 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DA FRAÇÃO ARGILA

A caracterização e quantificação mineral da fração argila do solo foram realizadas pelas técnicas de DRX associada ao MR. Para a TFSA, utilizou-se das mesmas técnicas com exceção do MR.

3.4.1 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Realizado no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos-IFSC- USP, pelo método do pó, em um difratômetro RIGAKU ROTA FLEX (12 KW), para a TFSA no modo varredura contínua e para a fração argila no modo passo a passo para posterior refinamento pelo MR. As coletas de dados, no modo varredura contínua e passo a passo foram realizadas em um tubo com ânodo rotatório, goniômetro RINT 2000 Wide Angle

Goniometer, com radiação de Cu $K\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$); $2\theta_i = 3,00^\circ$ e $2\theta_f = 100,00^\circ$; voltagem de 50 KV; 100 mA; fenda de: divergência = 1° ; espalhamento = 1° ; recepção 0,3 mm; no modo de varredura contínua a velocidade foi de $2^\circ/\text{min.}$; e no modo passo a passo, passo de $0,02^\circ$, e tempo de amostragem de 5 s.

3.4.2 CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO MINERAL PELO MÉTODO DE RIETVELD

Para a caracterização mineralógica verificou-se os três picos mais intensos dos minerais observados pela DRX (BRINDLEY; BOWN, 1980; MINCRYST, 2009; DOWNS; HALL-WALLACE, 2009), nesta etapa considerou-se todas as possibilidades, ou seja, todos os minerais que possuíam picos de reflexão em regiões identificadas nos difratogramas, uma vez que devido à sobreposição de picos não é possível afirmar quais são os minerais constituintes. Para auxiliar na identificação recorreu-se a conhecimentos da geologia local, apresentadas de forma resumida na Tabelas 3.2, e a informações químicas e físicas, Tabelas 3.3 a 3.8 (BENASSI, 2008). Desta forma, restringiram-se determinados minerais. Os minerais de difícil distinção por possuírem estruturas semelhantes, como a biotita e muscovita, dolomita e calcita, permaneceram como possibilidades e foram analisados pelo Método de Rietveld.

A confirmação e quantificação dos minerais foram realizadas com auxílio do MR associado ao DRX utilizando o programa computacional GSAS (LARSON; VON DREELE, 2004), interface gráfica EXPGUI (TOBY, 2001). Primeiramente, fez-se a busca das informações cristalográficas de todos os possíveis minerais (DOWNS; HALL-WALLACE, 2009), baseando-se nos difratogramas e informações geológicas apresentadas na Tabela 3.2. Essas informações cristalográficas foram utilizadas como entrada para gerar o difratograma teórico pelo programa computacional, e posteriormente fez-se o ajuste entre o difratograma teórico e o difratograma obtido experimentalmente. Após análise dos refinamentos foi possível suprimir a presença de certos minerais. Nas tabelas 3.9 a 3.17 encontram-se as informações cristalográficas, além da fórmula, composição química dos minerais, e os três picos de difração mais intensos, com os respectivos índices de Miller, dos minerais confirmados pelo MR.

Tabela 3.9-Informações cristalográficas e químicas da calcita.

CALCITA (Cc)						
CaCO ₃						
C 12 %, Ca 40,04%, O 47,96 %						
CaO 56,03 %, CO ₂ 43,97 %						
(MINERALOGY DATABASE, 2009a).						
Dados cristalográficos (GRAFF, 1961).						
Grupo Espacial	Sistema Cristalino	Volume		Parâmetros de rede		
$R\bar{3}C$	Hexagonal	367,916 Å ³		a= 4,99 Å b= 4,99Å c= 17,06 Å		
				$\alpha= 90^\circ \beta= 90^\circ \gamma= 120^\circ$		
Átomos	Nóx	x/a	y/b	z/c	U _{iso}	Ocupação
Ca	2+	0,00000	0,00000	0,00000	1,00000	1,000
C	4+	0,00000	0,00000	0,25000	1,00000	1,000
O	2-	0,25780	0,00000	0,25000	1,00000	1,000
Dados de DRX (CuK α)						
				I (%)	hkl	
$2\theta_1$	29,42			100	104	
$2\theta_2$	39,44			20,16	113	
$2\theta_3$	48,54			20,02	116	

Tabela 3.10- Informações cristalográficas e químicas da gibbsita.

GIBBSITA (Gb)						
Al (OH) ₃						
Al 34,59 %, H 3,88 %, O 61,53 %						
Al ₂ O ₃ 65, 23%, H ₂ O 64,34 %						
(MINERALOGY DATABASE, 2009b).						
Dados cristalográficos (BALAN et al., 2006).						
Grupo Espacial	Sistema Cristalino	Volume		Parâmetros de rede		
P 2/n	Monoclínico	436,624 Å ³		a= 8,74 Å b= 5,11Å c= 9,80Å		
				$\alpha= 90^\circ \beta= 94,54^\circ \gamma= 90^\circ$		
Átomos	Nóx	x/a	y/b	z/c	U _{iso}	Ocupação
Al	3+	0,16800	0,53100	-0,00300	1,00000	1,000
Al	3+	0,33600	0,02500	-0,00300	1,00000	1,000
O	2-	0,17400	0,21900	-0,11200	1,00000	1,000
O	2-	0,66900	0,65500	-0,10300	1,00000	1,000
O	2-	0,49800	0,13300	-0,10600	1,00000	1,000
O	2-	-0,02000	0,63200	-0,10800	1,00000	1,000
O	2-	0,30300	0,71600	-0,10500	1,00000	1,000
O	2-	0,82200	0,14600	-0,10200	1,00000	1,000
H	1+	0,07200	0,13800	-0,12300	1,00000	1,000
H	1+	0,57499	0,55100	-0,10200	1,00000	1,000
H	1+	0,49400	0,10800	-0,20700	1,00000	1,000
H	1+	-0,04900	0,81700	-0,11300	1,00000	1,000
H	1+	0,30000	0,71800	0,20600	1,00000	1,000
H	1+	0,80700	0,16200	-0,20300	1,00000	1,000
Dados de DRX (CuK α)						
				I (%)	hkl	
$2\theta_1$	18,16			100	002	
$2\theta_2$	20,14			34,76	110	
$2\theta_3$	37,39			20,14	311	

Tabela 3.11- Informações cristalográficas e químicas da hematita.

HEMATITA (He)						
Fe ₂ O ₃						
Fe 69,94 %, O 30,06 % (MINERALOGY DATABASE, 2009c).						
Fe ₂ O ₃ 100%						
Dados cristalográficos (BLAKE et al., 1966).						
Grupo Espacial	Sistema Cristalino	Volume		Parâmetros de rede		
$R\bar{3}C$	Hexagonal	302,722 Å ³		a= 5,04 Å b=5,04 Å c= 13,77 Å α= 90° β= 90° γ= 120°		
Átomos	Nóx	x/a	y/b	z/c	U _{iso}	Ocupação
Fe	3+	0,00000	0,00000	0,35530	1,00000	1,000
O	2-	0,30590	0,00000	0,25000	1,00000	1,000
Dados de DRX (CuKα)						
			I (%)		hkl	
20 ₁	33,15		100		104	
20 ₂	35,64		73,77		110	
20 ₃	54,05		45,13		116	

Tabela 3.12 Informações cristalográficas e químicas da lepidocrocita.

LEPIDOCROCITA (Lp)						
FeO(OH)						
Fe 62,85 %, H 1,13 %, O 36,01 % (MINERALOGY DATABASE, 2009d).						
Fe ₂ O ₃ 89,86 %, H ₂ O 10,14 %						
Dados cristalográficos (WYCKOFF, 1963).						
Grupo Espacial	Sistema Cristalino	Volume		Parâmetros de rede		
Cmcm	Ortorrômbico	146,843 Å ³		a=12,4 Å b=3,87 Å c= 3,06 Å α= 90° β= 90° γ= 90°		
Átomos	Nóx	x/a	y/b	z/c	U _{iso}	Ocupação
Fe	3+	-0,17800	0,25000	0,00000	1,00000	1,000
O	2-	0,21000	0,25000	0,00000	1,00000	1,000
O-H	1-	0,42500	0,25000	0,00000	1,00000	1,000
Dados de DRX (CuKα)						
			I (%)		hkl	
20 ₁	14,29		100		200	
20 ₂	27,16		64,11		210	
20 ₃	36,54		52,08		301	

Tabela 3.13- Informações cristalográficas e químicas da muscovita.

MUSCOVITA (Mu)						
Al _{1.94} Si _{3.86} K _{0.86} (O ₁₂ H ₂)						
Al 13, 48 %, Si 27,92 %, K 8,66 %, O 49,43 % (MINERALOGY DATABASE, 2009e)						
K ₂ O 11,81 %, Al ₂ O ₃ 38,36 %, SiO ₂ 45,21 %, H 0 51 %, H ₂ O 4,07 %						
Dados cristalográficos (LIANG; HAWTHORNE, 1996).						
Grupo Espacial	Sistema Cristalino	Volume		Parâmetros de rede		
C 2/c	Monoclínico	929,086 Å ³		a= 5,18 Å b= 8,99Å c= 20,07 Å α= 90° β= 95,76° γ= 90°		
Átomos	Nóx	x/a	y/b	z/c	U _{iso}	Ocupação
Al	3+	0,25100	0,08000	-0,00150	1,00000	0,97000
Si	4+	0,44900	0,25700	0,13410	1,00000	0,98000
Si	4+	0,03300	0,43100	0,36500	1,00000	0,95000
K	1+	0,00000	0,09900	0,25000	1,00000	0,86000
O-H	1-	0,03700	0,06600	0,45370	1,00000	1,00000
O	2-	0,37500	0,24500	0,05370	1,00000	1,00000
O	2-	0,04200	0,44500	0,44690	1,00000	1,00000
O	2-	0,41000	0,08800	0,16780	1,00000	1,00000
O	2-	0,24400	0,36800	0,16830	1,00000	1,00000
O	2-	0,24900	0,30700	0,34400	1,00000	1,00000
Dados de DRX (CuKα)						
			I (%)	hkl		
20 ₁	8,86		100	0 0 2		
20 ₂	19,98		90	—		
				1 1 1		
20 ₃	35,17		80	1 3 1		

Tabela 3.14-Informações cristalográficas e químicas da Ilita.

Ilita (Il)						
KAl ₄ Si ₂ O ₁₂						
K 9,89 %, Al 27,30%, Si 14,20 %, O 48,58 %						
K ₂ O 23,84 %, Al ₂ O ₃ 51,60 %, SiO ₂ 15,20 %						
(GUALTIERI, 2000).						
Dados cristalográficos (GUALTIERI, 2000).						
Grupo Espacial	Sistema Cristalino	Volume	Parâmetros de rede			
C 2/c	Monoclínico	944,081 Å ³	a= 5,22 Å b=9,01 Å c= 20,14 Å α= 90° β= 95,66° γ= 90°			
Átomos	Nóx	x/a	y/b	z/c	U _{iso}	Ocupação
K	1+	0,00000	0,09010	0,25000	0,07500	1,000
Al	3+	0,44320	0,26350	0,13650	0,01100	1,000
Al	3+	0,25860	0,08280	0,00680	0,02700	1,000
Si		0,48250	0,92970	0,13700	0,02200	1,000
O	2-	0,46230	0,91940	0,05050	0,01500	1,000
O	2-	0,38350	0,26650	0,06630	0,04700	1,000
O	2-	0,42590	0,10390	0,15300	0,01200	1,000
O	2-	0,22260	0,83680	0,16850	0,04100	1,000
O	2-	0,27350	0,37220	0,16780	0,08000	1,000
O	2-	0,40800	0,56710	0,04540	0,05300	1,000
Dados de DRX (CuKα)						
		I (%)		hkl		
20 ₁	19,84	100		— 1 1 1		
20 ₂	25,44	60		— 1 1 4		
20 ₃	34,99	60		1 3 1		

Tabela 3.15-Informações cristalográficas e químicas da goethita.

GOETHITA (Go)						
FeO(OH)						
Fe 62,85 %, H 1,13 %, O 36,01 %						
(MINERALOGY DATABASE, 2009f).						
Fe ₂ O ₃ 89,86 %, H ₂ O 10,14 %						
Dados cristalográficos (GUALTIERI; VENTURELLI, 1999).						
Grupo Espacial	Sistema Cristalino	Volume	Parâmetros de rede			
Pnma	Ortorrômbico	136,791 Å ³	a= 9,91Å b= 3,01 Å c= 4,58Å α= 90° β= 90° γ=90°			
Átomos	Nóx	x/a	y/b	z/c	U _{iso}	Ocupação
Fe	3+	0,14590	0,25000	-0,04860	0,04900	1,00000
H	1+	0,10100	0,25000	-0,39900	0,06000	1,00000
O	2-	-0,19900	0,25000	0,28500	0,04600	1,00000
O	2-	0,05170	0,25000	-0,19600	0,04600	1,00000
Dados de DRX (CuKα)						
		I (%)		hkl		
20 ₁	21,37	100		101		
20 ₂	36,84	59,89		111		
20 ₃	33,44	38,97		301		

Tabela 3.16-Informações cristalográficas e químicas da caulinita.

CAULINITA (Ca)						
Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ Al 20,90 %; Si 21,76 %; O 55,78 %; H 1,56 % Al ₂ O ₃ ; 39,50 %; SiO ₂ 46,55 % H ₂ O 13,96 % (MINERALOGY DATABASE, 2009g).						
Dados cristalográficos (BISH; VON DREELE, 1989).						
Grupo Espacial	Sistema Cristalino	Volume		Parâmetros de rede		
C 1	Triclínico	329,893 Å ³		a= 5,15 Å b= 8,94 Å c= 7,40Å α= 91,7° β= 104,86° γ= 89,82°		
Átomos	Nóx	x/a	y/b	z/c	U _{iso}	Ocupação
Si	4+	0,99420	0,33930	0,09090	1,00000	1,000
Si	4+	0,50640	0,16650	0,09130	1,00000	1,000
Al	3+	0,29710	0,49570	0,47210	1,00000	1,000
Al	3+	0,79260	0,3300	0,46990	1,00000	1,000
O	2-	0,05010	0,35390	0,31700	1,00000	1,000
O	2-	0,12140	0,66040	0,31750	1,00000	1,000
O	2-	0,00000	0,50000	0,00000	1,00000	1,000
O	2-	0,20850	0,23050	0,02470	1,00000	1,000
O	2-	0,20120	0,76570	0,00320	1,00000	1,000
O-H	2-	0,05100	0,96980	0,32200	1,00000	1,000
O-H	2-	0,96490	0,16650	0,60510	1,00000	1,000
O-H	2-	0,03480	0,47690	0,60800	1,00000	1,000
O-H	2-	0,03340	0,85700	0,60940	1,00000	1,000
Dados de DRX (CuKα)						
		I (%)		hkl		
20 ₁	12,370	100		001		
20 ₂	24,89	60		002		
20 ₃	20,36	50		- 110		

Tabela 3.17- Informações cristalográficas e químicas do quartzo.

