

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICA**

LUIS VALÉRIO PRANDEL

**INTEGRAÇÃO DE MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO
MINERALÓGICA DE SOLOS CAULINITÍCOS**

**PONTA GROSSA
2015**

LUIS VALÉRIO PRANDEL

**INTEGRAÇÃO DE MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO
MINERALÓGICA DE SOLOS CAULINITÍCOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências,
área de concentração Física, da Universidade Estadual de Ponta
Grossa, como requisito para obtenção de título de Doutor em
Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio da Costa Saab
Coorientador: Prof. Dr. André Maurício Brinatti

**PONTA GROSSA
2015**

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

P899i Prandel, Luis Valério
Integração de métodos de caracterização mineralógica de solos
cauliníticos/ Luis Valério Prandel. Ponta Grossa, 2015.
139 f.

Tese (Doutorado em Ciências: área de concentração Física),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. Sérgio da Costa Saab.
Coorientador: Prof. Dr. André Maurício Brinatti.

1. Caulinita. 2. Microdeformação. 3. Tamanho de cristalitos. 4.
Substituição isomórfica. 5. DTA. 6. MEV. I. Saab, Sérgio da
Costa. II. Brinatti, André Maurício. IV. Universidade Estadual de
Ponta Grossa. Doutorado em Ciências. V. T.

CDD: 628.14

TERMO DE APROVAÇÃO

LUIS VALÉRIO PRANDEL

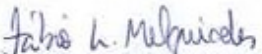
"Integração de Métodos de Caracterização Mineralógica de Solos Cauliniticos"

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Ciências - Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:


Prof. Dr. Sérgio da Costa Saab
Departamento de Física - UEPG/PR


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


Prof. Dr. Fábio Luiz Melquiades
Departamento de Física - UEL/PR


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


Prof. Dra. Christiana Andrade Pessoa
Departamento de Química - UEPG/PR

Ponta Grossa, 30 de março de 2015

AGRADECIMENTOS

A Deus que é a razão da minha existência;

A meus pais Silvana e Luis por darem todo o incentivo, afeto e uma base sólida para que o doutorado se tornasse possível.

À minha noiva Iolanda que esteve comigo auxiliando nos estudos com muito amor e carinho.

A toda minha família e em especial meus irmãos Juliana e Silvio que estiveram ao meu lado em todos os momentos dessa caminhada.

Ao professor Dr. Sérgio da Costa Saab por uma orientação dedicada e motivadora durante todo este trabalho.

Ao professor Dr. André Maurício Brinatti por uma coorientação dedicada e fraterna durante todo este trabalho.

Aos professores Dra. Neyde Giarola, Dr. Luiz Pires, Dra. Nívea Dias e Dr. Gelson Biscaia por auxiliarem em suas respectivas áreas de conhecimento, no fornecimento e análises de amostras de solos.

A todos os colegas do grupo FASCA e de outros grupos de pesquisa pela amizade e companheirismo. Agradeço a todos que colaboraram direta ou indiretamente para a elaboração deste trabalho.

Ao Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU / UEPG), seus técnicos e professor Dr. Francisco Serbena por disponibilizar os equipamentos que foram utilizados na maior parte desse trabalho.

Ao programa de Pós-Graduação em Ciências – Física (UEPG) por disponibilizar professores capacitados durante todo esse processo de aprendizagem.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro durante todo esse período.

*Podemos definir a palavra “felicidade” transformando
nossos sonhos em uma simples realidade.*

(Luis Valério Prandel)

RESUMO

O solo é um meio complexo e heterogêneo de sólidos, líquidos, gases e diversos organismos. A fase sólida é composta de minerais que apresentam composição química definida e altamente ordenada. Solos de clima tropical, classificados como coesos são cauliniticos e apresentam baixa quantidade de nutrientes e matéria orgânica. Atualmente não se chegou a um consenso sobre o caráter coeso desses solos. A caracterização das propriedades físicas e químicas desses horizontes e de suas frações granulométricas possibilita uma investigação física, química e mineralógica de cinco solos coesos de estudo desse trabalho. Para isso foram utilizadas técnicas espectroscópicas, microscópicas, de análises térmicas e Difração de raios X com método de Rietveld. Com os resultados de MR-DRX foi possível quantificar, estimar o tamanho médio de cristalitos e microdeformações dos minerais. Parte desses resultados foram associados com a substituição isomórfica na Caulinita, Halosita e Goethita. As análises de FRX quantitativas revelaram maior acurácia o teor de elementos químicos nos solos estudados. As técnicas de análises térmicas mostraram que as Caulinitas de solos intemperizados são susceptíveis a desidroxilação a menores temperaturas. Micrografias por MEV revelaram os formatos típicos de partículas e esses resultados foram confirmados por meio da AFM que estimou a quantidade de cristalitos e o número médio de empilhamento das camadas de Caulinita na fração argila. A maior parte das partículas observadas nas técnicas microscópicas foi atribuída a Caulinita, sendo que suas características micromorfológicas puderam ser comparadas com tamanho de cristalitos e microdeformações obtidos pelo MR-DRX. Assim, com base nos resultados das análises espectroscópicas, microscópicas, térmicas e de difração de raios X pelo método de Rietveld foi possível compreender os diversos graus de cristalinidade dos minerais que compõem as frações granulométricas de horizontes coesos de solos cauliniticos.

Palavras-chave: Caulinita. Microdeformação. Tamanho de cristalitos. Substituição isomórfica. DTA. MEV.

ABSTRACT

The soil is a complex and heterogeneous medium containing solid, liquid, gases and several organisms. Its solid phase is composed of minerals that present well defined and highly organized chemical composition. Tropical climate soils, classified as hardsetting, are kaolinitic and present low nutrient and organic matter amounts. Nowadays, there is no consensus about these soils hardsetting characteristics. The characterization of physical and chemical properties of these horizons and their granulometric fractions enables the physical, chemical and mineralogical investigation of five hardsetting soils in this study. Spectroscopic and microscopic techniques, thermal analysis and X-ray diffraction with the Rietveld Method were employed. The RM-XRD made possible to quantify and estimate crystallite average size and mineral micro-deformations. Part of these results was associated to Kaolinite, Halloysite, and Goethite isomorphic substitution. The quantitative XRF analyses revealed the content of chemical elements in the soils under study with higher accuracy. The thermal analysis techniques showed that Kaolinite of weathered soils is susceptible to dehydroxylation at lower temperatures. SEM micrographs revealed the particle typical shapes and these results were confirmed through the AFM that estimated the number of crystallites and the average number of kaolinite layers in the clay fraction. Most of the particles observed through microscopic techniques were ascribed to the Kaolinite, and their micromorphological characteristics could be compared to crystallite size and microdeformations obtained through the RM-XRD. Therefore, based on the results of spectroscopic, microscopic, thermal analyses and X-ray diffraction with Rietveld Method, it was possible to understand the several degrees of crystallinity of minerals which are part of the granulometric fractions of hardsetting horizons in kaolinitic soils.