QUARTZO (Qz)						
SiO ₂ Si 46,74 %; O 53,26 % SiO ₂ 100% (MINERALOGY DATABASE, 2009h).						
Dados cristalográficos (HAZEN et al., 1989).						
Grupo Espacial	Sistema Cristalino	Volume		Parâmetros de rede		
P 3 ₁ 21	Hexagonal	113,052 Å ³		a= 4,91 Å b=4,91 Å c=5,41 Å α= 90° β= 90° γ= 120°		
Átomos	Nóx	x/a	y/b	z/c	U _{iso}	Ocupação
Si	4+	0,46990	0,00000	0,33333	0,00646	1,00000
O	2-	0,41300	0,26680	0,21400	0,01089	1,00000
Dados de DRX (CuKα)						
		I (%)		hkl		
20 ₁	26,66	100		101		
20 ₂	20,87	20		100		
20 ₃	50,18	10		112		

Os modelos de estruturas apresentados nas Tabelas 3.9 a 3.17 foram utilizados como dados de entrada para gerar os difratogramas calculados. A região entre $2\theta = 3,00$ a $2\theta = 7,26$ foi excluída para se obter um melhor ajuste, sendo que para algumas amostras, nas quais foram identificados picos nesse intervalo, a região excluída foi menor, até $2\theta = 5,100$. Este procedimento foi realizado para melhorar o ajuste da radiação de fundo, visto que só foram excluídas regiões que não apresentavam picos de reflexão.

O MR faz o ajuste entre o difratograma obtido experimentalmente e o difratograma calculado, pela minimização da soma dos quadrados das diferenças entre as intensidades observadas (I_o) e intensidades calculadas (I_c), de acordo com a equação 3.2 (YOUNG, 2002).

$$s_y = \sum_i w_i (I_o - I_c)^2 \quad (3.2);$$

O parâmetro w_i é definido pela equação 3.3.

$$w_i = \frac{1}{I_o} \quad (3.3);$$

A intensidade calculada (I_c) obtida a partir do modelo estrutural é determinada pela soma das contribuições das reflexões de Bragg vizinhas mais a radiação de fundo, equação 3.4 (LARSON; VON DREELE, 2004).

$$I_c = I_b + S_h \sum_p S_{ph} Y_{ph} \quad (3.4);$$

Para o ajuste da intensidade da radiação de fundo (I_b) existem várias funções, como pode ser verificado em Larson e Von Dreele (2004), neste trabalho utilizou-se a série cossenoidal de Fourier, com coeficientes variando de 29 a 36 termos. As contribuições da reflexão de cada fase (Y_{ph}) são calculadas a partir do fator de estrutura e são corrigidas para todos os fatores geométricos e dependentes da amostra (LARSON; VON DREELE, 2004; YOUNG, 2002), equação 3.5 (YOUNG, 2002). Os parâmetros S_h e S_{ph} da equação 3.4, são referentes ao fator de escala e fator de escala de cada fase, respectivamente (LARSON; VON DREELE, 2004).

$$Y_{ph} = \left| F_{ph} \right|^2 HK_{ph} \quad (3.5);$$

Onde:

- F_{ph} é o fator de estrutura para cada fase;
- H é a função do perfil, equação 3.6 (THOMPSON; COX; HASTINGS, 1987);
- K_{ph} é a correção de vários fatores: absorção – função descrita por Pitschke, Hermann e Mattern (LARSON, VON DREELE, 2004), orientação preferencial – para esse trabalho utilizou-se a equação March-Dollase (LARSON; VON DREELE, 2004), multiplicidade e Lorentz-polarização (CULLITY, 1978; LARSON; VON DREELE, 2004).

Para o ajuste do perfil utilizou-se a função pseudo-Voigt modificada de Thompson, Cox e Hastings, equação 3.6, na qual são utilizadas duas funções, a função Gaussiana representada por G , equação 3.7 (VON DREELE; JORGENSEN; WINSOR, 1982; YOUNG, 2002) e a função lorentziana representada por L , equação 3.8 (YOUNG, 2002; LARSON; VON DREELE, 2004).

$$F(2\theta) = \eta L(2\theta', \Gamma) + (1 - \eta) G(2\theta', \Gamma) \quad (3.6);$$

$$G(\Delta T - \tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{(\Delta T - \tau)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (3.7);$$

$$L(t) = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{1}{\left[\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 + t^2\right]} \quad (3.8);$$

O índice η representa a proporção em que G e L são misturadas, equação 3.9 e o parâmetro r é uma função da largura a meia altura do perfil dado pela equação 3.10 que depende da largura meia altura gaussiana (r_g), dada pela equação 3.11 e da largura meia altura da lorentziana (γ), dada pela equação 3.12.

$$\eta = 1,36603 \frac{(\gamma)}{\Gamma} - 0,47719 \left(\frac{\gamma^2}{\Gamma} \right) + 0,1116 \left(\frac{\gamma}{\Gamma} \right)^3 \quad (3.9);$$

$$\Gamma = \sqrt[5]{\Gamma_g^5 + 2,69269\Gamma_g^4\gamma + 2,42843\Gamma_g^3\gamma^2 + 4,47163\Gamma_g^2\gamma^3 + 0,07842\Gamma_g\gamma^4 + \gamma^5} \quad (3.10);$$

$$\Gamma_g = \sqrt{(8\ln 2)}\sigma^2 \quad (3.11);$$

$$\gamma = \frac{X + X_s \cos \theta}{\cos \theta} + \gamma_s d^2 \tan \theta \quad (3.12);$$

A variância gaussiana (σ^2) é calculada pela equação 3.13. Os parâmetros σ_s e γ_s são os desvios da largura a meia altura gaussiana e os desvios da largura meia altura lorentziana, apresentadas nas equações 3.14 e 3.15 respectivamente.

$$\sigma^2 = (U + \sigma_s^2 d^4) \tan^2 2\theta + V \tan \theta + W + \frac{P}{\cos^2 \theta} \quad (3.13);$$

$$\sigma_s = (1 - \eta_m \Gamma_s) \quad (3.14);$$

$$\gamma_s = \eta_m \Gamma_s \quad (3.15).$$

Onde:

- η_m é o coeficiente da mistura das contribuições da largura meia altura gaussiana e lorentziana;
- U, V e W são os coeficientes descritos por Cagliotti, Paoletti e Ricci (1958);
- P é o coeficiente de Scherrer para alargamento da gaussiana.

O teor percentual em massa de cada fase é obtido pelo fator de escala da respectiva fase, equação 3.16 (HILL; HOWARD, 1987; BISH; HOWARD, 1988).

$$W_p = \frac{S_{ph} m_p}{\sum_{p=1}^{N_p} S_{ph} m_p} \quad (3.16);$$

Onde:

- m_p é a massa da cela unitária para a fase;
- S_{ph} é o fator de escala da respectiva fase.

Na função do perfil, ajustou-se o alargamento do perfil, deslocamento e anisotropia. Também foram refinados os parâmetros de correção: zero da escala 2θ e deslocamento da amostra. Assim como parâmetros de cela, as coordenadas da posição dos átomos na cela unitária, e os esféricos harmônicos.

Quando os padrões de difração, calculado e observado, se ajustam ao máximo, é possível obter informações detalhadas da estrutura cristalina do material (YOUNG, 2002). A qualidade do ajuste, pelos mínimos quadrados foi avaliada segundo as equações 3.17 a 3.20.

$$Rp = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o} \quad (3.17);$$

$$R_{wp} = \sqrt{\sum w(I_o - I_c)^2 / \sum wI_o^2} \quad (3.18);$$

$$R_{wp} \text{ exp} = \left(\frac{R_{wp}}{\sqrt{\chi^2}} \right) \quad (3.19);$$

$$\chi^2 = \frac{M}{N_{obs} - N_{var}} \quad (3.20);$$

Onde:

- N_{obs} é o número total de observações;
- N_{var} é o número de variáveis utilizadas no refinamento dos mínimos quadrados.

A equação 3.17 representa o R de perfil (Rp), o qual indica a discordância entre o perfil calculado e o perfil experimental, a equação 3.18 indica o R do perfil ponderado (R_{wp}), a equação 3.19 indica o R_{wp} esperado.

Uma medida estatística na correlação nas diferenças do padrão calculado e observado (DURBIN; WATSON, 1971; HILL; FLACK, 1987), também pode ser calculado pelo Ddw, equação 3.20.

$$Ddw = \frac{\sum_{i=2}^N (\Delta_i / \sigma_i - \Delta_{i-1} / \sigma_{i-1})^2}{\sum_{i=1}^N (\Delta_i / \sigma_i)^2} \quad (3.20).$$

Um bom refinamento deve apresentar valores próximos de R_{wp} e $R_{wp \text{ exp}}$ (BONETTO et al., 2003), Ddw próximo a 2, indica que nenhuma correlação está presente nas diferenças, e o refinamento é considerado bom, porém, valores inferiores a 2 podem ser devido a alguns aspectos do modelo ser insuficientes e χ^2 deve ser próximo de 1 (LARSON; VON DREELE, 2004).

3.5 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Realizada no Laboratório de Fluorescência de Raios X do DMP-IG- USP, em espectrômetro de comprimento de onda dispersiva Philips PW2400 XRF, raios X gerados com um anodo de Rh e tubo de raios X na difração usando uma escolha de 8 cristais analisadores e detectado por um detector de contagem de fluxo de argônio-metano, um detector de cintilação NaI, um detector de lacre de Xe, ou uma combinação destes. Para a análise, mediu-se aproximadamente 2 g das amostras (fração argila e TFSA). Foram feitas pastilhas fundidas segundo procedimento descrito por Mori et al. (1999): amostras e padrões foram dessecados em cadinho de porcelana a 105°C por 2 a 3 horas; seguido por 10,0000 +/- 0,0003 g de metaborato de lítio 4:1: fluido comercial de tetraborato de lítio (mistura eutética de 20 % de tetraborato de lítio e 80% de metaborato de lítio), previamente aquecida até 600 °C.

Os resultados foram obtidos em termos de porcentagem em massa dos óxidos, para a conversão em porcentagem elementar, utilizou-se a fórmula química dos óxidos e considerando como 100% a respectiva massa molecular, calculou-se a porcentagem em massa dos elementos nos óxidos (KLEIN; HURLBUT JR, 1993), e a partir dessas, calculou-se a porcentagem elementar em massa dos constituintes da amostra em g.Kg^{-1} . A porcentagem elementar obtida foi comparada com os resultados obtidos pelo MR.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DENSIDADE DE PARTÍCULAS

A densidade de partículas foi determinada para possibilitar a estimativa do tempo de sedimentação no fracionamento físico. As médias e os respectivos desvios-padrão obtidos são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Teste de médias e desvio padrão (DP) dos valores de densidade de partículas (D_p) obtidos para os horizontes Bi de Cambissolos de Irati, Paraná.

Amostras	D_p, g.cm⁻³	DP
TFSA1	2,58A	0,02
TFSA 2	2,59A	0,03
TFSA 3	2,50 B	0,02
TFSA 4	2,54AB	0,02
TFSA 5	2,54AB	0,02
TFSA 6	2,48 B	0,03
TFSA 7	2,53AB	0,07

Médias seguidas pela mesma letra (maiúscula) na coluna não diferem estatisticamente entre si a 5% de significância pelo teste de Duncan.

A densidade média obtida foi de 2,54 g.cm⁻³, a qual foi utilizada para o cálculo de sedimentação no fracionamento físico. O valor médio de D_p de acordo com a literatura para solos minerais é próxima a 2,65 g.cm⁻³ (COSTA, 2004), podendo haver algumas variações decorrentes do teor e propriedades dos minerais constituintes. Lima (2006b) obteve resultados semelhantes para Cambissolos Háplicos, variando de 2,56 g.cm⁻³ a 2,74 g.cm⁻³. Portugal et al. (2008) obtiveram densidade de partículas entre 2,62 a 2,64 g.cm⁻³ para o mesmo tipo de solo.

4.2 TEXTURA DO SOLO

Os teores das frações areia, argila e silte são apresentados na Tabela 4.2. De acordo com o diagrama triangular americano, as amostras estudadas apresentaram a seguinte classificação textural: TFSA4 muito argilosa e as demais argilosas.

Tabela 4.2 - Teor das frações areia, argila e silte dos horizontes Bi dos Cambissolos de Irati, Paraná.

Amostras	AREIA	ARGILA	SILTE	Silte/Argila
		-----g.Kg ⁻¹ -----		
TFSA1	31	593	376	0,6
TFSA2	106	464	430	0,9
TFSA3	344	423	233	0,5
TFSA4	39	616	345	0,6
TFSA5	117	442	441	1,0
TFSA6	56	593	351	0,6
TFSA7	107	523	370	0,7

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas da TFSA da fração argila são apresentados nas Figuras 4.1 a 4.7 e 4.8 a 4.14 respectivamente.

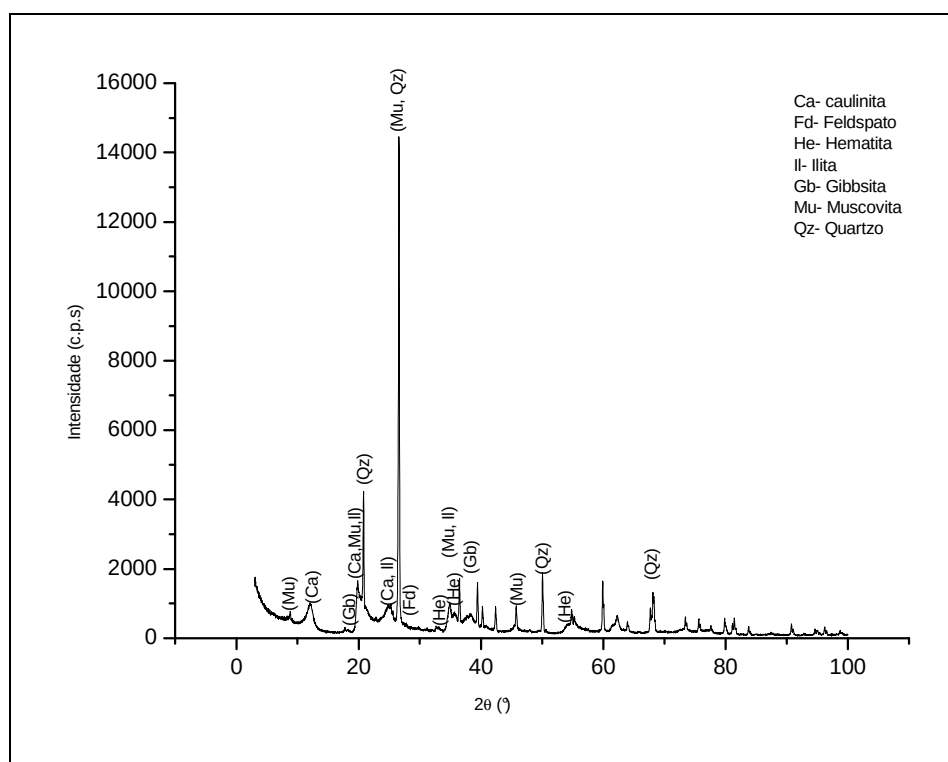


Figura 4.1- Difratograma da amostra TFSA1.

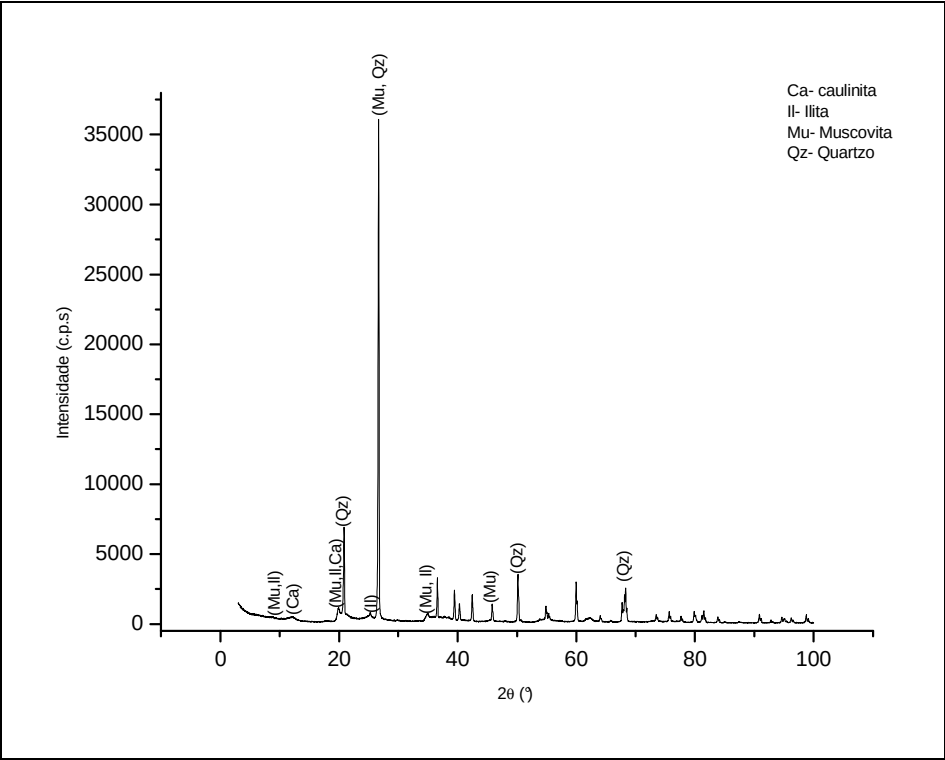


Figura 4.2- Difratoograma da amostra TFSA2.

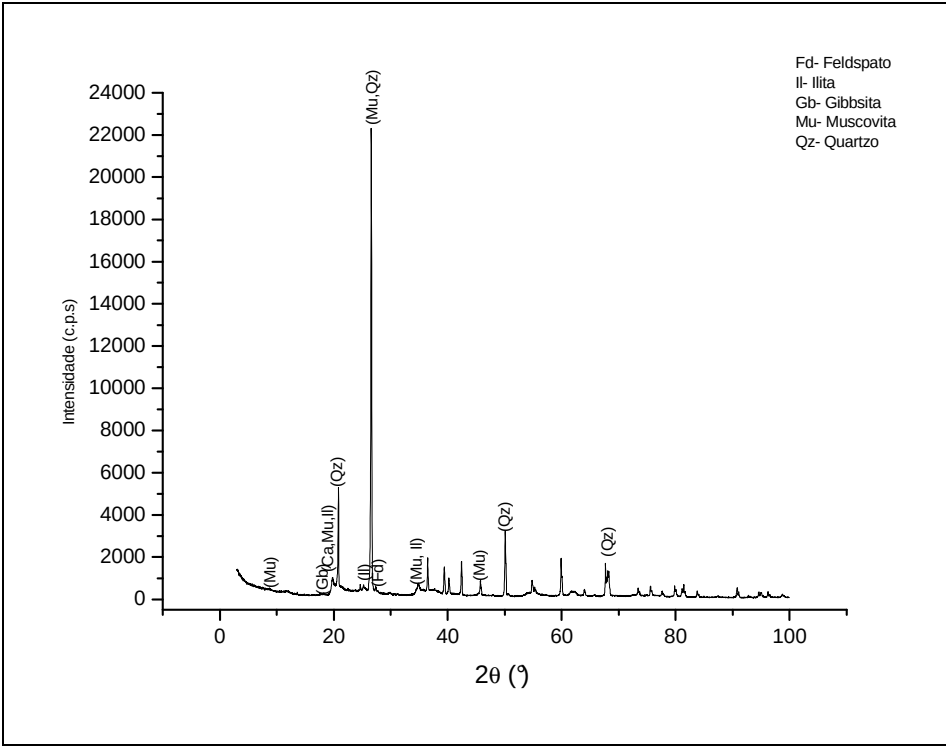


Figura 4.3- Difratoograma da amostra TFSA3.

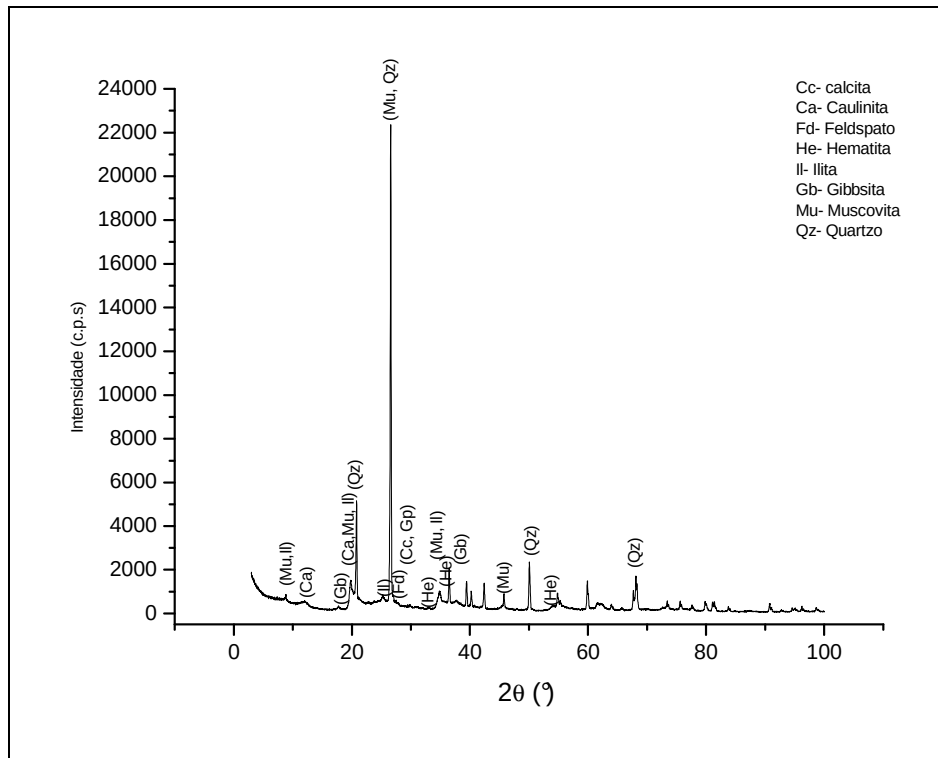


Figura 4.4- Difratoograma da amostra TFSA4.

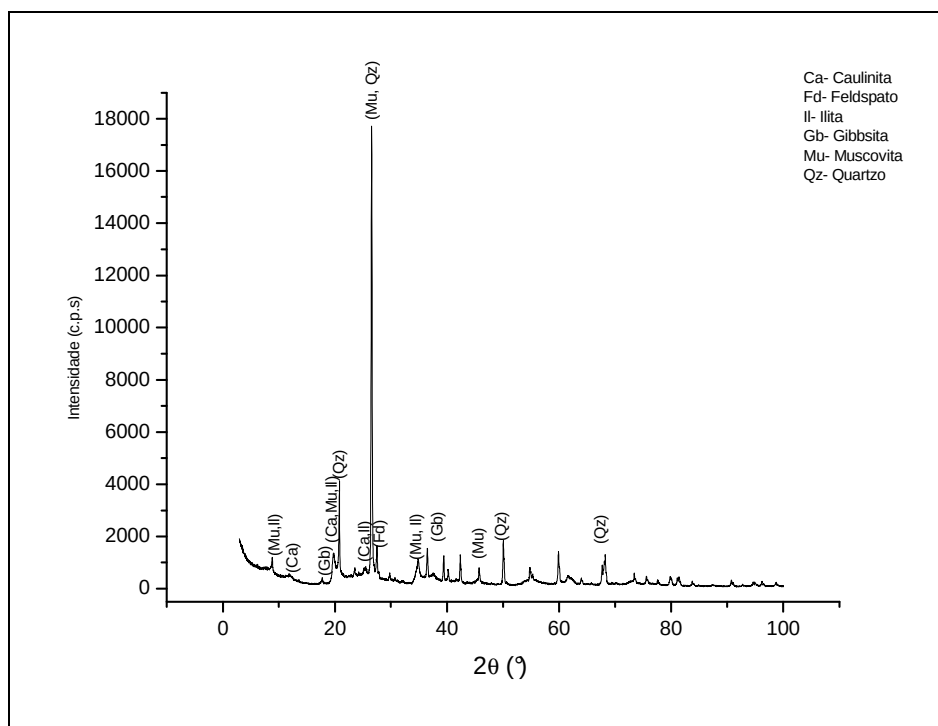


Figura 4.5- Difratoograma da amostra TFSA5.

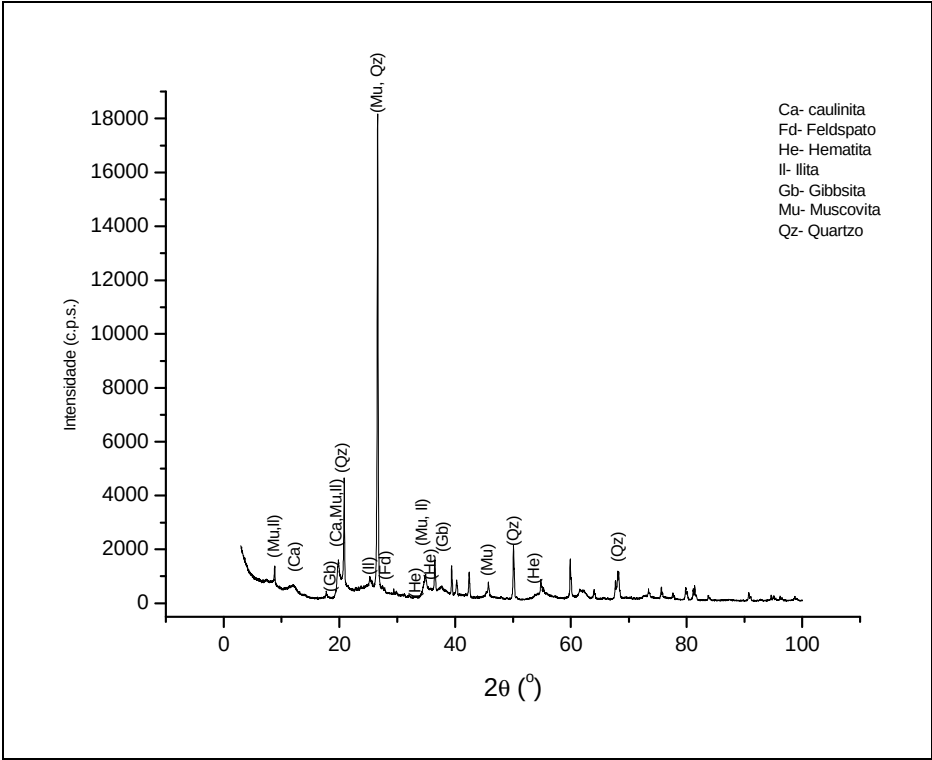


Figura 4.6- Difratoograma da amostra TFSA6.

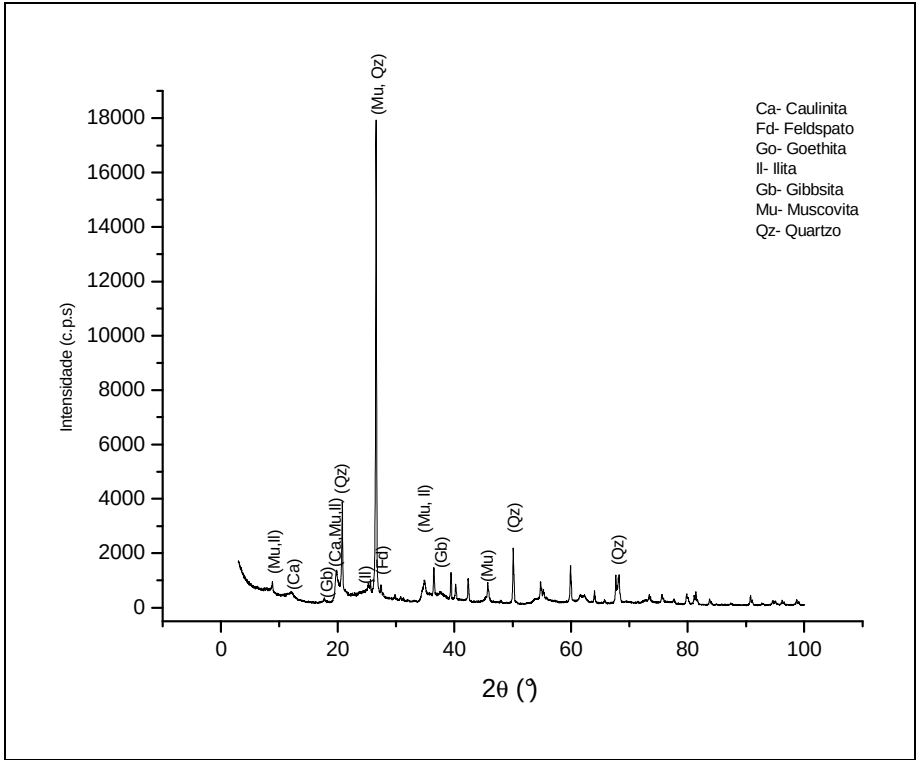


Figura 4.7- Difratoograma da amostra TFSA7.

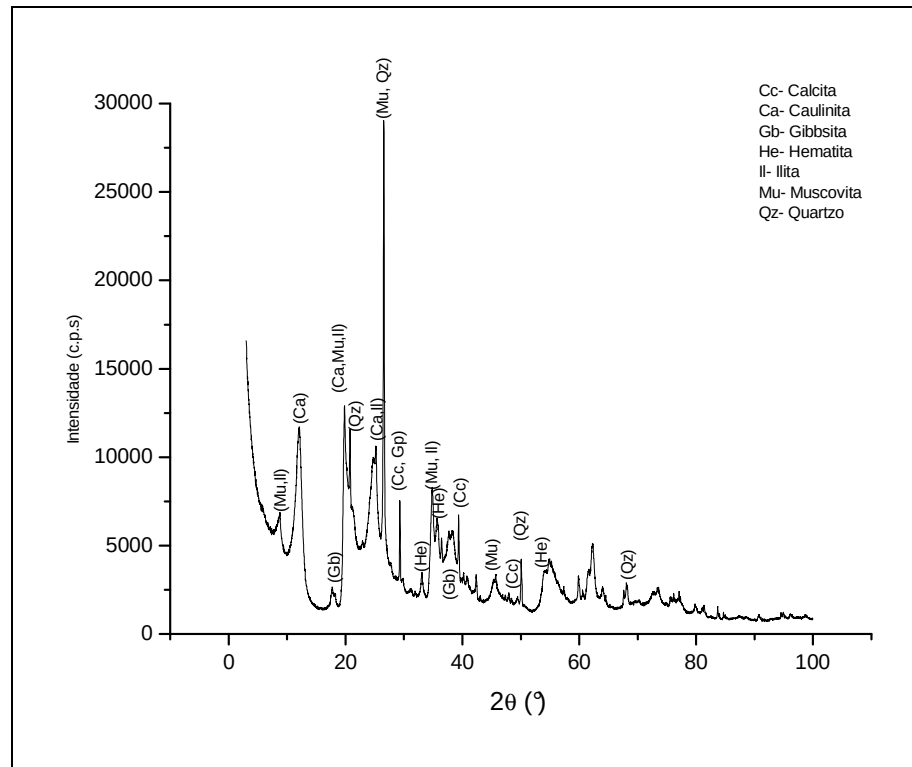


Figura 4.8- Difratoograma da ARGILA1.