Keywords: Kaolinite. Microstrain. Crystallite size. Isomorphic substitution. DTA. SEM.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	- Principais escalas (em mm) de tamanhos de partículas.....	24
Figura 1.2	- Mapa da região Tabuleiros Costeiros do Nordeste.....	25
Figura 1.3	- Representação da estrutura cristalina do Quartzo com visão em perspectiva do plano A ao longo de [100]: cela unitária indicada com arestas de traços cheios e grossos, os tetraedros de Si com arestas de traços cheios, as esferas maiores são átomos de Si e as menores os átomos de O.....	28
Figura 1.4	- Difratoograma do Quartzo simulado com radiação de $\text{CuK}\alpha$ e indicação das principais famílias de planos de reflexão em 2θ	29
Figura 1.5	- Representação da estrutura cristalina da Caulinita com visão em perspectiva do plano A ao longo de [100]: cela unitária indicada com arestas de traços cheios e grossos, os tetraedros de Si e octaedros de Al com arestas de traços cheios, as esferas maiores são átomos de Si e Al e as menores os átomos de O. A distância basal d é perpendicular ao plano C, indicando a distância entre as camadas.....	31
Figura 1.6	- Difratoogramas da (a) Caulinita e (b) Haloisita simulados com radiação de $\text{CuK}\alpha$ e indicação das principais famílias de planos de reflexão em 2θ	32
Figura 1.7	- Representação da estrutura cristalina da Haloisita com visão em perspectiva do plano A ao longo de [100]: cela unitária indicada com arestas de traços cheios e grossos, os tetraedros de Si e octaedros de Al com arestas de traços cheios, as esferas maiores são átomos de Si e Al e as menores os átomos de O.....	33
Figura 1.8	- Representação da estrutura cristalina da Goethita com visão em perspectiva do plano B ao longo de [010]: cela unitária indicada com arestas de traços cheios e grossos, os octaedros de Fe com arestas de traços cheios, as esferas maiores são átomos de Fe e as menores os átomos de O e H.....	34
Figura 1.9	- Difratoograma da Goethita simulado com radiação de $\text{CuK}\alpha$ e indicação das principais famílias de planos de reflexão em 2θ	34
Figura 1.10	- Representação da estrutura cristalina do (a) Anatásio e (b) Rutilo com visão em perspectiva do plano A ao longo de [100] e plano C ao longo de [001], respectivamente: as celas unitárias indicadas com arestas de traços cheios e grossos, os octaedros de Ti com arestas de traços cheios, as esferas maiores são átomos de Ti e as menores os átomos de O.....	35
Figura 1.11	- Difratoogramas do (a) Anatásio e (b) Rutilo simulados com radiação de $\text{CuK}\alpha$ e indicação das principais famílias de planos de reflexão em 2θ ...	37
Figura 1.12	- Representação da estrutura cristalina da Gibbsita com visão em perspectiva (a) do plano A ao longo de [100] e (b) plano C ao longo de [001], respectivamente: as celas unitárias indicadas com arestas de traços cheios e grossos, os octaedros de Al com arestas de traços cheios, as esferas maiores são átomos de Al e as menores os átomos de O e H.....	38

Figura 1.13	- Difratograma da Gibbsita simulado com radiação de $\text{CuK}\alpha$ e indicação das principais famílias de planos de reflexão em 2θ	39
Figura 2.1	- Esquema para ilustrar as transições eletrônicas permitidas na FRX. As linhas espectrais mais intensas geralmente são $\text{K}\alpha$, $\text{K}\beta$ e $\text{L}\alpha$	41
Figura 2.2	- Esquema de representação da Difração de raios X por um cristal.....	43
Figura 2.3	- Montagem do espectrômetro por Transformada de Fourier: A fonte consiste em um filamento que quando é aquecido, emite radiação no infravermelho, esse feixe é dividido, direcionado, atravessando a uma amostra não opaca e enviado a um monocromador.....	59
Figura 2.4	- Principais interações do feixe incidente de elétrons com uma amostra ao longo de um volume de interação e feixe de elétrons transmitidos.....	60
Figura 2.5	- Montagem do microscópio eletrônico de varredura (MEV) que é composto basicamente de um canhão de elétrons, sistema de lentes magnéticas e unidades de varredura.....	61
Figura 2.6	- Ilustração do FEG, destacando-se (a) o canhão de elétrons (b) a imagem da ponta emissora de elétrons e seu respectivo (c) circuito (em modo simplificado).....	62
Figura 2.7	- Diagrama esquemático da AFM.....	65
Figura 2.8	- Curva de força pela distância de separação entre a ponteira (ou agulha) e uma amostra.....	66
Figura 2.9	- Representação esquemática de um equipamento de TGA.....	68
Figura 3.1	- Montagem experimental para realização do fracionamento físico por sedimentação.....	71
Figura 3.2	- Esquema da configuração do tubo de raios X e seus respectivos espectros característicos e contínuos.....	72
Figura 3.3	- Janela do GSAS com interface EXPGUI para o refinamento do número de ocupação dos sítios de Al na estrutura cristalina da Caulinita considerando substituições isomórficas.....	76
Figura 3.4	- Esquema do equipamento de TGA e DTA.....	77
Figura 4.1	- Gráficos de correlação entre os teores de elementos químicos por FRX modo quantitativo e semiquantitativo: (a) ao (c) TFSA, (d) ao (f) frações areia, (g) ao (i) fração silte, (j) ao (n) fração argila.....	83
Figura 4.2	- Espectros no FTIR (u. a.) no modo absorbância em amostras de solos coesos (TFSA, argila, silte e frações areia) nos intervalos de 4000 a 400 cm^{-1} . As numerações abaixo de algumas bandas indicam: (1) Estiramento axial externo do OH da caulinita; (2) Estiramento axial interno do OH da caulinita; (3) Estiramento do OH da gibbsita; (4) Estiramento dos silicatos (Si-O-Si).....	84
Figura 4.3	- Análises preliminares de DRX, com a identificação de alguns picos mais intensos da amostra de Argissolo Amarelo (1) e suas frações granulométricas.....	86
Figura 4.4	- Gráficos dos refinamentos pelo MR-DRX nas amostras de argila (ARG) de solos coesos no intervalo de 8 a 80° (2θ): intensidades observadas (y_i), intensidades calculadas (y_{ci}), radiação de fundo (y_{bi}) e índices de qualidade do refinamento (S , R_F^2 e R_{wp}).....	87
Figura 4.5	- Gráficos dos refinamentos pelo MR-DRX nas amostras de areia grossa (AG) de solos coesos no intervalo de 8 a 120° (2θ): intensidades observadas (y_i), intensidades calculadas (y_{ci}), radiação de fundo (y_{bi}) e índices de qualidade do refinamento (S , R_F^2 e R_{wp}).....	88

Figura 4.6	- Gráficos dos refinamentos pelo MR-DRX nas amostras de areia fina (AF) de solos coesos no intervalo de 8 a 120° (2θ): intensidades observadas (y_i), intensidades calculadas (y_{ci}), radiação de fundo (y_{bi}) e índices de qualidade do refinamento (S , R_F^2 e R_{wp}).....	89
Figura 4.7	- Gráficos dos refinamentos pelo MR-DRX nas amostras de silte (SLT) de solos coesos no intervalo de 8 a 80° (2θ): intensidades observadas (y_i), intensidades calculadas (y_{ci}), radiação de fundo (y_{bi}) e índices de qualidade do refinamento (S , R_F^2 e R_{wp}).....	90
Figura 4.8	- Gráficos dos refinamentos pelo MR-DRX nas amostras de argila (ARG), considerando as substituições isomórficas na Caulinita, Haloisita e Goethita. Abaixo dos difratogramas são mostradas as curvas de diferença ($y_i - y_{ci}$) para os refinamentos não considerando (A) e considerando (B) as substituições isomórficas.....	96
Figura 4.9	- Correlação entre microdeformação e teor de substituição isomórfica por meio da porcentagem de Fe que ocupa a estrutura cristalina da Caulinita, substituído no lugar do Al. Os valores médios de microdeformações foram calculados a partir das famílias de planos {00l} da Caulinita.....	98
Figura 4.10	- Correlação entre microdeformação e grau de substituição isomórfica por meio da porcentagem de Al que ocupa a estrutura cristalina da Goethita. A amostra ARG5 não aparece no gráfico devido à ausência de Goethita nesse solo.....	99
Figura 4.11	- Correlação entre microdeformação e teor de substituição isomórfica por meio da porcentagem de Fe que ocupa a estrutura cristalina da Haloisita. Os valores médios de microdeformações foram calculados a partir das famílias de planos {00l} da Haloisita.....	100
Figura 4.12	- Representações das estruturas cristalinas das Caulinitas (a) de partida e das amostras de argila: (b) ARG1, (c) ARG2, (c) ARG3, (d) ARG4 e (e) ARG3, destacando as celas unitárias monoclinicas (arestas de traços cheios), hexágonos formados por átomos de Al ao longo de [001], o ângulo entre os átomos Al1 – Al2 – Al1 e o ângulo entre os átomos Al2 – Al1 – Al2.....	102
Figura 4.13	- Representações das estruturas cristalinas da Caulinita obtidas a partir (a) dos dados cristalográficos de partida e do refinamento das argilas: (b) ARG1, (c) ARG2, (d) ARG3, (e) ARG4 e (f) ARG5; destacando os octaedros de Al e os tetraedros de Si em relação à cela unitária (arestas de traços cheios); as distâncias entre os átomos de O, ligados a átomos de H (OH2 e OH3); e em perspectiva do plano A ao longo de [100].....	103
Figura 4.14	- Análise qualitativa de DRX em argilas de amostras de solos coesos nos ângulos de 3 a 80° (2θ) pré-aquecidas a 350, 475, 575 e 600°C por duas horas.....	105
Figura 4.15	- Análise de TGA e DTA nas argilas dos solos coesos na faixa de 30 a 1000°C e tempo de análise. A tabela indica a perda de massa em certos intervalos de temperatura.....	107
Figura 4.16	- Espectroscopia no FTIR das amostras de argila não aquecidas (T_{amb}) e aquecidas às temperaturas correspondentes.....	108
Figura 4.17	- Gráficos dos refinamentos pelo MR-DRX nas amostras ARG1 aquecida à (a) 247°C, à (b) 484°C, e ARG2 aquecida à (c) 332°C e à (d) 484°C.....	109

Figura 4.18 - Micrografias por MEV de amostras de argila dos solos coesos na ordem de 10 μm (aumento de 1000 vezes).....	111
Figura 4.19 - Micrografia por MEV da ARG1 com mapeamento por EDS na ordem de 20 μm . (a) Imagem de MEV; (b) Espectro de EDS; Mapeamento dos elementos presentes ao longo da superfície da amostra: (c) Si (46,7 %), (d) Al (39,9 %), (e) Fe (8,5 %) e (f) Ti (4,9 %).....	112
Figura 4.20 - Micrografias por MEV de AG dos solos coesos na ordem de 100 μm	113
Figura 4.21 - Micrografias por MEV da AG1 com mapeamento por EDS na ordem de 5 μm sobre a superfície do Quartzo. (a) Imagem de MEV; (b) Espectro de EDS; Mapeamento dos elementos presentes ao longo da superfície da amostra: (c) Si (97,6 %), (d) Al (2,4 %).....	113
Figura 4.22 - Micrografias por MEV-FEG das amostras de argila em escala de 200 nm.....	114
Figura 4.23 - Micrografias por MEV-FEG em ARG1 e porcentagem de elementos químico por EDX em três pontos da amostra.....	115
Figura 4.24 - Micrografias por MEV-FEG da ARG1, detalhando os contornos de suas partículas.....	116
Figura 4.25 - Micrografias por MEV-FEG da ARG2, detalhando os contornos de suas partículas.....	116
Figura 4.26 - Micrografias por MEV-FEG da ARG1 com aumento de (a) 100.000 vezes, (b) 180.000 vezes e (c) 300.000 vezes, identificado Caulinita de acordo com sua morfologia.....	117
Figura 4.27 - Micrografias por MEV-FEG da ARG2 com aumento de (a) 50.000 vezes, (b) 100.000 vezes e (c) 180.000 vezes, identificado os possíveis minerais de acordo com suas morfologias.....	117
Figura 4.28 - Micrografias por MEV-FEG da ARG3 com aumento de (a) 100.000 vezes e (b) 180.000 vezes, identificado os possíveis minerais de acordo com suas morfologias.....	117
Figura 4.29 - Micrografias por MEV-FEG da ARG4 com aumento de (a) 100.000 vezes, (b) 180.000 vezes e (c) 362.000 vezes, identificado os possíveis minerais de acordo com suas morfologias.....	118
Figura 4.30 - Micrografias por MEV-FEG da ARG5 com aumento de (a) 100.000 vezes e (b) 180.000 vezes, identificado os possíveis minerais de acordo com suas morfologias.....	118
Figura 4.31 - Micrografias por MEV-FEG e EDS da ARG3 em cinco regiões dessa amostra, indicando a porcentagem dos principais elementos químicos.....	119
Figura 4.32 - Micrografias por MEV-FEG e EDS de argila dos demais solos, indicando a porcentagem dos principais elementos químicos: (a) ARG1, (b) ARG2, (c) ARG4 e (d) ARG5.....	120
Figura 4.33 - Imagem de AFM das partículas de argilominerais da ARG1 em uma área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. (a) Imagem da altura. (b) Imagem de fase. (c) Imagem destacando uma das partículas analisadas. (d) Transecções cruzadas sobre uma das partículas analisadas para análise da altura (H) e da FWHM média dessa partícula. (e) Ajuste gaussiano para a obtenção da FWHM.....	121
Figura 4.34 - Imagem topográfica por AFM das partículas de ARG1, impregnadas em mica, nas concentrações de (a) 20 mg e (b) 30 mg em uma área de $5 \mu\text{m}^2$	122

Figura 4.35 - Detalhe da imagem topográfica por AFM das partículas de ARG1, na concentração de 10 mg, indicando os formatos das partículas associados a cada argilomineral..... 123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	- Regiões das bandas de absorção no infravermelho indicadas pelos números de onda e respectivas intensidades para o Quartzo.....	29
Tabela 1.2	- Regiões das bandas de absorção no infravermelho indicadas pelos números de onda e respectivas intensidades para a Caulinita (Ka) e Halosita (Ha).....	31
Tabela 1.3	- Regiões das bandas de absorção no infravermelho indicadas pelos números de onda e respectivas intensidades para o Goethita.....	34
Tabela 1.4	- Regiões das bandas de absorção no infravermelho indicadas pelos números de onda e respectivas intensidades para o Anatásio (An) e Rutilo (Rt).....	36
Tabela 1.5	- Regiões das bandas de absorção no infravermelho indicadas pelos números de onda e respectivas intensidades para a Gibbsita.....	38
Tabela 2.1	- Números de onda característicos da frequência do infravermelho de íons inorgânicos encontrados em minerais.....	58
Tabela 3.1	- Amostras de solo e suas respectivas frações.....	69
Tabela 3.2	- Amostras padrões utilizadas no processo de calibração para análise de FRX no modo quantitativo.....	72
Tabela 3.3	- Resultados de análise FRX no modo quantitativo para amostra padrão IAEA04, indicando a diferença de porcentagens de elementos químicos entre os valores certificados e os valores médios dos resultados obtidos.....	73
Tabela 3.4	- FWHM das reflexões 2θ de uma amostra padrão de CeO_2	77
Tabela 4.1	- Resultados semiquantitativos da FRX das amostras de TFSA.....	80
Tabela 4.2	- Resultados semiquantitativos da FRX das frações areia grossa (AG), areia fina (AF), silte (SLT) e argila (ARG) das amostras de solo.....	81
Tabela 4.3	- Resultados quantitativos da FRX da TFSA e das frações areia grossa, areia fina, silte e argila das amostras de solo de acordo com a calibração efetuada na Seção 3.2.1.....	82
Tabela 4.4	- Resultados de quantificação do refinamento pelo MR-DRX com porcentagem em peso de minerais das frações dos solos refinadas.....	91
Tabela 4.5	- Resultados do tamanho de cristalitos (L) e microdeformações ($\langle \epsilon \rangle$) do quartzo das frações areia grossa e areia fina dos cinco solos analisados pelo MR-DRX para as famílias de planos mais intensas.....	92
Tabela 4.6	- Resultados do tamanho de cristalitos e microdeformações do Quartzo e Caulinita na fração silte dos cinco solos analisados pelo MR-DRX para as famílias de planos mais intensas.....	93
Tabela 4.7	- Resultados do tamanho de cristalitos e microdeformações da Caulinita, Halosita, Goethita, Gibbsita e Anatásio na fração argila dos cinco solos analisados pelo MR-DRX para as famílias de planos mais intensas.....	93
Tabela 4.8	- Comparação entre os índices de refinamento pelo MR-DRX da fração argila (ARG1) sem considerar as substituições isomórficas, considerando as substituições isomórficas na Caulinita, considerando as substituições isomórficas na Halosita e considerando as substituições isomórficas na Caulinita, Goethita e Halosita.....	95