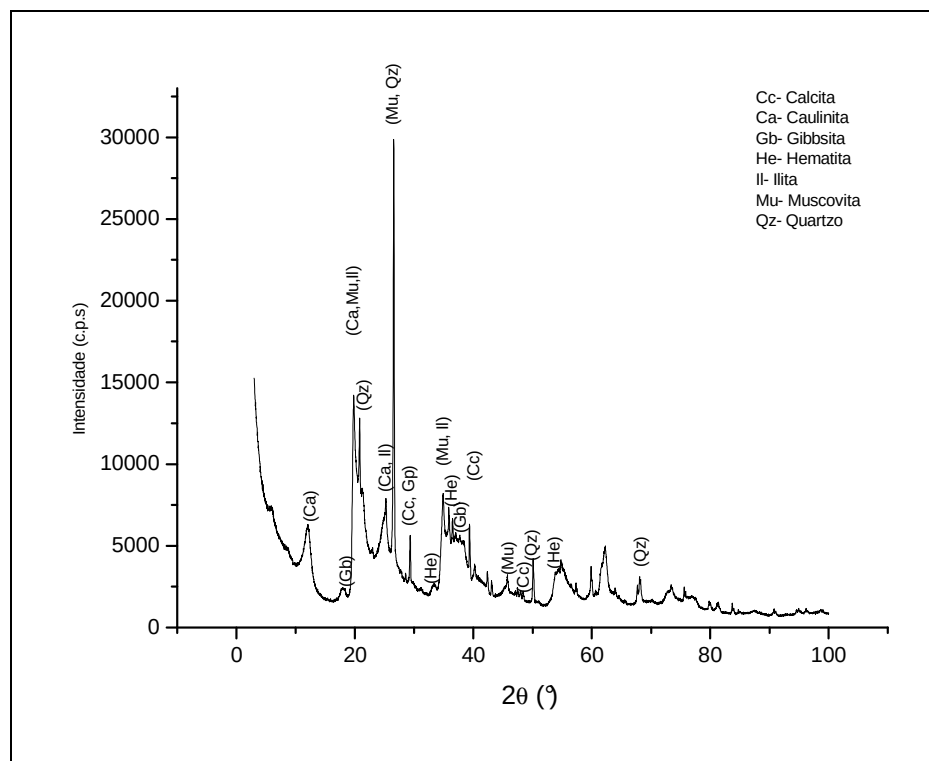


Figura 4.9- Difratoograma da ARGILA2.

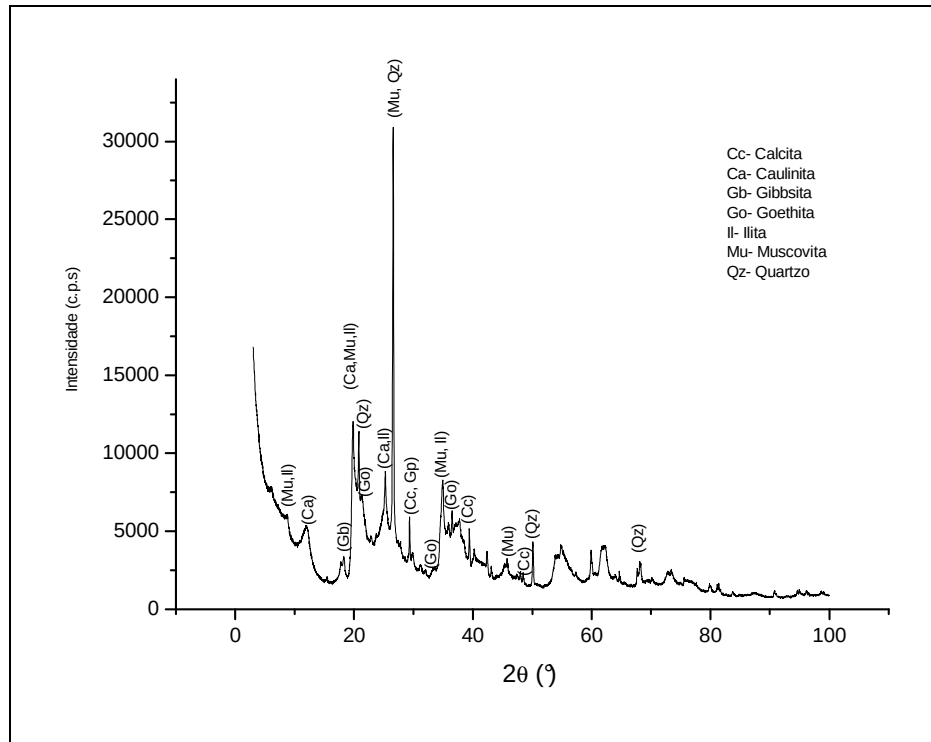


Figura 4.10- Difratoograma da ARGILA3.

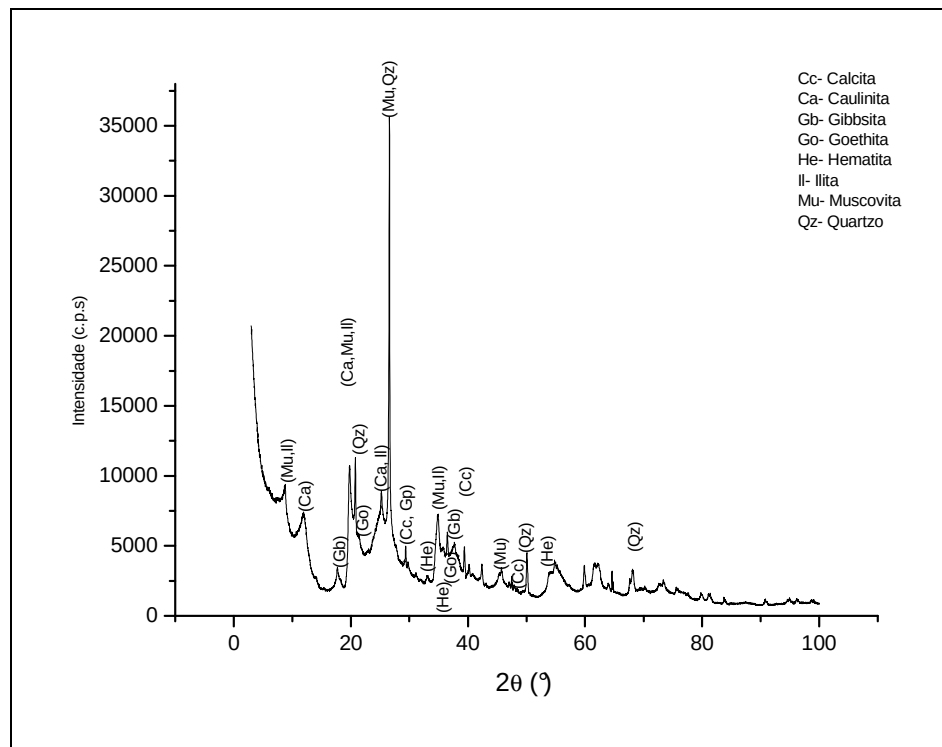


Figura 4.11- Difratoograma da ARGILA4.

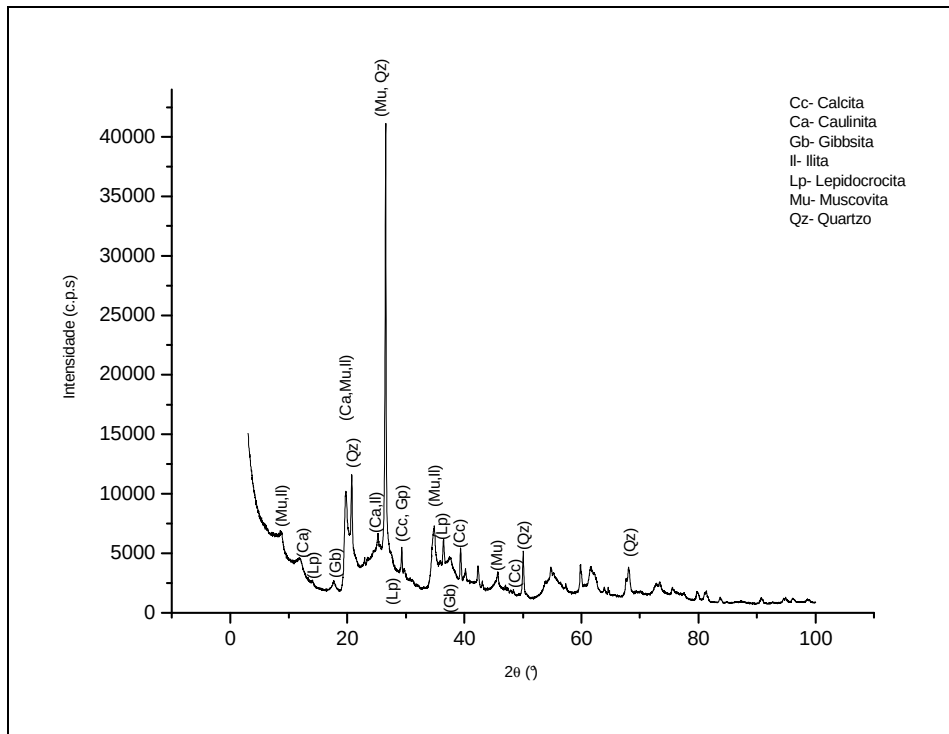


Figura 4.12- Difratoograma da ARGILA5.

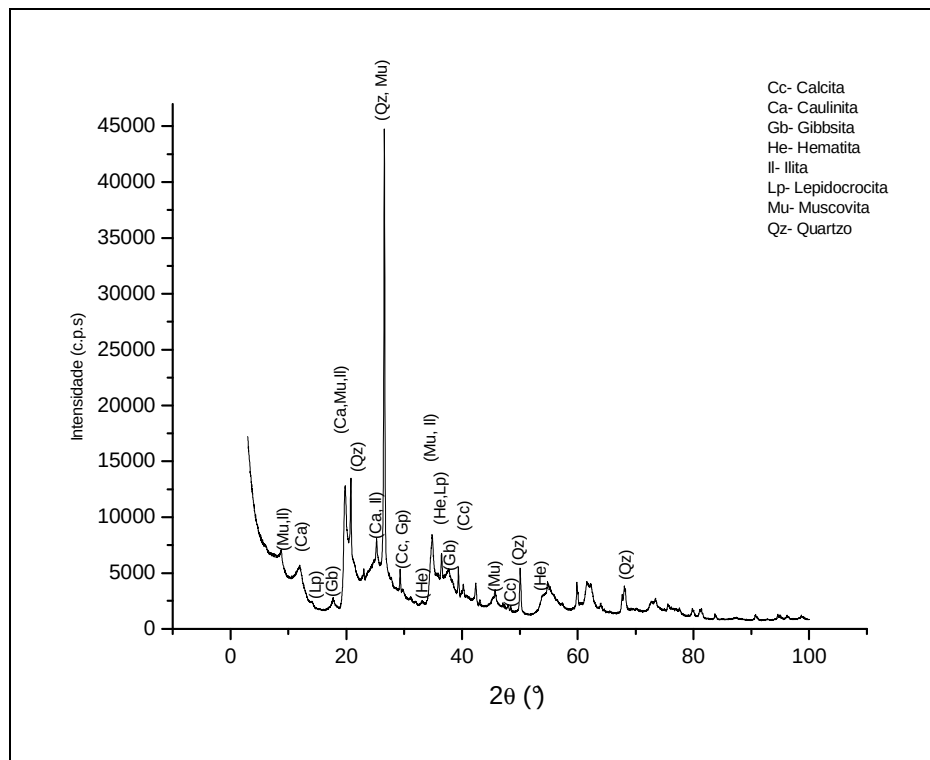


Figura 4.13- Difratoograma da ARGILA6.

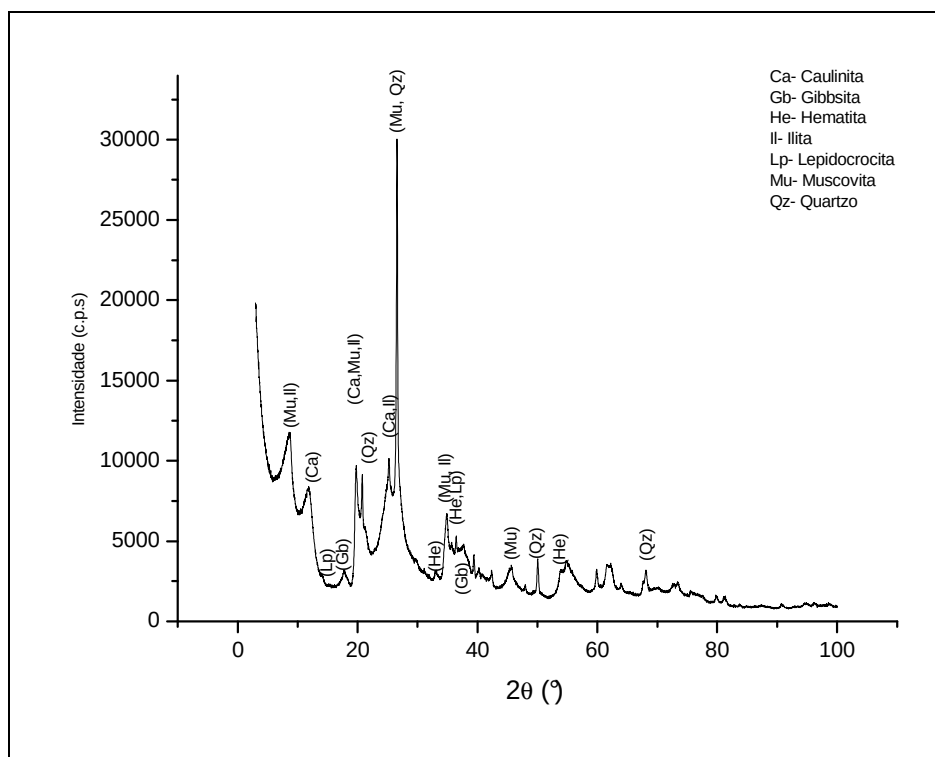


Figura 4.14- Difratoograma da ARGILA7.

Os minerais identificados na TFSA e na fração argila foram: caulinita, ilita, muscovita, quartzo, gibbsita, estes identificados em todas as amostras e calcita, lepidocrocita, hematita, goethita e feldspato, identificados em determinadas amostras. Dos minerais identificados alguns foram observados tanto na TFSA como na fração argila, mas outros foram observados apenas na TFSA ou apenas na fração argila. Na Tabela 4.3 são apresentados os minerais identificados na TFSA e na fração argila para cada amostra.

Tabela 4.3 Minerais identificados na TFSA e na fração argila para cada amostra.

AMOSTRAS	MINERAIS									
	Cc	Ca	Fd	Gb	Go	He	Il	Lp	Mu	Qz
TFSA1		X	X	X		X	X		X	X
ARGILA1	X	X		X		X	X		X	X
TFSA2		X					X		X	X
ARGILA2	X	X		X	X	X	X		X	X
TFSA3			X	X			X		X	X
ARGILA3	X	X		X	X		X		X	X
TFSA4	X	X	X	X		X	X		X	X
ARGILA4	X	X		X	X	X	X		X	X
TFSA5	X		X	X			X		X	X
ARGILA5	X	X		X	X		X		X	X
TFSA6		X	X	X		X	X		X	X
ARGILA6	X	X		X		X	X	X	X	X
TFSA7		X	X	X			X		X	X
ARGILA7		X		X		X	X	X	X	X

As amostras apresentaram constituição mineralógica semelhante, exceção feita para a amostra TFSA2. Os minerais identificados em todas as amostras de TFSA foram ilita, muscovita e quartzo, os minerais caulinita, feldspato, hematita e gibbsita foram observados em algumas amostras de TFSA.