Tabela 4.9 - Comparação entre os índices de refinamento para as amostras de argila sem considerar as substituições isomórficas e considerando as substituições isomórficas na Caulinita, Goethita e Halosita.....	95
Tabela 4.10 - Teor de substituição isomórfica na Caulinita, Halosita e Goethita para as amostras de ARG.....	97
Tabela 4.11 - Comparação entre a quantificação de minerais da fração argila não considerando (A) e considerando (B) as substituições isomórficas.....	97
Tabela 4.12 - Resultados de quantificação do refinamento pelo MR-DRX de minerais das amostras de ARG1 e ARG2 aquecidas em temperaturas pré-estabelecidas na DTA.....	110
Tabela 4.13 - Alturas (H) e larguras a meia altura calculadas manualmente (LMA) e a partir de ajuste gaussiano (FWHM) das partículas selecionadas nas imagens de AFM (Figura 4.33) em três concentrações (10 mg, 20 mg e 30 mg) para ARG1. Para cada partícula analisada foram traçadas 3 a 4 transecções cruzadas (T1, T2, T3 e T4). Os valores indicados nos parênteses representam a covariância (CV).....	123

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Comprimento do eixo a
b	Comprimento do eixo b
B	Alargamento do perfil a meia altura (FWHM)
b_0	Alargamento do perfil instrumental
c	Comprimento do eixo c
d	Distância Interplanar
d_p	Densidade de partícula de solo
f	Fator de espalhamento atômico para um elétron
$ F $	Módulo do fator de estrutura
h	Índice de Miller recíproco ao eixo a
H	Altura do empilhamento de partículas (medido por AFM)
I	Intensidade do feixe difratado
k	Índice de Miller recíproco ao eixo b
l	Índice de Miller recíproco ao eixo c
L	Tamanho médio de cristalito
R_F^2	R do fator de estrutura ao quadrado
R_{wp}	R ponderado da função perfil
S	Índice de melhor ajuste no refinamento
V	Volume de cela unitária
y_{bi}	Intensidade de radiação de fundo
y_{ci}	Intensidade de difração calculada
y_i	Intensidade de difração observada
α	Ângulo entre o eixo b e c
β	Ângulo entre o eixo a e c
ε	Microdeformação
ϕ	Função perfil
γ	Ângulo entre o eixo a e b
λ	Comprimento de onda
θ	Ângulo de difração
θ_B	Ângulo de Bragg

LISTA DE SIGLAS

AF	Areia fina
AFM	Microscopia de Força Atômica
AG	Areia grossa
An	Anatásio
ARG	Argila
Ct	Calcita
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DRX	Difração de Raios X
FEG	Microscopia Eletrônica por Efeito de Campo
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
FWHM	Largura a meia altura obtida a partir de ajuste gaussiano (AFM)
Gb	Gibbsita
Gt	Goethita
Ha	Haloisita
Hm	Hematita
ISSC	Escala de Atterberg
Ka	Caulinita
LMA	Largura a meia altura calculada da manualmente (AFM)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MR	Método de Rietveld
Mu	Muscovita
Qz	Quartzo
Rt	Rutilo
SLT	Silte
TFSA	Terra Fina Seca ao Ar

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	17
1 SOLO	23
1.1 SOLO COMO UM MEIO COMPLEXO	23
1.2 SOLOS COESOS	24
1.3 MINERAIS PRESENTES EM SOLOS COESOS	28
1.3.1 Quartzo	28
1.3.2 Caulinita e Halosita	30
1.4.3 Goethita.....	33
1.4.4 Anatásio e Rutilo	35
1.4.5 Gibbsita.....	37
2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	40
2.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	40
2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X E MÉTODO DE RIETVELD	42
2.2.1 Difração de Raios X.....	42
2.2.2 Método de Rietveld.....	45
2.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO	57
2.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	59
2.5 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA.....	63
2.6 ANÁLISES TÉRMICAS.....	67
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	69
3.1 AMOSTRAS E PROCESSO DE PREPARAÇÃO	69
3.2 PROCEDIMENTOS DE MEDIDA E ANÁLISE DE RESULTADOS.....	71
3.2.1 Fluorescência de Raios X	71
3.2.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho	74
3.2.3 Difração de Raios X e método de Rietveld	74
3.2.4 Análises Térmicas.....	77
3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	78
3.2.6 Microscopia de força atômica.....	79
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
4.1 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	80
4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO	84
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X E MÉTODO DE RIETVELD	85
4.3.1 Análises preliminares de Difração de Raios X.....	85
4.3.2 Difração de raios X e método de Rietveld.....	86
4.3.3 Tamanho médio de cristalito e microdeformações de minerais	92
4.3.4 Substituição isomórfica em minerais pelo método de Rietveld.....	94
4.3.5 Análise do índice de cristalinidade de minerais nas frações argila	98
4.4 ANÁLISES TÉRMICAS.....	104
4.5 ANÁLISES MICROSCÓPICAS.....	111
4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	111
4.5.2 Microscopia de força atômica.....	121
4.5.3 Relação entre AFM e MR-DRX.....	124
CONCLUSÃO.....	126
TRABALHOS FUTUROS.....	128
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	129

INTRODUÇÃO

A caracterização das propriedades físicas e químicas da fase sólida do solo é essencial para o entendimento de diversas práticas agrícolas e a solução de problemas ambientais (JURY; HORTON, 2004). Assim, a aplicação de técnicas de espectroscopia, difração de raios X, microscopia e de análise térmica, podem fornecer uma gama de informações físico-químicas e mineralógicas relevantes dos solos (TAN; HAJEK; BARSHAD, 1986; WHITE; ROTH, 1986).

O caráter coeso é uma característica comum de horizontes de alguns solos de clima tropical do Brasil. Poucas são as pesquisas realizadas sobre o caráter coeso dos solos no Brasil, por mais que os estudos desta natureza tivessem tido seu início em 1968 em Pernambuco (GIAROLA et al., 2001). A falta de definição de parâmetros que indiquem a presença do atributo e, ainda, de diferentes graus de coesão, impossibilita que se realize um reconhecimento fácil e seguro destes solos, os quais apresentam dificuldades de desenvolvimento de culturas nas regiões desses solos (GIAROLA et al., 2001).

Os trabalhos citados a seguir descrevem as técnicas de caracterização de solos com horizontes coesos que têm sido utilizadas, sendo que algumas são auxiliares ou foram realizadas simultaneamente.

Lima Neto et al. (2009) realizaram caracterizações granulométricas e morfológicas por variação de cor, consistência e estrutura dos agregados de horizontes coesos. Lima et al. (2004) realizaram testes de resistência à penetração. Materechera (2009) e Corrêa et al. (2008a) determinaram a densidade e porosidade de horizontes coesos, juntamente com a distribuição média de macroporos, mesoporos e microporos. A partir de análises microtomográficas. O objetivo principal dessas técnicas foi relacioná-las com o grau de coesão de horizontes.

As técnicas de caracterização química são frequentemente utilizadas em trabalhos voltados a solos coesos, pois fazem estimativas da porcentagem de minerais e elementos que compõem os solos por meio dos seguintes procedimentos: obtenção de teores de óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 etc) extraídos por ataque com ácido sulfúrico (LIMA et al., 2004; GIAROLA et al., 2001), oxalato de amônio, ditionito-citrato-bicarbonato de Na, NaOH, NaHSO_4 , HF etc (MOREAU et al., 2006).

As técnicas propostas nesse trabalho têm o intuito de complementar, corroborar e buscar novas informações referentes a esses solos. Pelo que se tem conhecimento, algumas delas não foram aplicadas a solos coesos ou, se aplicadas, não foram relacionadas entre si.

A espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX) é normalmente utilizada para determinar o teor de elementos em amostras de solos no Brasil (PRANDEL et al., 2014a; DIAS et al., 2013; BRINATTI et al., 2010), com vantagens de boa sensibilidade, por ser não destrutiva, possuir uma relação simples de interação da radiação com os átomos dessas amostras e não exigir preparação química das mesmas (TERTIAN; CLAISSE, 1982).

Outra técnica espectroscópica de grande importância é a que utiliza fonte de radiação eletromagnética na frequência do Infravermelho (IR), que revela a presença de minerais do solo por meio de vibrações dos íons inorgânicos na região do infravermelho médio (WHITE; ROTH, 1986; GADSDEN, 1975). A espectroscopia de absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de análise de rápida obtenção de espectros. Os dados são coletados a partir de uma amostra que transmite e também absorve todos os comprimentos de onda de luz IR, guiados através de um interferômetro. Essa técnica é muito utilizada para auxiliar na identificação de minerais em solos (DIAS et al., 2013; BRINATTI et al., 2010).

A Difração de Raios X (DRX) pelo método do pó é uma técnica de grande versatilidade e rapidez na aplicação de amostras policristalinas, tais como o monitoramento de amostras em laboratório, no controle de qualidade industrial e identificação mineralógica em solos e rochas (TAN; HAJEK; BARSHAD, 1986). Uma das maneiras de realizar uma quantificação detalhada de minerais presentes em amostras de solos a partir dos resultados de DRX é lançar mão do uso do Método de Rietveld (MR), que é um refinamento baseado no cálculo dos mínimos quadrados até atingir o melhor ajuste entre o padrão de difração observado e o padrão calculado por meio de modelos matemáticos de estruturas cristalinas, difração óptica, fatores instrumentais do difratômetro e outras características da amostra (RIETVELD, 1967, 1969). A quantificação dos diversos componentes minerais pode ser determinada por meio do refinamento dos fatores de escala, obtendo assim, valores precisos das porcentagens de cada fase cristalina e outras informações dos cristalitos dos minerais que compõem essas fases, como seus tamanhos médios e microdeformações (YOUNG, 2002; BISH; HOWARD, 1988). Corrêa (2005) realizou as primeiras análises pelo Método de Rietveld com o uso de dados de Difração de Raios X (MR-DRX) em horizontes coesos de solos dos Tabuleiros Costeiros para obtenção da porcentagem de minerais e outras

informações cristalográficas e Prandel et al. (2014a) apresentaram resultados de quantificação de minerais pelo MR-DRX precisos para fração argila de solos coesos.

A Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada. Para o estudo de solos, geralmente utiliza-se a Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise termogravimétrica (TGA) (TAN et al., 1986).

A Microscopia de Força Atômica (AFM) é uma técnica poderosa para medidas diretas em três dimensões da estrutura de minerais em escala atômica (nanométrica), possibilitando a obtenção de informações sobre a forma, morfologia e tamanho das partículas de materiais policristalinos (DURÁN et al., 2006), podendo ser aplicada na fração argila de solos (DIAS et al., 2013).

Da mesma forma, Durán et al. (2006) citam que a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permite correlacionar microestrutura, defeitos e algumas propriedades físico-químicas de materiais policristalinos. A MEV pode ser aplicada no estudo dos minerais que compõem um solo (CORRÊA et al., 2008a; ALBUQUERQUE FILHO et al., 2008) por meio da análise do tamanho e formato de partículas e de que maneira essas estão distribuídas.

Alguns solos de clima tropical apresentam horizontes com elevada densidade e coesão, por isso foram classificados como coesos. Nas últimas décadas buscou-se estudos, principalmente na área agronômica, para se investigar as possíveis causas do caráter coeso. Atualmente não se chegou a um consenso sobre esse caráter, sendo que apenas algumas hipóteses foram levantadas, as quais serão mostradas a seguir. Por isso, busca-se a necessidade de dar continuidade nesses estudos, por meio de análises físicas, químicas e mineralógicas acerca dos solos coesos e seus constituintes.

A técnica de DRX é de grande utilidade para a determinação do grau de substituição isomórfica de minerais, o que indica a entrada de um elemento químico em lugar de outro, sem alterar substancialmente sua estrutura cristalina. Um intenso processo de intemperismo e consequentemente um alto grau de substituições isomórficas em minerais contidos no solo, reduzem consideravelmente suas cristalinidades devido a variação de volume da cela unitária, causando distorções das ligações químicas ao longo da estrutura cristalina (RESENDE et al., 2011).

Segundo Corrêa et al. (2008b), Schwertmann e Cornell (2003), a substituição isomórfica de Fe por Al é muito comum no mineral Goethita, principalmente em solos de

climas tropicais. Corrêa et al. (2008c) mostraram, a partir de extrações químicas, que as Goethitas das frações argila apresentaram até 32 % (em Argissolo Amarelo) e 42 % (em Latossolo Amarelo) de substituição isomórfica por Al. Esses valores foram superiores aos mostrados nos trabalhos de Schulze (1984) de 28 e 33 %.

Um grau considerável de substituição isomórfica também pode ser observado na estrutura cristalina de minerais 1:1, o qual o Fe é encontrado em sua estrutura cristalina como impureza substitucional. O Fe na forma de íons de Fe^{3+} podem substituir os átomos Al na forma de íons de Al^{3+} , nos sítios octaédricos por possuírem raios iônicos semelhantes (ARAÚJO et al., 2006). Corrêa et al. (2008b), Herbilon et al. (1976), Mendelovici et al. (1979), e Fysh, Cashion e Clark (1983) analisaram e relataram a presença de Fe nas lâminas octaédricas da Caulinita da fração argila de solos no Brasil. Consequentemente, essa substituição também pode ocorrer na Halóisita se essa estiver presente na fração argila.

A substituição isomórfica entre esses cátions trivalentes não gera excesso de cargas, e a capacidade de troca catiônica (CTC), - que corresponde à soma das cargas negativas na fração argila que retém os cátions -, dos minerais cauliníticos, normalmente é atribuída apenas a cargas que dependem de pH. Considerando que a substituição isomórfica causa um pequeno aumento no raio iônico no sítio octaédrico da Caulinita devido a mudança de Al para Fe, causando um aumento na distância interplanar desse mineral em argila de horizontes coesos (MELO et al., 2002a). Esse aumento de certas distâncias interplanares causa o deslocamento das reflexões para menores ângulos em 2θ , devido ao fato que as distâncias interplanares são inversamente proporcionais aos ângulos difratados.