Para a fração argila os minerais comuns em todas as amostras foram, caulinita, gibbsita, ilita, muscovita e quartzo e em algumas amostras calcita, hematita, goethita e lepidocrocita foram observados.

Dentre os minerais identificados, apenas o feldspato não foi observado na fração argila, isso pode ser explicado devido ao feldspato ser um mineral comum nas frações silte e areia (KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009b). Assim como o quartzo, no entanto, diferentemente do feldspato, esse foi observado na fração argila. Apesar de ser mais comum nas frações silte e areia, o quartzo pode ocorrer em menor teor na fração argila (KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009a). Os picos bem definidos, inclusive na região de $2\theta = 68,20$ e $2\theta = 68,37$ referentes ao quartzo ocorrem pelo seu alto grau de cristalinidade.

Como já mencionado anteriormente, a dificuldade encontrada na identificação mineralógica pela DRX é a sobreposição de picos. Neste trabalho as principais dúvidas ocorreram quanto a presença da ilita, que apresenta reflexões características na região de 2θ que coincide com a região da caulinita e da muscovita. A ilita foi confirmada por ser um mineral característico da Formação Teresina, sendo o principal constituinte dos folhelhos. Sua presença também foi observada na fração argila por Silva, et. al., 2006 em solos provenientes de diversas formações e destacaram que se trata de um mineral comum em grande quantidade na fração argila de solos da Formação Teresina. No entanto, com os resultados do refinamento pelo MR, que será apresentado na sequência, confirmou-se a presença de ilita porque ao incluir essa fase, dados cristalográficos desse mineral, foi obtido melhor ajuste. Para distinguir entre as micas biotita e muscovita, as quais apresentam as mesmas reflexões características, foram avaliados os ajustes pelo MR e os resultados, que também serão apresentados a seguir, são aqueles com a presença de muscovita. Da mesma forma, a goethita que não apresentou picos de difração sem sobreposição, foi confirmada pela melhora do ajuste pelo MR ao incluir esse mineral no refinamento, resultado também apresentado na sequência. O pico de reflexão na região próxima de $2\theta = 6,17$ não foi identificado, essa região é característica de esmectita e vermiculita, mas com a técnica utilizada não foi possível confirmar a presença desses minerais porque há uma discordância entre a estrutura cristalina proposta, isto é, a partir de bancos de dados, e os dados experimentais relativos ao perfil observado.

Diferenças observadas nas intensidades dos picos de difração para os mesmos minerais em diferentes amostras podem ser decorrentes a diferenças no teor e cristalinidade dos minerais presentes em cada amostra (MELO et al., 2008). E diferenças observadas nas intensidades dos picos de difração dos argilominerais de uma mesma amostra na TFSA e na fração argila ocorrem porque na TFSA além de minerais predominantes da fração argila estão presentes outros minerais mais comuns na fração silte e areia.

Os minerais caracterizados para todas as amostras são muito comuns em diversos tipos de solos. A caulinita tem grande relevância como um dos principais constituintes da fração argila de solos (GONÇALVES et al., 2006; CAMARGO et al., 2008; GONÇALVES, 2008; ALVES et al., 2007; CORRÊA et al., 2008b; MELO et al., 2008; SILVA NETO et al. 2008). Os óxidos de ferro e gibbsita são identificados com altos teores em solos mais evoluídos como os Latossolos (CORRÊA et al., 2008b). Concordam com essa afirmação os trabalhos de Camargo et al., 2008; Melo et al. (2008) e Ghidin et al. (2006b). Solos menos evoluídos, que ainda estão em processo de formação tendem a apresentar baixos teores desses minerais, e altos teores de minerais mais facilmente intemperizáveis, como o feldspato (DECHEN; NACHTIGALL, 2007).

Os minerais identificados estão de acordo com a formação Teresina, constituída por arenitos, siltitos, argilitos e folhelhos.

4.4 MÉTODO DE RIETVELD

O Método de Rietveld possibilitou a confirmação e quantificação das fases minerais identificadas pela DRX. Este foi utilizado apenas para a fração argila. Foram identificadas ao todo nove fases minerais: calcita, caulinita, muscovita, ilita, quartzo, gibbsita, goethita, hematita, lepidocrocita, sendo que cada amostra é constituída por sete a nove fases (minerais).

Nas Figuras 4.15 a 4.21 são apresentados os difratogramas com o ajuste pelo MR, ou seja, os gráficos de Rietveld. As cruzes (em preto) são os dados obtidos experimentalmente, superposta a essas, esta a linha contínua (em vermelho) que é o difratograma calculado, a linha contínua abaixo das anteriores (em verde) refere-se ao ajuste da radiação de fundo, a diferença entre o difratograma teórico e o difratograma obtido experimentalmente, é indicada pela linha contínua (em azul) na parte inferior do gráfico.

Os resultados do MR para a amostra da ARGILA1: gráfico de Rietveld apresentado na Figura 4.15 e índices de qualidade do ajuste, porcentagem em massa de cada mineral e parâmetros estruturais refinados são indicados na Tabela 4.4.

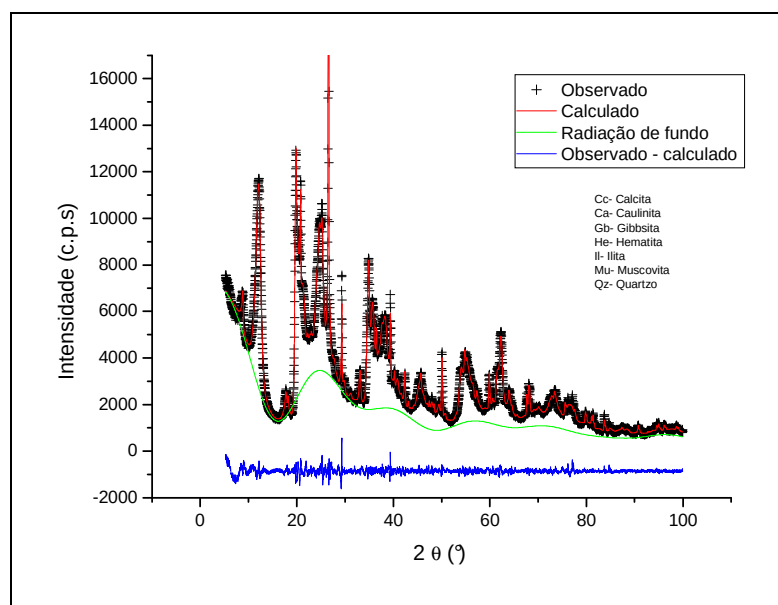


Figura 4.15- Difratoograma com ajuste do MR para ARGILA1.

Nesta amostra foram identificadas sete fases, sendo a caulinita a fase majoritária, seguida pelos minerais, ilita, quartzo, muscovita, gibbsita, calcita e hematita em ordem decrescente de porcentagem em massa.

Tabela 4.4- Resultado do refinamento pelo MR para a ARGILA1.

Composição mineral Massa (%)		Parâmetros de rede (Å)	Índices Gerais	
Cc	1,70(2)	a = b = 4,9900(3); c = 17,071(1)		
Ca	65,53(3)	a = 5,1688(5); b = 8,9844(9); c = 7,453(1)	R _p (%)	2,63
Gb	3,08(3)	a = 8,770(2); b = 5,1866(7); c = 9,715(3)	R _{wp} (%)	3,50
He	1,19(2)	a = b = 5,0208(7); c = 13,770(3)	R _{wp exp.} (%)	1,84
Il	14,20(4)	a = 5,2175(4); b = 9,0393(8); c = 20,170(4)	χ ²	3,61
Mu	5,47(6)	a = 5,146(2); b = 9,019(4); c = 19,962(4)	Ddw	0,65
Qz	8,83(2)	a = b = 4,91578(9); c = 5,40969(1)		

Os números entre parênteses indicam o desvio padrão no último algarismo significativo.

Os resultados do MR para a amostra ARGILA2: gráfico de Rietveld apresentado na Figura 4.16 e índices de qualidade do ajuste, porcentagem em massa de cada mineral e parâmetros estruturais refinados são indicados na Tabela 4.5.

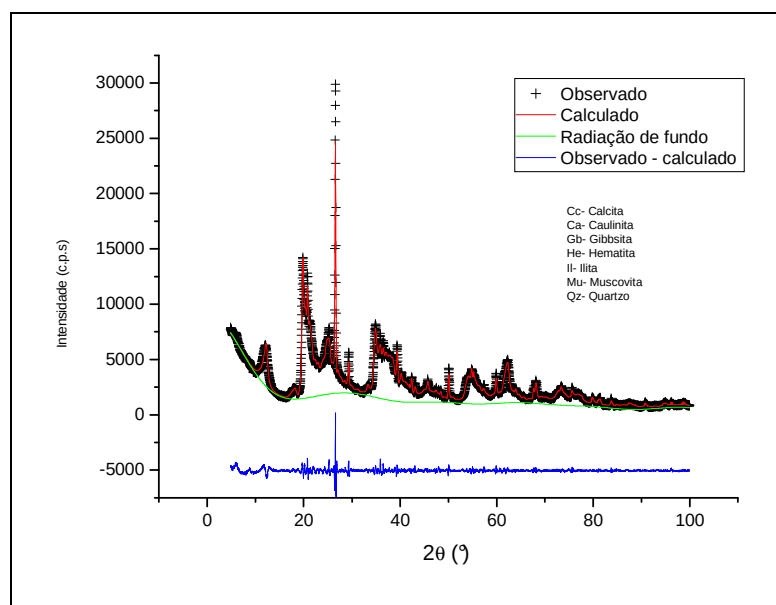


Figura 4.16- Difratoograma, com ajuste do MR da ARGILA2.

A fase majoritária para esta amostra foi a caulinita, seguida pelos minerais muscovita, quartzo, gibbsita, goethita, calcita, hematita e ilita em ordem decrescente de porcentagem em massa.

Tabela 4.5- Resultado do refinamento pelo MR para ARGILA2.

Composição mineral Massa (%)		Parâmetros de rede (Å)	Índices Gerais	
Cc	1,69(3)	a = b = 4,9931(7); c = 17,086(3)		
Ca	49,40(5)	a = 5,1554(4); b = 8,9434(6); c = 7,425(1)	R _p (%)	3,50
Gb	2,40(3)	a = 8,50(2); b = 5,297(5); c = 9,656(4)	R _{wp} (%)	4,72
Go	2,04(1)	a = 9,73(1); b = 2,983(2); c = 4,593(4)	R _{wp exp.} (%)	1,89
He	0,64(2)	a = b = 5,032(2); c = 13,626(7)	χ^2	6,23
Il	0,42(3)	a = 5,21152(8); b = 9,011(5); c = 20,0108(3)	Ddw	0,42
Mu	35,55(3)	a = 5,2140(3); b = 8,953(1); c = 20,080(5)		
Qz	9,69(2)	a = b = 4,9166(1); c = 5,4118(1)		

Os números entre parênteses indicam o desvio padrão no último algarismo significativo.

Os resultados do MR para a amostra Argila3: gráfico de Rietveld apresentado na Figura 4.17 e índices de qualidade do ajuste, porcentagem em massa de cada mineral e parâmetros estruturais refinados são indicados na Tabela 4.6.

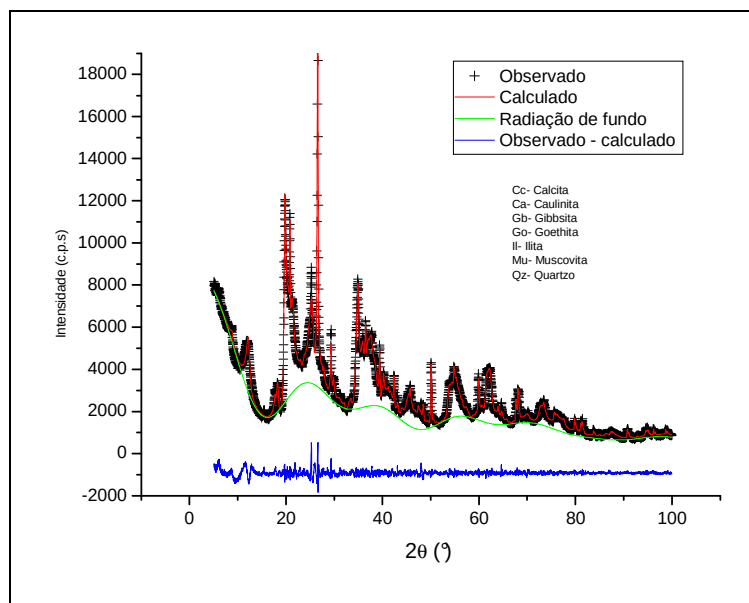


Figura 4.17- Difratograma com ajuste do MR da ARGILA3.

Nesta amostra foram identificadas oito fases, sendo a muscovita a fase majoritária, seguida pelos minerais caulinita, quartzo, gibbsita, ilita, calcita, hematita e goethita, em ordem decrescente de porcentagem em massa.

Tabela 4.6- Resultado do refinamento pelo MR para ARGILA3.

Composição mineral		Parâmetros de rede	Índices Gerais	
	Massa (%)			
Cc	1,53(2)	a = b = 4,9868(6); c = 17,093(2)		
Ca	31,62(7)	a = 5,1377(8); b = 8,9307(7); c = 7,422(1)		
Gb	6,45(6)	a = 8,854(2); b = 5,128(2); c = 9,698(2)	R _p (%)	3,79
Go	0,35(3)	a = 9,985(9); b = 3,023(3); c = 4,649(4)	R _{WP} (%)	3,44
He	0,66(3)	a = b = 5,059(3); c = 13,512(8)	R _{wp exp.} (%)	1,72
Il	2,93(4)	a = 5,2253(7); b = 9,008(2); c = 20,017(5)	χ ²	4,02
Mu	44,40(7)	a = 5,2510(7); b = 8,9904(6); c = 19,943(3)	Ddw	0,54
Qz	12,07(3)	a = b = 4,91553(9); c = 5,4073(1)		

Os números entre parênteses indicam o desvio padrão no último algarismo significativo.

Os resultados do MR para a amostra ARGILA4: gráfico de Rietveld apresentado na Figura 4.18 e índices de qualidade do ajuste, porcentagem em massa de cada mineral e parâmetros estruturais refinados são indicados na Tabela 4.7.

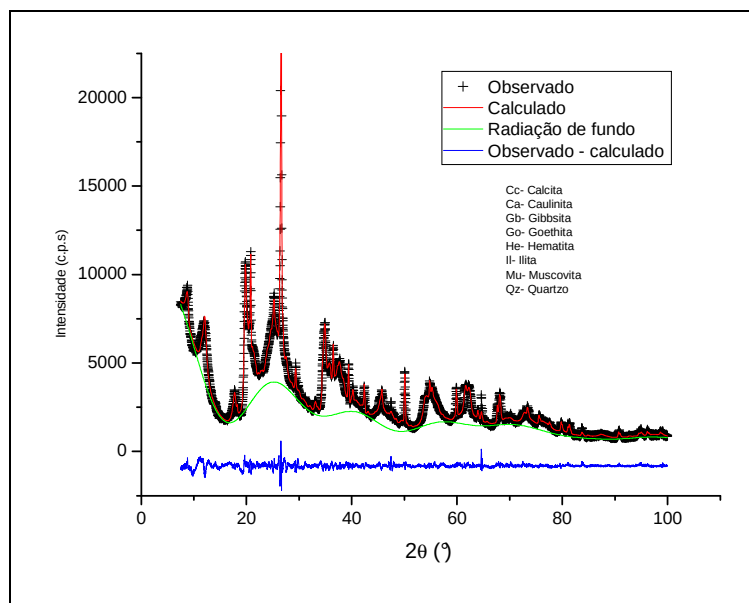


Figura 4.18- Difratoograma, com ajuste do MR da ARGILA4.