Outro fator que afeta de maneira direta os padrões de difração das Caulinitas, sujeitas a substituições isomórficas, é a redução da cristalinidade, a qual causa maiores alargamentos nos picos, e por consequência, uma diminuição do tamanho médio de cristalitos e um aumento dos valores de microdeformações (ARAÚJO et al., 2006). Resende (1976) obteve valores da ordem de até 25 % de substituição isomórfica de Al por Fe em Caulinitas de solos brasileiros.

Brindley, Chih-Chun Kao e Harrison (1986) afirmam que há relações entre graus de desordem estrutural (cristalinidade, tamanho de cristalitos e microdeformações) causadas por deslocamento de sítios octaédricos e a energia de coesão entre as camadas de Caulinita. Afirmam também que isto é causado pela presença de Fe estrutural nesses sítios octaédricos, alterando a orientação das hidroxilas. Consequentemente, a energia de coesão é proporcional ao grau de desordem da estrutura cristalina, ao grau de substituição isomórfica e à baixa cristalinidade da Caulinita. Tudo isso pode estar associado ao processo de coesão, pois a

Caulinita contendo Fe em sua estrutura cristalina (Fe-Caulinita), atua como agente cimentante, formando o plasma caulinitico que envolve o esqueleto de quartzo (MULLER; BOCQUIER, 1986). Essa cimentação é mais intensa quando o solo é totalmente seco.

Zbik e Smart (2002) afirmam que a Caulinita possui uma alta energia livre de superfície, conseqüentemente, é considerada hidrofílica. Sendo assim, quando o solo é umedecido, a ligação entre as camadas de Caulinita se tornam extremamente fracas, fazendo com que esse mineral seja facilmente dispersado na água. Como o plasma caulinitico é o principal agente cimentante de horizontes coesos, esse solo se torna friável ou quebradiço quando úmido, causando sua desestruturação. O solo volta a reestruturar quando é seco novamente, ou seja, as moléculas de água que envolvem as camadas de Caulinita são removidas, retomando à propriedade coesa.

A FRX fornece os elementos químicos, a FTIR e a DRX auxiliam nos estudo de mineralogia e a MEV é utilizada para investigação da morfologia e elementos químicos em amostras de solos com horizontes coesos (GIAROLA et al., 2009, CORRÊA et al., 2008a; LIMA et al., 2006; GIAROLA et al., 2003). Não há relatos na literatura, pelo menos do que se tem conhecimento, de pesquisas que aplicam DTA, TGA, AFM e o MR-DRX em solos coesos e as relacionam entre si. Resultados de quantificação de minerais pelo MR-DRX mostraram-se confiáveis na fração argila de solos coesos (PRANDEL et al., 2014a).

Para que essas características possam ser estudadas e relacionadas os possíveis processos de coesão dos horizontes coesos dos Argissolos Amarelos, Latossolo Amarelo e Argissolo Acinzentado é necessário que as técnicas mencionadas acima sejam realizadas e correlacionadas a fim de quantificar elementos e minerais, obter informações micromorfológicas desses solos e suas frações e por meio de análises térmicas, observar os processos de amorfização de minerais da fração argila para que as características físicas que causam coesão no horizontes desses solo possam ser investigadas. Uma hipótese que pode ser levantada é que o baixo grau de cristalinidade dos minerais dos solos coesos tenha uma influência direta no caráter coeso desses horizontes.

Assim, esse trabalho tem como objetivos gerais:

- Caracterizar os minerais e elementos químicos presentes em solos com horizontes coesos e bem como suas frações granulométricas por técnicas espectroscópicas;
- Identificar, quantificar e caracterizar os minerais desses solos pelo MR-DRX;
- Analisar microscopicamente esses solos e suas frações granulométricas;

- Analisar termicamente a fração argila desses solos para compreender o processo de amorfização de alguns minerais;
- Buscar melhores métodos de preparação de amostras para análises microscópicas.

Isso conduz aos seguintes objetivos específicos:

- Compreender os graus de cristalinidade dos minerais que compõem esses solos
- Correlacionar resultados das técnicas espectroscópicas, microscópicas, térmicas e de difração de raios X a fim de compreender as características físicas de solos cauliníticos com horizontes coesos.

1 SOLO

Nesse capítulo é feita uma revisão bibliográfica sobre o processo de formação, composição e classificação de solos. Particularmente, há uma descrição dos solos que apresentam horizontes coesos. Por fim, serão apresentadas as principais características dos minerais que compõem esses solos e os seus graus de cristalinidade e substituição isomórfica.

1.1 SOLO COMO UM MEIO COMPLEXO

O solo é um meio complexo e heterogêneo, produto de alteração do remanejamento e da organização do material original (rocha, sedimento ou outro solo), sob a ação da vida, da atmosfera e das trocas de energia que aí se manifestam, e constituído por quantidades variáveis de minerais, matéria orgânica, água da zona não saturada e saturada, ar e organismos vivos (LAL; SHUKLA, 2004). A fase sólida é composta de minerais primários, secundários (JURY; HORTON, 2004) e compostos orgânicos (MARTINS et al., 2011).

Os minerais no solo são sólidos homogêneos, formados por processos naturais, apresentando composição química definida, não fixa e átomos altamente ordenados (KLEIN; HURLBUT JR, 1999). Os minerais primários são constituídos por quartzo, feldespato, piroxemas, anfíbólios, entre outros, e quando decompostos, podem ser fontes de nutrientes para as plantas. Os minerais secundários são aqueles que na maioria das vezes constituem a fração argila, ou seja, óxidos e hidróxidos de Fe e Al; aluminossilicatos. Esses constituintes podem ser cristalinos, de baixa cristalinidade ou amorfos. Também, os minerais secundários são resultantes do intemperismo de minerais primários, por isso, estes são responsáveis por grande parte dos fenômenos que envolvem fertilidade, manejo, propriedades físico-químicas e mineralógicas de solos (JURY; HORTON, 2004).

Os componentes minerais e orgânicos que compõem os solos no mundo são resultantes de diversas funções as quais variam ao longo de um processo de evolução. De maneira geral, o solo (ς) evolui em função da rocha de origem (ρ), da ação de organismos vivos (o), do clima (c), do relevo (φ) e do tempo (τ), podendo ser descrito por meio da Equação 1.1 (DOCKUCHAEV, 1890),

$$\varsigma = \varsigma(\rho, o, c, \varphi, \tau). \quad (1.1)$$

Um solo pode ser formado de até cinco horizontes (O, A, B, C e D), os quais se diferenciam entre si pela cor, textura, dureza, composição química e diferentes espessuras (REICHARDT, 1985). Além da identificação dos horizontes que formam os solos, é necessário classificá-los por tamanho de partículas.

Existem muitas classificações para definir as escalas de tamanho de partículas, mas as usualmente adotadas são duas: a escala proposta pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA) e a escala proposta pela Sociedade Internacional de Ciência do Solo (ISSC) (YONG; WARKENTIN, 1966) como é mostrado na Figura 1.1. A classificação utilizada neste trabalho será baseada na escala ISSC, também conhecida como escala de Atterberg (CHRISTENSEN, 1992).

Figura 1.1 – Principais escalas (em mm) de tamanhos de partículas.

0,002	0,05	0,1	0,25	0,5	1,0	2,0	mm
argila	silte	muito fina	fina	média	grossa	muito grossa	cascalho
		areia					
USDA							
0,002	0,02	0,2				2,0	mm
argila	silte	fina	grossa				cascalho
		areia					
ISSC							

Fonte: Adaptada de Prevedello (1996) e Gee e Bauder (1986).

A textura do solo está relacionada com a proporção de diferentes tamanhos de partículas que compõem a parte sólida do solo. Os tamanhos de partícula de maior interesse para estudos mineralógicos são os que formam a Terra Fina Seca ao Ar (TFSA) (≤ 2 mm na escala de Atterberg), ou seja, as frações areia, silte e argila.

1.2 SOLOS COESOS

O termo coeso foi e ainda é utilizado para caracterizar alguns solos no Brasil que apresentam seus horizontes subsuperficiais, AB e B com aumento acentuado de coesão entre as partículas, tornando-os extremamente duros quando secos e friáveis quando úmidos (GIAROLA et al., 2009; LIMA NETO et al., 2009). O horizonte B é conhecido como horizonte de eluviação, que recebe elementos químicos provenientes do horizonte A (camada

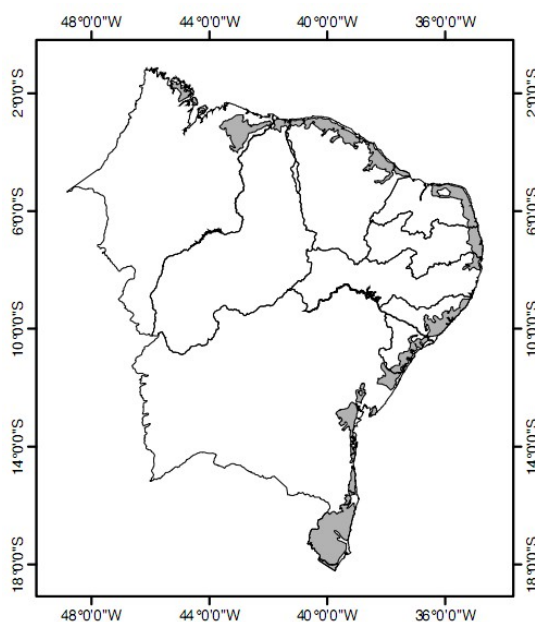
superficial de solo exposto diretamente à atmosfera), enquanto o horizonte AB é uma camada de transição entre o horizonte A e o horizonte B, apresentando características de ambos (OLIVEIRA; JACOMINE; CAMARGO, 1992; REICHARDT, 1985).

Inicialmente, esse caráter coeso foi observado apenas em algumas classes de Latossolos Amarelos (EMBRAPA, 1978), porém, há registros dessas características em Argissolos Amarelos e Argissolos Acinzentados (GIAROLA et al., 2009). Segundo Giarola et al. (2001), esses solos apresentam características similares aos solos australianos (GREENE; EGGLETON; RENGASAMY, 2002; FRANZMEIER; CHARTRES; WOOD, 1996) e sul africanos (MATERECHERA, 2009) de ambientes semiáridos, conhecidos como *hardsetting*.

A característica de horizontes coesos foi inicialmente observada no Brasil em 1970 em solos do estado do Espírito Santo durante um levantamento exploratório da região (EMBRAPA, 1978). Também, em 1950 esses aspectos de solos de coloração amarelada foram identificados no estado do Rio de Janeiro devido à forte resistência à penetração do martelo pedológico, o qual comprovou sua extrema dureza (BARROS et al., 1958).

Esse caráter é uma característica de adensamento, típica de horizontes subsuperficiais (BA e, ou, parte do Bw ou Bt), encontrada normalmente entre 0,30 e 0,70 m de profundidade, muito comum em solos dos sedimentos terciários da Formação Barreiras (GIAROLA et al., 2009; LIMA et al., 2004), que compõem os chamados Tabuleiros Costeiros porque abrangem toda a costa litorânea da região Nordeste do Brasil, como mostra a Figura 1.2.

Figura 1.2 – Mapa da região Tabuleiros Costeiros do Nordeste.



Fonte: Lima Neto et al. (2009).

A Formação Barreiras é constituída de sedimentos continentais costeiros de idade Terciária, que formam extensos tabuleiros, frequentemente cortados por falésias junto à linha de costa marítima. Esses sedimentos apresentam baixos teores de Fe e são essencialmente cauliníticos, com esqueleto quartzoso mal selecionado (MELO et al., 2002a; MELO et al., 2002b). Os horizontes adensados (caráter coesos) apresentam grãos de quartzo dominando o esqueleto, envoltos por um plasma caulinítico (MULLER; BOCQUIER, 1986) denso e contínuo, com pouca tendência ao desenvolvimento de microestrutura (GIAROLA, 2002; MELO et al., 2002b; LIMA et al., 2006).

A natureza da formação dos horizontes com caráter coeso ainda não está totalmente compreendida, apesar de estar associada a diversos processos, tais como (CORRÊA, 2005; FERREIRA et al., 2003; RIBEIRO, 2001, 1998, 1996; PONTE; RIBEIRO, 1990):

- Preenchimento dos poros com argila iluvial provenientes do horizonte A;
- Baixo teor de matéria orgânica;
- Presença e acúmulo de sílica secundária, óxido de Fe e argila dispersa nos microporos;
- Adensamento por dessecação resultante da alteração da estrutura do solo pela alternância de ciclos de umedecimento e secagem;
- Fenômeno de degradação acelerado;
- Presença de agentes cimentantes;
- Ajuste face a face das argilas, resultando em um aumento da densidade do solo.

Dos problemas relacionados com o caráter coeso, pode-se citar a elevada resistência à penetração do solo quando seco, que influencia (REZENDE, 2000):

- Desenvolvimento radicular das plantas;
- A aeração e a absorção de nutrientes, constituindo um inibidor físico que pode afetar a produção agrícola.

Os solos dos Tabuleiros Costeiros ocupam, na região Nordeste, uma área estimada de 10.000.000 ha, o que corresponde a aproximadamente 16 % da área total da Bahia, Sergipe, Alagoas, Pernambuco, Paraíba, Rio Grande do Norte e Ceará (SOUZA; SOUZA; CALDAS, 2001). Essas áreas são de grande importância socioeconômica, devido à proximidade dos grandes centros urbanos, sendo utilizadas com a cultura da cana-de-açúcar ou dedicadas à produção de alimentos (LIMA NETO et al., 2009).

Os Argissolos Amarelos possuem mineralogia caulinítica na fração argila; perfis com baixos teores de silte; altos valores de densidade global (desde os primeiros 30 centímetros);

grandes espessuras de horizontes coesos; limitada disponibilidade de nutrientes; baixa CTC e elevados teores de Al trocável (LIMA NETO et al., 2009; EMBRAPA, 1999; CORRÊA, 2005; SILVA et al. 2002).

Os Argissolos Acinzentados são solos desenvolvidos em relevo dos tabuleiros sedimentares do Grupo Barreiras, e segundo Vieira et al. (2012), a cor acinzentada desses solos é devido a baixos teores de óxidos de Fe no material de origem. Além disso, Vieira et al. (2012) também afirmam que os horizontes desses solos apresentam menor porosidade com um plasma caulinitico mais denso recobrando os graus de Quartzo, comparado aos Argissolos Amarelos da mesma região. Além disso, o Argissolo Acinzentado apresentou uma maior expressão do caráter coeso. Lima Neto et al. (2009) também afirmam que o Argissolo Acinzentado apresentou a maior densidade entre todos os horizontes coesos (Argissolos e Latossolos Amarelos), apresentando uma estrutura maciça coesa e consistência muito dura, esses autores sugerem que um alto valor de densidade global é um importante atributo para avaliar a presença de coesão.

Os Latossolos Amarelos são solos desenvolvidos de materiais argilosos ou argilo-arenosos sedimentares da formação Barreiras, na região litorânea do Brasil, e também encontrados nos baixos platôs da região amazônica, em ambas as regiões, apresenta textura argilosa ou muito argilosa com elevada coesão dos agregados estruturais (CORRÊA et al., 2008b, 2008c).