Nesta amostra foram identificadas oito fases, sendo a caulinita a fase majoritária, seguida pelos minerais ilita, muscovita, quartzo, gibbsita, goethita, hematita, calcita, em ordem decrescente de porcentagem em massa.

Tabela 4.7- Resultado do refinamento pelo MR para ARGILA4.

Composição mineral		Parâmetros de rede	Índices Gerais	
	Massa (%)			
Cc	0,97(3)	a = b = 4,992(1); c = 17,083(5)		
Ca	33,31(8)	a = 5,1606(9); b = 8,922(1); c = 7,468(2)		
Gb	1,40(3)	a = 8,659(1); b = 5,238(4); c = 9,715(5)	R _p (%)	2,8
Go	1,22(5)	a= 9,857(8); b = 3,008(2); c = 4,549(3)	R _{WP} (%)	3,8
He	1,14(4)	a= b = 5,033(2); c = 13,753(7)	R _{wp exp.} (%)	1,87
Il	24,29(9)	a = 5,2192(6); b = 9,0108(9); c = 20,360(6)	χ ²	4,11
Mu	21,91(9)	a = 5,1975(9); b = 8,934(2); c = 19,985(3)	Ddw	0,50
Qz	15,74(5)	a = b = 4,91720(9); c = 5,4086(3)		

Os números entre parênteses indicam o desvio padrão no último algarismo significativo.

Os resultados do MR para a amostra ARGILA5: gráfico de Rietveld apresentado na Figura 4.19 e índices de qualidade do ajuste, porcentagem em massa de cada mineral e parâmetros estruturais refinados são indicados na Tabela 4.8.

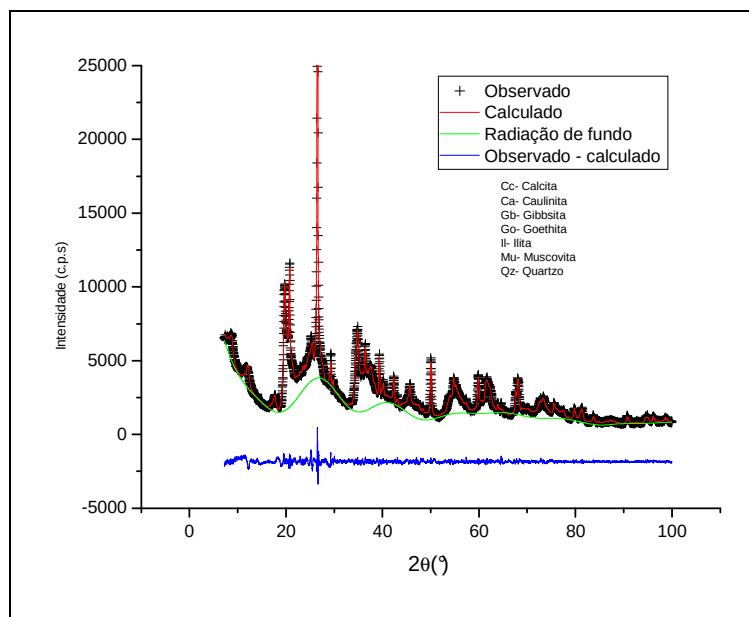


Figura 4.19- Difratograma, com ajuste do MR da ARGILA5.

Nesta amostra foram identificadas sete fases, sendo a muscovita a fase majoritária, seguida pelos minerais caulinita, quartzo, ilita, calcita, goethita, gibbsita.

Tabela 4.8- Resultado do refinamento pelo MR para ARGILA5.

Composição mineral		Parâmetros de rede	Índices Gerais	
Massa (%)				
Cc	1,20(3)	a = b = 4,9897(9); c = 17,089(4)		
Ca	27,67(7)	a = 5,791 (6); b = 8,9190(9); c = 7,438(8)		
Gb	0,85(3)	a = 8,736(1); b = 5,195(2); c = 9,773(1)	R _p (%)	2,92
Go	1,15(2)	a = 9,949(4); b = 3,0230(7); c = 4,514(2)	R _{wp} (%)	3,87
Il	1,82(3)	a = 5,2315(9); b = 9,011(2); c = 20,056(5)	R _{wp exp.} (%)	1,95
Mu	44,15(6)	a = 5,2241(5); b = 9,0123(7); c = 19,892(3)	χ ²	3,94
Qz	23,19(4)	a = b = 4,91769(8); c = 5,4106(1)	Ddw	0,56

Os números entre parênteses indicam o desvio padrão no último algarismo significativo.

Os resultados do MR para a amostra ARGILA6: gráfico de Rietveld apresentado na Figura 4.20 e índices de qualidade do ajuste, porcentagem em massa de cada mineral e parâmetros estruturais refinados são indicados na Tabela 4.9.

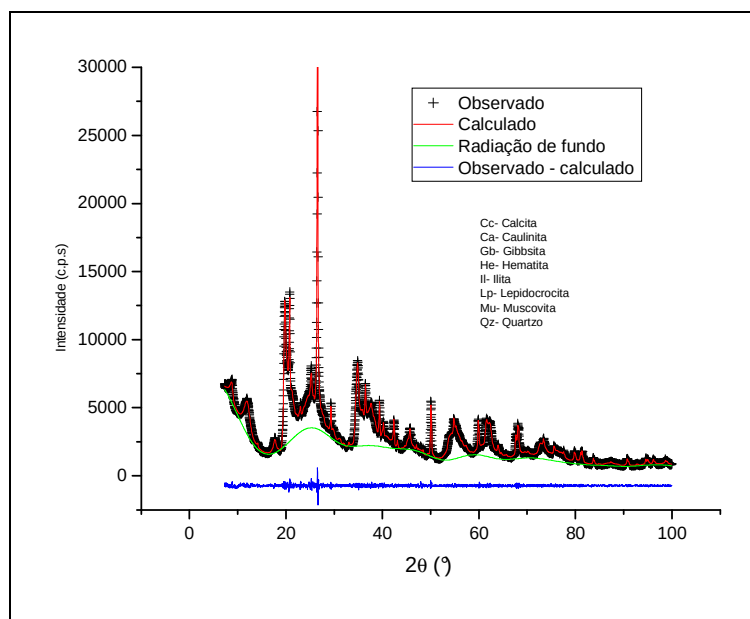


Figura 4.20- Difratoograma, com ajuste do MR da ARGILA6.

Nesta amostra foram identificadas oito fases, sendo a caulinita a fase majoritária, seguida pelos minerais muscovita, quartzo, ilita, gibbsita, calcita, lepidocrocita e hematita, em ordem decrescente de porcentagem em massa.

Tabela 4.9- Resultado do refinamento pelo MR para ARGILA6.

Composição mineral Massa (%)		Parâmetros de rede	Índices Gerais	
Cc	1,72(2)	a = b = 4,9907(3); c = 17,089(2)		
Ca	32,16(4)	a = 5,1533(3); b = 8,9128(5); c = 7,469(1)		
Gb	5,01(6)	a = 8,717(2); b = 5,1433(9); c = 9,827(2)	R _p (%)	1,83
He	0,15(1)	a = b = 5,033(2); c = 13,789(8)	R _{WP} (%)	2,35
Il	16,56(3)	a = 5,2163(2); b = 9,0199(4); c = 20,308(1)	R _{wp exp.} (%)	1,89
Lp	0,21(1)	a = 12,438(6); b = 3,862(2); c = 3,045(2)	χ ²	1,54
Mu	25,57(3)	a = 5,1663(3); b = 8,9807(8); c = 20,106(2)	Ddw	1,34
Qz	18,62(2)	a = b = 4,91608(5); c = 5,40762(8)		

Os números entre parênteses indicam o desvio padrão no último algarismo significativo.

Os resultados do MR para a amostra ARGILA7: gráfico de Rietveld apresentado na Figura 4.21; e índices de qualidade do ajuste, porcentagem em massa de cada mineral e parâmetros estruturais refinados são indicados na Tabela 4.10.

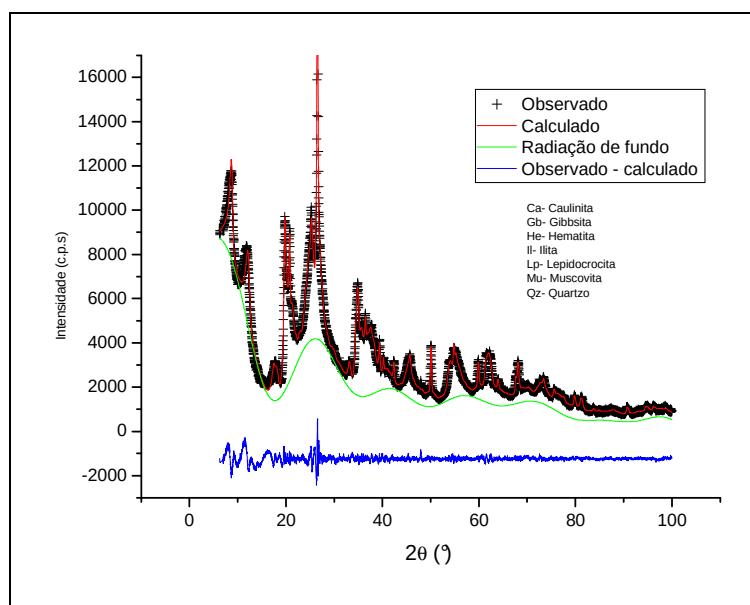


Figura 4.21- Difratograma com ajuste pelo MR para ARGILA7.

Nesta amostra foram identificadas sete fases, sendo a caulinita a fase majoritária, seguida pelos minerais ilita, muscovita, quartzo, gibbsita, hematita e lepidocrocita, em ordem decrescente de porcentagem em massa.

Tabela 4.10- Resultados encontrados pelo MR para ARGILA7.

Composição mineral Massa (%)		Parâmetros de rede	Índices Gerais	
Ca	33,62(8)	a = 5,1785(9); b = 8,945(2); c = 7,421(1)	R _p (%)	2,98
Gb	6,96(9)	a = 8,69(2); b = 5,06(1); c = 9,716(5)		
He	2,08(4)	a = b = 5,018(2); c = 13,711(6)	R _{wp} (%)	4,05
Il	21,94(4)	a = 5,23213(1); b = 8,99773(1); c = 20,26184(2)	R _{wp exp.} (%)	1,82
Lp	0,176(9)	a = 8,38(2); b = 2,63(1); c = 0,82(0)	χ ²	4,99
Mu	20,88(8)	a = 5,197597(3); b = 8,90291(3); c = 19,86500(2)	Dwd	0,42
Qz	14,33(5)	a = b = 4,9180(1); c = 5,4083(3)		

Os números entre parênteses indicam o desvio padrão no último algarismo significativo.

A caulinita apresentou-se como fase majoritária em quase todas as amostras, com exceção para a ARGILA3 e ARGILA5, nas quais a fase majoritária foi a muscovita. Apenas a amostras ARGILA1 apresentou baixo teor de muscovita. A ilita foi observada com baixos teores nas amostras ARGILA2, ARGILA3 e ARGILA5. Altos teores de muscovita e baixos teores de ilita nas amostras ARGILA3 e ARGILA5 podem ser indícios de solos menos evoluídos (KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009). A calcita não foi observada na amostra

ARGILA7. Óxidos de ferro foram identificados em todas as amostras, mas houve variação entre hematita, goethita e lepidocrocita. Os demais minerais foram identificados em todas as amostras, com pequenas variações quanto ao teor.

4.5 ANÁLISE QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Os óxidos com teor mais elevado nas amostras são de Si, Al e Fe, em menor valor observa-se os óxidos de K, Mg, Ca e Ti e apenas traços dos óxidos de Na, Mn e P. O teor dos óxidos de cada amostra é apresentado na Tabela 4.11 com seus limites de detecção (LD).

As amostras não mostraram grandes diferenças na quantificação elementar, fato já esperado por serem todos Cambissolos da mesma região, e ainda quase todas com a mesma classe textural.

Tabela 4.11- Teores dos óxidos e limites de detecção (g.Kg^{-1}) na fração Terra Fina Seca ao Ar e na fração argila dos horizontes Bi de Cambissolos do município de Irati, Paraná.

Amostras	TFSA										Ki ¹	Kr ²
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅		
TFSA1	574,10	9,34	223,20	61,40	0,17	9,80	0,10	0,80	15,70	0,40	4,37	3,72
TFSA2	705,80	11,68	140,60	53,10	0,20	7,90	0,10	1,30	10,00	0,60	8,53	6,87
TFSA3	596,5	12,26	181,4	73,0	1,4	10,3	0,4	1,5	17,6	1,5	5,59	4,45
TFSA4	621,20	9,34	185,50	61,20	0,30	13,70	0,50	2,70	23,00	0,60	5,69	4,70
TFSA5	666,20	8,32	160,50	48,80	0,30	15,20	1,40	3,60	31,70	0,60	7,06	5,91
TFSA6	638,30	9,12	180,80	57,00	0,30	14,60	0,80	2,70	24,50	0,50	6,00	4,99
TFSA7	697,40	9,58	143,60	40,00	0,30	11,50	0,40	3,40	21,60	0,70	8,26	7,01
LD	0,3	0,2	0,02	0,1	0,1	0,2	0,1	0,03	0,03	0,1		

FRAÇÃO ARGILA										
ARGILA1	432,30	9,24	284,70	87,70	0,20	13,60	18,80	2,40	20,80	0,50
ARGILA2	430,10	11,30	263,40	93,70	0,30	13,80	27,90	1,70	15,20	1,00
ARGILA3	397,50	11,03	261,30	101,20	1,00	14,70	27,90	1,40	21,20	2,30
ARGILA4	463,70	9,38	244,70	83,40	0,40	18,00	21,50	1,30	25,60	0,80
ARGILA5	534,90	8,41	206,40	70,60	0,50	20,50	24,20	1,90	30,10	0,90
ARGILA6	490,40	9,47	233,60	77,40	0,20	18,60	22,70	1,60	25,50	0,70
ARGILA7	486,40	8,44	230,10	80,20	0,30	18,10	21,80	0,90	25,30	0,80
LD	0,3	0,2	0,02	0,1	0,1	0,2	0,1	0,03	0,03	0,1

1 - Ki = $1,7 \times \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$;

2 - Kr = $1,7 \times \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeO}_3 \times 0,64)$.

Quantitativamente os dados de FRX foram comparados com a porcentagem elementar obtida pelo MR.

Os elementos Na, Mn, Mg, P e Ti obtidos na FRX, não foram associados com nenhum mineral identificado por DRX. Traços de Mn e P podem estar associados ao uso de fertilizantes (DANA, 1969a; TROEH; THOMPSON, 2007). Além disso, pode haver algumas fases minerais não identificadas. Na Tabela 4.12 é apresentada a comparação entre o teor elementar obtido por FRX e pelo MR.

Tabela 4.12 Teores elementares obtidos pela FRX e pelo MR.

AMOSTRAS		ELEMENTOS (g.Kg ⁻¹)									
		Si	Al	Ca	K	Fe	Mg	Mn	Ti	P	Na
ARGILA1	FRX	202,1	150,7	13,4	17,3	61,3	8,2	0,1	5,5	0,2	1,8
	MR	219,6	193,5	6,81	18,78	8,32	-	-	-	-	-
ARGILA2	FRX	201,0	139,4	19,9	12,6	65,5	8,3	0,3	6,8	0,4	1,3
	MR	252,5	160,6	6,77	31,3	17,30	-	-	-	-	-
ARGILA3	FRX	185,8	138,3	19,9	17,6	70,8	8,9	0,8	6,6	1,0	1,0
	MR	253,3	156,2	6,13	41,31	6,82	-	-	-	-	-
ARGILA4	FRX	216,7	129,5	15,4	21,2	58,3	10,9	0,3	5,6	0,3	1,0
	MR	242,0	170,0	3,88	42,91	15,64	-	-	-	-	-
ARGILA5	FRX	250,0	109,2	17,3	25,0	49,4	12,4	0,4	5,0	0,4	1,4
	MR	293,5	123,3	4,8	39,3	5,3	-	-	-	-	-
ARGILA6	FRX	229,2	123,6	16,2	21,2	54,1	11,2	0,2	5,7	0,3	1,2
	MR	252,4	164,5	6,89	41,39	2,37	-	-	-	-	-
ARGILA7	FRX	227,3	121,8	15,6	21,0	56,1	10,9	0,2	5,1	0,4	0,7
	MR	229,8	182,2	0	39,8	15,65	-	-	-	-	-

Como observado na Tabela 4.12 para os elementos silício, alumínio e potássio, foram observados teores elementares maiores com o MR em relação à FRX. O inverso foi observado para o cálcio e ferro, em que maiores valores foram obtidos com a FRX. Diferenças obtidas entre os métodos podem ser explicadas por imperfeições dos cristais, variação na composição química, presença de substâncias amorfas, que dificultam o ajuste pelo MR e podem levar a erros na quantificação dos minerais (WHITTIG, 1965; CORRÊA et al., 2008b; HILL; MADSEN, 2006). Outra hipótese é a presença de substituição elementar na estrutura dos minerais, como a substituição de potássio por cálcio, muito comum na ilita. O ferro também aparece muitas vezes em substituições.

Pode-se verificar que a menor correlação entre os métodos foi para o ferro, com valores muito inferiores com o MR, isso pode ser decorrente da presença de ferro amorfo, pois como se trata de solos jovens, é possível que o processo de intemperismo não tenha sido suficiente para a formação dos óxidos de ferro cristalinos. Corrêa et al. (2008b) obtiveram problemas semelhantes ao comparar os teores de óxido de ferro com o MR e a técnica de

espectroscopia de reflectância difusa (ERD) associada a extração química por DCB, os resultados demonstraram subestimativa nos valores de goethita com o MR em relação a ERD, atribuíram esse resultado ao fato do DRX ter menor sensibilidade em detectar óxidos de ferro, em amostras de argila, do que o procedimento de dissolução química.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

Para a realização da caracterização e quantificação mineralógica foi necessário a determinação da densidade de partículas, utilizada no cálculo de sedimentação, para a obtenção da fração argila, o resultado obtido para a densidade de partículas média foi de $2,54 \text{ g.cm}^{-3}$, valor de acordo com a literatura para solos minerais.

A fração argila foi obtida pelo fracionamento físico, que também possibilitou determinar a textura dos solos, os quais foram classificados como argilosos, com exceção da TFSA4, classificada como muito argiloso de acordo com o diagrama triangular americano das classes texturais. A relação silte/argila ficou de acordo com o esperado para horizonte B incipiente, maior que 0,6.

A confirmação e quantificação das fases minerais foram possíveis pelo MR, que mostrou um bom ajuste entre o difratograma calculado e o difratograma obtido experimentalmente. As fases majoritárias foram observadas em todas as amostras e as fases com menor teor apresentam menos concordância entre as amostras, ao comparar o desvio padrão de cada fase pode-se observar que o ajuste foi mais bem sucedido para umas que para outras.

A presença de feldspato apenas na TFSA foi explicada devido a esse mineral ser mais comum nas frações silte e areia, não analisados nesse trabalho, assim como o quartzo. No entanto, esse foi identificado na fração argila em todas as amostras.

Com as técnicas utilizadas de Difração de Raios X associada ao Método de Rietveld foi possível realizar a quantificação mineralógica.

As fases minerais majoritária da fração argila foram a caulinita, muscovita e quartzo, e em algumas amostras também a ilita, essa exceto nas amostras ARGILA2 e ARGILA3, em menor quantidade, hematita, goethita, lepidocrocita, calcita e gibbsita. Todos esses minerais estão de acordo com solos da formação Teresina, e normalmente aparecem associados entre si, principalmente em solos que estão em processo de formação, em que o intemperismo não foi suficiente para transformar totalmente os minerais constituintes, como o feldspato e a muscovita. A gibbsita foi identificada com baixo teor, o que esta de acordo com solos pouco desenvolvidos.

Ao correlacionar os resultados do MR com a FRX observam-se algumas discrepâncias, fato atribuído a imperfeições dos cristais, variação na composição química, presenças de substâncias amorfas, que dificultam o refinamento pelo MR, e podem levar a

erros na quantificação dos minerais. E a possíveis substituições elementares na estrutura mineral. As maiores diferenças entre os métodos foram para o ferro, isso talvez seja devido à presença de ferro amorfo, comum em solos jovens em que não houve a formação de óxidos de ferro cristalino.

Como trabalhos futuros, sugerem-se a caracterização dos outros horizontes do solo, realização das análises físicas (densidade de partículas, densidade do solo, porosidade e textura), já iniciadas para o horizonte A, e posterior análises mineralógicas, FRX e DRX associado ao MR.

Análises mineralógicas das demais frações do horizonte Bi, areia e silte, as quais já foram separadas pelo fracionamento físico.

Extração de ferro por ataques químicos da fração argila do horizonte Bi, isto também já iniciado, posterior análise por DRX e comparação com os resultados apresentados neste trabalho, cujos resultados são sem a extração de ferro.

Quantificação da fase amorfa da fração argila de todos os horizontes Bi estudados neste trabalho.

Caracterização mineralógica do material de origem, e comparação com os resultados dos outros horizontes do solo.

REFERÊNCIAS

- ABREU JÚNIOR, C. H. et al. Métodos analíticos utilizados em química do solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.) **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2009. v.2. cap. 21. p. 529-694.
- ALLEN, B. L.; HAJEK, B. F. Mineral occurrence in soil environments. In: DINAUER, R. C.; KISSEL, D. E. (Eds.) **Minerals in soil environments**. n. 1. Madison: Soil Science Society of America Book Series, 1989. cap. 5. p. 200-264.
- ALVES, M. E.; MASCARENHAS, Y. P.; VAZ, C. M. P. **Aspectos teóricos e perspectivas da aplicação do método de Rietveld á quantificação mineralógica de solos**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2005.
- ALVES, M. E. et al. M. Rietveld-based mineralogical quantitation of defferrified oxisol clays. **Australian Journal of Soil Research**, v.45, p. 224-232, 2007.
- ALVES, M. E. et al. Comparação de procedimentos de quantificação de caulinita e gibbsita na fração argila desferificada de Latossolos. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 32, p. 569-577, 2008.
- BACCAN, N. et al. **Química analítica quantitativa elementar**. 3.ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2004. 308 p.
- BALAN, E. et al. First-principles study of the OH-stretching modes of gibbsite. **American Mineralogist**, v.91, p.115-119, 2006.
- BENASSI, D. A. **Percepção e uso dos solo**: O caso dos agricultores familiares da região centro-sul do Paraná. 2008, 89f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.
- BISH, D.L.; HOWARD, S.A. Quantitative phase analysis using the Rietveld Method. **Journal of Applied Crystallography**, v.21, p.86-91, 1988.
- BISH, D. L.; VON DREELE, R. B. Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, v.37, p. 289-296, 1989.
- BLAKE, R. L.; et al. Refinement of the hematite structure. **American Mineralogist**, v.51, p.123-129, 1966.
- BLAKE, G. R. Particle Density. In: BLACK, C. A; DINAUER, R. C.; EVANS, D. D.; WHITE, J. L.; ENSMINGER, L. E.; CLARK, F. E. (Eds.) **Methods of soil analysis**. Part 1: Physical and mineralogical properties, including statistics of measurement and sampling. 2.ed. Madison: American Society of Agronomy, 1965. Cap. 29. p.371-373. (Soil Science Society of America Number 9 in the series Agronomy).
- BOEYENS, J. C. A.; ICHHARAM, V. V. H. Redetermination of the crystal structure of calcium sulphate dihydrate, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Zeitschrift fur Kristallographie**, v.217, p.9-10, 2002.
- BONETTO, R. D. et al. The Rietveld method applied to quantitative phase analysis of minerals containing disordered structures. **Rev. geol. Chile**, vol. 30, p. 103-115, 2003.

BORGES, S. F. **Elementos de Cristalografia**. 2. ed. Lisboa: Gulbenkian, 1980. 625 p.

BRINATTI, A. M. **Uso de Espectroscopias e Difração de Raios X Aplicadas à Caracterização de Solos**. 2001, 316f. Tese (Doutorado em Ciências: Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos, São Carlos, 2001.

BRINDLEY, G. W; BROWN, G. **Crystal structures of clay minerals and their X- Ray identification**. London: Mineralogical Society, 1980. 495 p.

BUCKMAN, H. O. **Natureza e propriedades dos solos**, 4° ed, Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1976. 647 p.

CAGLIOTTI, G.; PAULETTI, PAOLLETTI, A.; RICCI, F. P. Choice of Collimator for a Crystal Spectrometer for Neutron Diffraction. **Nucl. Instrum. Methods**. v. 3, p. 223-228, 1958.

CAMARGO, L. A. et al. Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de um Latossolo sob diferentes formas do relevo. II- Correlação espacial entre mineralogia e agregados. **R. Bras. Ci. Solo**, v.32, p.2279-2288, 2008.

CARNEIRO, A. E. V; NASCIMENTO FILHO, V. F, Análise de amostras geológicas utilizando a técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia. **Sci. Agri**. Vol. 53: 1996.

CENTURION, J. F. et al. Influência do cultivo da cana-de-açúcar e da mineralogia da fração argila nas propriedades físicas de Latossolos vermelhos. **R. Bras. Ci. Solo**, v.31, p.199-209, 2007.

CHRISTENSEN, B.T. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates. **Advances in Soil Science**, v. 20, p.1-19, 1992.

COELHO, M. R.; VIDAL-TORRADO, P. Cério (Ce) em ferricretes nodulares desenvolvidos em solos da formação Adamantina. **Scientia Agrícola**, v.57, p.329-336, 2000.

COELHO, M. R.; VIDAL-TORRADO, P. Caracterização e gênese de perfis plínticos desenvolvidos de arenito do grupo Bauru. **R. Bras. Ci. Solo**, v.27, p.483-494, 2003.

CORREIA, M. M. et al. Caracterização física, química, mineralógica e micromorfológica de horizontes coesos e fragipãs de solos vermelhos e amarelos do ambiente Tabuleiros Costeiros. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 32, p. 297-313, 2008a.

CORREIA, M. M. et al. Propriedades cristalográficas de caulinitas de solos do ambiente tabuleiros costeiros, Amazônia e Recôncavo baiano. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 32, p. 1857-1872, 2008b.

COSTA, A. C. S.da.; BIGHAM, J. M. Óxidos de ferro. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.) **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2009. v.1. cap. 8. p. 505-572.

COSTA, J. B. **Caracterização e Constituição do Solo**. 7 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004. 527 p.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2. ed. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978. 555 p.

CURCIO, G. R. **Manejo de Solos de Baixa Aptidão Agrícola no Centro Sul do Paraná**. p. 28-38. circular, 1994.

CURI, N. **Vocabulário de ciência do solo**. Campinas: SBCS, 1993. 90 p.

DANA, J. D. **Manual de Mineralogia**. Tradução de Rui Ribeiro Franco. v.2. Rio de Janeiro: LT, 1969a. 355p.

DANA, J. D. **Manual de Mineralogia**, v.1. Rio de Janeiro: LT, 1969b, p.169.

DAY, P. R. Particle fractionation and particle-size analysis. In: BLACK, C. A; DINAUER, R. C.; EVANS, D. D.; WHITE, J. L.; ENSMINGER, L. E.; CLARK, F. E. (Eds.) **Methods of soil analysis**. Part 1: Physical and mineralogical properties, including statistics of measurement and sampling. 2.ed. Madison: American Society of Agronomy, 1965. Cap. 43, p.545-566. (Soil Science Society of America Number 9 in the series Agronomy).

DECHEN, A. R.; NACHTIGALL, G. R. Elementos requeridos à nutrição de plantas. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Eds). **Fertilidade do solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2007. cap. 3. p.66-91.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **Minerais constituintes das rochas: Uma introdução**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1966.

DERMATAS, D.; DADACHOV, M. S. Rietveld quantification of montmorillonites in lead-contaminated soils. **Applied Clay Science**, v.23, p.245-255, 2003.

DOWNS, R. T.; HALL-WALLACE, M. **The American Mineralogist Crystal Structure Database**. Disponível em:

<<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>> Acesso em: 04/03/2009.

DURBIN, J.; WATSON, G. S. Testing for Serial Correlation in Least Squares Regression III. **Biometrika**. v. 58, p. 1-19, 1971.

EBERHARDT, D. N. et al. Influências da granulometria e da mineralogia sobre a retenção do fósforo em Latossolos sob pastagens no Cerrado. **Bras. Ci. Solo**. v.32, p.1009-1016, 2008.

EMRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA- EMBRAPA. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: CNPS, 1997.

EMRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solo. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2. ed. Rio de Janeiro, 2006. 306 p.

FABRIS, J. D. et al. Métodos físicos de análises em mineralogia do solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.) **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2009. v.1. cap. 10. p. 611- 695.

FARMER, V. C. **The infrared spectra of minerals**. London: Mineralogical Society, 1974 (Mineralogical Society Monograph, 4). 539 p.

FERREIRA, R. R. M. **Qualidade Física de Cambissolos sobre dois materiais de origem com pastagens extensivas**. 2008, 122f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

FIGUEIREDO, M. A. do. et al. Óxidos de ferro de solos formados sobre gnaisses do Complexo Bação, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v.41, p.312-321, 2006.

GHIDIN, A. A. et al., Topossequências de Latossolos originados de rochas basálticas no Paraná. II- Relação entre mineralogia da fração argila e propriedades físicas dos solos. **R. Bras. Ci. Solo.** v. 30, p. 307-319, 2006a.

GHIDIN, A. A.; et al. Topossequências de Latossolos originados de rochas basálticas no Paraná. I- Mineralogia da fração argila. **R. Bras. Ci. Solo.** v. 30, p. 293-306, 2006b.

GIAROLA, N. F., SILVA, A. P., IMHOFF, F. Relações entre propriedades físicas e características de solos da região sul do Brasil. **R. Bras. Ci. Solo.** v. 26, p. 885-893, 2002.

GIAROLA, N. F. B. et. al. Mineralogia e cristalografia da fração argila de horizontes coesos de solos nos Tabuleiros Costeiros. **Rev. Bras. Ci. Solo.** v.33, p.33-40, 2009.

GOMES, C. F. **Argilas: O que são e para que servem.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986. 457 p.

GOMES, J. B. V. et al.; Mineralogia e micromorfologia de solos esqueléticos do bioma cerrado, no leste de Goiás. **R. Bras. Ci. Solo.** v.31, p.875-888, 2007.

GONÇALVES, D. F. et al. Argilominerais da formação Codó (aptiano superior), Bacia de Grajaú, nordeste do Brasil. **Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis.** v.13, p.59-75, 2006.

GONÇALVES, D. et al. Mineralogia de um Latossolo vermelho distrófico submetido a diferentes manejos por 24 anos. **Rev. Bras. Ci. Solo.** v. 32, p. 2647- 2652, 2008.

GONÇALVES, D. **Caracterização mineralógica por Difração de Raios X e o Método de Rietveld da fração argila de um latossolo vermelho distrófico em três manejos diferentes.** 2008, 176f. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.

GRAFF, D. L. Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates. **American Mineralogist.** v.46, p.1283-1316, 1961.

GUALTIERI, A. F. Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld-RIR method. **Journal of Applied Crystallography.** v.33, p.267-278, 2000.

GUALTIERI, A.; VENTURELI, P. In situ study of the goethite-hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction. **American Mineralogist.** v. 84. p. 894-904, 1999.

GUBIANI, P. I.; REINERT, J. D. E.; REICHERT, J. M. Método alternativo para a determinação da densidade de partícula do solo – exatidão, precisão e tempo de processamento. **Ciência Rural.** v. 36, n.2, p.664-668, 2006.

HARIDASAN, M. **Cerrado: Caracterização, ocupação e perspectivas- O caso do Distrito Federal.** 2 ed. Brasília: Universidade de Brasília / SEMATEC, p. 321-344, 1994.

HAZEN, R. M. et al. High-pressure crystal chemistry and amorphization of alpha-quartz. **Solid State Communications**. v.72, p.507-511, 1989.

HILL, R.J.; HOWARD, C.J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld Method. **Journal of Applied Crystallography**, v.20, p.467-474, 1987.

HILL, R. J.; FLACK, H. D. The use of the Durbin-Watson *d* statistic in Rietveld analysis. **J. Appl. Cryst.** v. 20, p. 356-361, 1987.

HILL, R. J.; MADSEN, I.C. Sample preparation, instrument selection and data collection. In: DAVID, W. I. F.; SHANKLAND, K.; McCUSKER, L. B.; BAERLOCHER, Ch. (Eds.) **Structure determination from powder diffraction data**. Oxford, UK: Oxford University Press, 2006. cap.6. p. 98-117.

HSU, P. H. Aluminum oxides and oxyhydroxides. In: DINAUER, R. C.; KISSEL, D. E. (Eds.) **Minerals in soil environments**. n. 1. Madison: Soil Science Society of America Book Series, 1989. cap. 7. p. 331-371.

JENKINS, R. **X-ray fluorescence spectrometry**. 2 ed. New York: JOHN WILEY & SONS, INC. 1999. 207 p.

JONES, A. J. X-Ray Fluorescence Spectrometry. In: PAGE, A. L.; MILLER, R.H.; KEENEY, D.R., (Eds.) **Methods of Soil Analysis** Part 2: Chemical and Microbiological Properties. 2.ed. Madison: American Society of Agronomy, Inc.,1982. Cap.5, p.85-121. (Soil Science Society of America Number 9 in the series Agronomy).

JONES, R. C.; KNOLWTON, N. B. Estimation of the total amorphous content of Hawai'i soils by the Rietveld method. **Soil. Sci. Soc. Am. J.** v. 64, p. 1100-1108, 2000.

KAHLE, M; KLEBER, M; JAHN, R. Review of XRD-based quantitative analyses of clay minerals in soils: the suitability of mineral intensity factor. **Geoderma**, v. 109, p. 191-205, 2002.

KÄMPF, N.; CURI, N.; MARQUES, J. J. Óxidos de alumínio, silício. Manganês e titânio. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.) **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2009a. v.1. cap.9. p. 573-610.

_____. Intemperismo e ocorrência de minerais do ambiente do solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.) **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2009b. v.1. cap. 5. p. 333-380.

KLEIN, C.; HURLBUT JÚNIOR, C. S. **Manual of mineralogy**. 21 ed. rev. /after James D. Dana. JOHN WILEY & SONS, INC. 1993. 681p.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. **General structure analysis system (GSAS)**. Los Alamos National Laboratory, 2004. 231 p.

LEITE, W. C. **Estudo da fração silte de um Latossolo vermelho distrófico por meio das técnicas de difração de raios X, método de Rietveld e fluorescência de raios X.** 2008, 50f. TCC (Bacharelado em Física) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.

LEPSCH, F.I. **Manual para levantamento utilitário do meio físico e classificação de terras no sistema de capacidade de uso.** 4. ed. Campinas: SBCS, 1983. 175p.

LIANG, J.; HAWTHORNE, F. C. Rietveld refinement of micaceous materials: muscovite-2M1, a comparison with single-crystal structure refinement. **The Canadian Mineralogist.** v.34, p. 115-122, 1996.

LIMA, R. M. F.; LUZ, J. A. M da. Análise granulométrica por técnicas que se baseiam na sedimentação gravitacional: Lei de Stokes. **Rev. Esc. Minas**, v.54, p.155-159, 2001.

LIMA, H. N.; et al.; Mineralogia e química de três solos de uma topossequência da Bacia sedimentar do Alto Solimões, Amazônia Ocidental. **R. Bras. Ci. Solo**, 30: 59-68, 2006a.

LIMA, J. A. et al. Variabilidade espacial de características físico-hídricas de um Cambissolo cultivado com mamão no semi-árido do RN. **Caatinga (Mossório Brasil)**. v.19, p.192-199, 2006b.

LOPES, A. S; GUILHERME, L. R. G. Fertilidade do solo e produtividade agrícola. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L, F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Eds). **Fertilidade do solo.** Viçosa, MG: SBCS, 2007. cap. 1. p. 1-64.

MARQUES, F. A. et al. Caracterização e classificação de Cambissolos do Arquipélago de Fernando de Noronha, Pernambuco. **Rev. Bras. Ci. Solo**. v.31, p.1023-1034, 2007.

MARTINS, T. **Caracterização mineralógica da matéria orgânica do solo por técnicas espectroscópicas e DRX.** 2009, 179f. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2009.

MELO, V. de, F. et al. Caracterização química e mineralógica de agregados de diferentes classes de tamanho de Latossolos bruno e vermelho localizados no estado do Paraná. **R. Bras. Ci. Solo**. v.32, p.67-83, 2008.

MELO, V. F.; CASTILHO, R. M. V.; PINTO, L. F. S. Reserva mineral do solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.) **Química e mineralogia do solo.** Viçosa, MG: SBCS, 2009b. v.1. cap. 4. p. 152-250.

MELO, V. F.; WYPYCH, F. Caulinita e haloisita. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.) **Química e mineralogia do solo.** Viçosa, MG: SBCS, 2009. v. 1. cap.7. p. 427-504.

MENEZES, R. R. et al. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil : caracterização física-mineralógica. **Cerâmica**. v.55, p.163-169, 2009.

MEURER, E. J. Fatores que influenciam o crescimento e o desenvolvimento das plantas. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L, F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Eds). **Fertilidade do solo.** Viçosa, MG: SBCS, 2007. cap. 2. p.65-90.

MOORE, D. M.; REYNOLDS JÚNIOR, R. C. **X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. New York: Oxford University Press, 1989. 332 p.

MORI, P. et al. Development of a fused glass disc XRF facility and comparison with the pressed powder pellet technique at Instituto de Geociências, Sao Paulo University. **Rev. Bras. Geoc.**, vol. 29, n. 3, p. 441-446, 1999.

MINCRYST. Disponível em:

<<http://database.iem.ac.ru/mincryst/>> Acesso em: 03/03/2009.

MINERALOGY DATABASE. Disponível em:

<<http://webmineral.com/data/Calcite.shtml>>. Acesso em: 20/10/2009a.

MINERALOGY DATABASE. Disponível em:

<<http://webmineral.com/data/Gibbsite.shtml>>. Acesso em: 20/10/2009b.

MINERALOGY DATABASE. Disponível em:

<<http://webmineral.com/cgi-bin/search/search.pl?sitesearch=&Terms=hematite>>. Acesso em: 20/10/2009c.

MINERALOGY DATABASE. Disponível em:

<<http://webmineral.com/data/Lepidocrocite.shtml>>. Acesso em: 20/10/2009d.

MINERALOGY DATABASE. Disponível em:

<<http://webmineral.com/data/Muscovite.shtml>>. Acesso em: 20/10/2009e.

MINERALOGY DATABASE. Disponível em:

<<http://webmineral.com/data/Goethite.shtml>>. Acesso em: 20/10/2009f.

MINERALOGY DATABASE. Disponível em:

<<http://webmineral.com/data/Kaolinite.shtml>>. Acesso em: 20/10/2009g.

MINERALOGY DATABASE. Disponível em:

<<http://webmineral.com/data/Quartz.shtml>>. Acesso em: 20/10/2009h.

MINEROPAR. MINERAIS DO PARANÁ S.A. **Avaliação geológica e geotécnica para o planejamento territorial e urbano do município de Irati**. v.1. Curitiba: Mineropar, 2004.

NESSE, W. D. **Introduction to Mineralogy**. New York: Oxford University Press, 2000.

OLIVEIRA, G. C de. et al. Agitador horizontal de movimento helicoidal na dispersão mecânica de amostras de três Latossolos do sul e campos das vertentes de Minas Gerais **Cienc. agrotec., Lavras**. v.26, p.881-887, 2002.

OLIVEIRA, J. B de. **Pedologia Aplicada**, Jaboticabal, Funep, 2001.

OLIVEIRA, L. A. de. Caracterização dos Latossolos da Chapada de Araguari: Minerais argilosos, granulometria e evolução. **Caminhos de Geografia**, 3: 20-37, 2003.

OLIVEIRA, T. F. de, et. al. Evaluation via multivariate techniques of scale factor variability in the Rietveld method applied to quantitative phase analysis with X Ray powder diffraction. **Materials Research**. v.9, n.4, p.369-374, 2006.

PORTUGAL, A. F. et al. Atributos químicos e físicos de um Cambissolo Háplico Tb distrófico sob diferentes usos na zona da mata mineira. **R. Bras. Ci. Solo**, 32: 249-258, 2008.

PRESS, F. et al. **Para entender a Terra**. Tradução de Rualdo Menegat. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 656 p.

RAIJ, B. V. **Fertilidade do Solo e Adubação**. São Paulo: Editora Agronômica Ceres Ltda, 1991. 343p.

REICHARDT, K. **Processos de transferência no sistema solo-planta-atmosfera**. 4. ed. Campinas: Fundação Cargil, p.20-23, 1985. 466 p.

RESENDE, M., CURI N., SANTANA, P. D. **Pedologia e Fertilidade do Solo: interações e aplicações**. Brasília: Ministério da Educação; Lavras: ESAL; Piracicaba: POTAFOS, 1988. 83p.

RIETVELD, H. M. Line profiles of nêutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Cryst.**, vol. 22, p. 151-152, 1967.

RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v.2, p.65-71, 1969.

RUAN, C.; WARD, C. R. Quantitative X-ray powder diffraction analysis of clay minerals in Australian coals using Rietveld methods. **Applied Clay Science**. v.21, p.227-240, 2002.

SCAPIN, M. A. **Aplicação da difração e fluorescência de raios X (WDXRF): ensaio de argilominerais**. 2003, 80f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

SCHULZE, D. G. Na introduction to soil mineralogy. In: DINAUER, R. C.; KISSEL, D. E. (Eds.) **Minerals in soil environments**. n. 1. Madison: Soil Science Society of America Book Series, 1989. cap. 1. p. 1-34.

SILVA, D. R. A. da. et al. O método radiométrico Rb-Sr aplicados em rochas sedimentares o exemplo da Bacia do Paraná, Brasil. **Pesquisa em Geociências**. v.33, p.83-100, 2006.

SILVA NETO, L. de, F. da. et al. Óxidos de ferro em Latossolos tropicais e subtropicais brasileiros em plantio direto. **R. Bras. Ci. Solo**. v.32, p.1873-1881, 2008.

SILVA, V. da. et al. Variáveis de acidez em função da mineralogia da fração argila do solo. **R. Bras. Ci. Solo**. v. 32, p. 551-559, 2008.

SIMABUCO, S. M.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Quantitative analysis by energy dispersive X-Ray fluorescence by the transmission method applied to geological samples. **Sci. agric**. Piracicaba, v.51, n.2, p.197-206, 1994.

TAYLOR, J. C; HINCZAK, I. **Rietveld Made Easy**. 2. Ed. Australia: National Library, 2003. 201 p.

TEIXEIRA, W. et al. **Decifrando a Terra**. 2 ed. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 2009. 623 p.

THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron x-ray data from Al_2O_3 . **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, p. 79-83, 1987.

TOBY, B. H. A graphical user interface for GSAS. **J. Appl. Cryst.** v. 34, p. 210-213, 2001.

TROEH, F. R.; THOMPSON, L. M. **Solos e fertilidade do solo**. Tradução de Durval Dourado Neto e Manuella Nóbrega Dourado. 6 ed. São Paulo: Organização Andrei, 2007. 718 p.

VIANA, J. H. M. et al. Occurrence of magnetite in the sand fraction of an Oxisol in the Brazilian savanna ecosystem, developed from a magnetite-free lithology. **Australian Journal of Soil Research**, v.44, p.71-83, 2006.

VON DREELE, R. B.; JORGENSEN, J. D.; WINDSOR, C. G. Rietveld refinement with spallation neutron powder diffraction data. **J. Appl. Cryst.** v. 15, p. 581-589, 1982.

WAN, Y. et al. Influence of amorphous clay-size materials on soil plasticity and shrink-swell behavior. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, v. 128, p. 1026-1031, 2002.

WEIDLER, P. G. et al. The Rietveld method applied to the quantitative mineralogical and chemical analysis of a ferralitic soil. **European Journal Soil of Science**. v. 49, p. 95-105, 1998.

WEIRICH NETO, P. H.; ROSA, A, L. T. da.; GOMES, J. A.; Suscetibilidade de dois tipos de solo à compactação. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.6, n.2, p.349-353, 2002.

WHITTIG, L. D. X-Ray diffraction techniques for mineral identification and mineralogical composition. In: BLACK, C. A; DINAUER, R. C.; EVANS, D. D.; WHITE, J. L.; ENSMINGER, L. E.; CLARK, F. E. (Eds.) **Methods of soil analysis**. Part 1: Physical and mineralogical properties, including statistics of measurement and sampling. 2.ed. Madison: American Society of Agronomy, 1965. Cap. 49, p. 671-696. (Soil Science Society of America Number 9 in the series Agronomy).

WYCKOFF, R. W. G. **Crystal Structures**, 2 ed, v. 1, London: Interscience, p. 7-83, 1963.

YOUNG, R.A. (Ed.) **The Rietveld Method**. Oxford, UK: Oxford University Press, 2002. 298 p. (IUCr Monographs on crystallography, n.5).

YOUNG, R.A.; LARSON, A.C.; PAIVA-SANTOS, C. O. **User's Guide to Program DBWS-9807a for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns with a "PC" and various other computers.** Atlanta, Schol of Physics, Georgia Institute of Technology, 2000. 74 p.

ZABALA, S. N. et al. The Rietveld method applied to the quantitative mineralogical analysis of same soil samples from Argentina. **Ci. Suelo** (ARGENTINA), v.25, n.1, p.63-75, 2007.