Lima Neto et al. (2009) afirmam que o caráter coeso está presente nos horizontes BA e pode se estender para o Bw1, sendo que esses horizontes apresentam redução do diâmetro das raízes devido ao grau de dureza desses horizontes.

Também, de acordo com o trabalho de Giarola et al. (2009), verificou-se pela composição granulométrica a predominância da fração areia na maior parte do perfil do Latossolo Amarelo, exceto nos horizontes Bw1 e Bw2. Isso comprova a afirmação de Mullins (1997) que a matriz do solo é formada por grãos de areia com seus interstícios ligados e preenchidos por argila e silte (materiais finos), sendo que, a resistência desses materiais finos e o potencial mátrico do solo têm um efeito direto na resistência desses horizontes.

Ribeiro (1998) afirma que os horizontes coesos possuem baixos teores de óxidos de Fe, e que esses teores só aumentam com o aumento da profundidade e da porcentagem da fração argila. Assim como os óxidos de Fe, o aumento nos teores de óxidos de Al e de Si também aumentaram em decorrência do incremento de argila em horizontes com maior coesão (GIAROLA et al., 2009). Embora o SiO₂ ocorra em menor proporção, pequeno teor desse constituinte pode contribuir com uma coesão temporária maior das partículas, que pode

estar relacionada com a formação de pontes de sílica, descritas pelos modelos de deposição de Chadwick, Hendricks e Nettleton (1987) e Franzmeier, Norton e Steinhardt (1989), propostos para horizontes endurecidos.

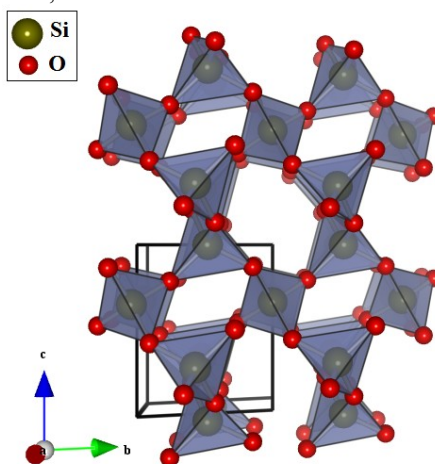
1.3 MINERAIS PRESENTES EM SOLOS COESOS

Os Argissolos Amarelos, Latossolos Amarelos e Argissolos Acinzentados são solos que apresentam em suas frações granulométricas minerais em comum com porcentagens consideravelmente alteradas, dependendo de seus processos de formação e grau de intemperismo: as frações areia são compostas basicamente de Quartzo; fração argila composta predominantemente por Caulinita e baixos teores de Goethita, Gibbsita, Anatásio, Rutilo e Quartzo (GIAROLA et al., 2009; CORRÊA et al., 2008c; MELO et al., 2002a). Nesse item serão apresentadas as principais características cristalográficas desses minerais.

1.3.1 Quartzo

É um óxido de Si (SiO_2) de estrutura tectossilicato (tetraedro em arranjo tridimensional), termo utilizado na mineralogia para designar a estrutura cristalina onde a unidade de repetição é o tetraedro de SiO_4 , cujos vértices são ocupados por átomos de O e o centro é ocupado por um átomo de Si como mostrado na Figura 1.3.

Figura 1.3 – Representação da estrutura cristalina do Quartzo com visão em perspectiva do plano A ao longo de $[100]$: cela unitária indicada com arestas de traços cheios e grossos, os tetraedros de Si com arestas de traços cheios, as esferas maiores são átomos de Si e as menores os átomos de O.



Fonte: O autor.

Nota: Representação gerada pelo programa computacional Vesta 2.1.5 com dados da estrutura cristalina do quartzo segundo Levien, Prewitt e Weidner (1980).

As frações areia possuem porcentagens acima de 90 % de Quartzo e devido à resistência dessas frações mais grosseiras à ação do intemperismo, há um favorecimento da acumulação desse mineral, tornando-o o mais abundante na maioria dos solos (CURI, 1993).

O Quartzo possui a fórmula $\alpha\text{-SiO}_2$, composto de 46,74 % de Si e 53,26 % de O, possuindo as seguintes características cristalográficas (DOWNS, 1993; MINERALOGY, 2014):

- Sistema cristalino: Hexagonal (de classe Trigonal);
- Grupos espaciais: $P 3_121$ (Levógiro) e $P 3_221$ (Dextrógiro);
- Parâmetros de rede: $a = b = 4,912 \text{ \AA}$, $c = 5,404 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$;
- Volume de $113,00 \text{ \AA}^3$ e densidade $2,65 \text{ g/cm}^3$;
- Valores dos números de onda referentes às bandas de vibrações moleculares do Quartzo na região do Infravermelho (FTIR): Tabela 1.1;
- Famílias dos planos de reflexões (DRX): Figura 1.4.

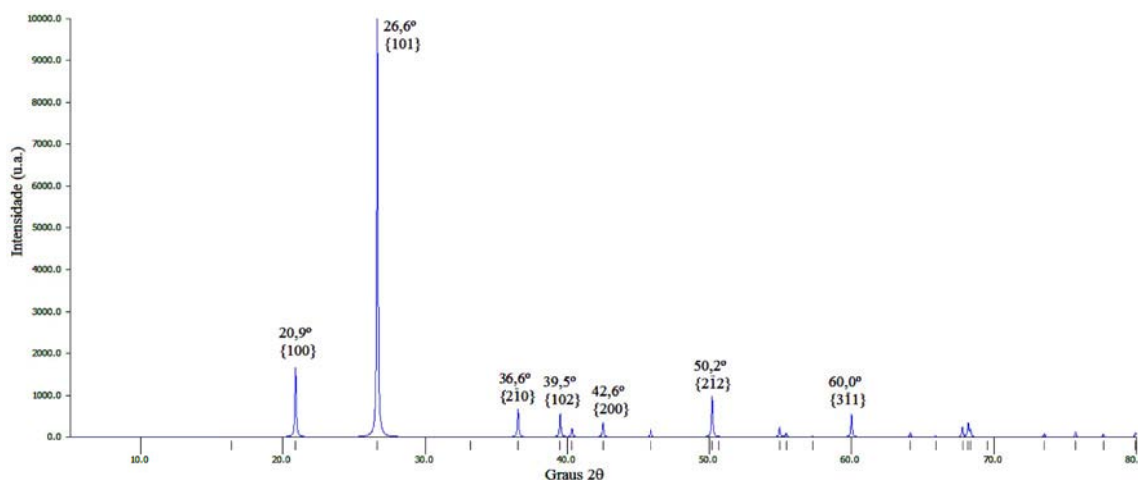
Tabela 1.1 – Regiões das bandas de absorção no infravermelho indicadas pelos números de onda e respectivas intensidades para o Quartzo.

$\nu(\text{cm}^{-1})$	1200	1172	1150	1090-76	915	805-796	785-775	697-2	668	522-03	479	462-50	390-60	257
Intensid.	vw	-	-	vs	vw	m	m	w	vw	m	-	s	m	w

Fonte: Adaptada de Gadsden (1975).

Nota: As abreviaturas das intensidades são as seguintes: muito fraca (vw: *very weak*) (absorção menor que 10 %), fraca (w) (absorção menor que 20 %), média (m: *medium*) (absorção menor que 40 %), forte (s: *strong*) (absorção menor que 80 %) e muito forte (vs: *very strong*) (absorção maior que 80 %).

Figura 1.4 – Difrátograma do Quartzo simulado com radiação de $\text{CuK}\alpha$ e indicação das principais famílias de planos de reflexão em 2θ .



Fonte: O autor.

Nota: Difrátograma gerado pelo programa Mercury 3.1 com dados da estrutura cristalina do Quartzo segundo Levien, Prewitt e Weidner (1980).

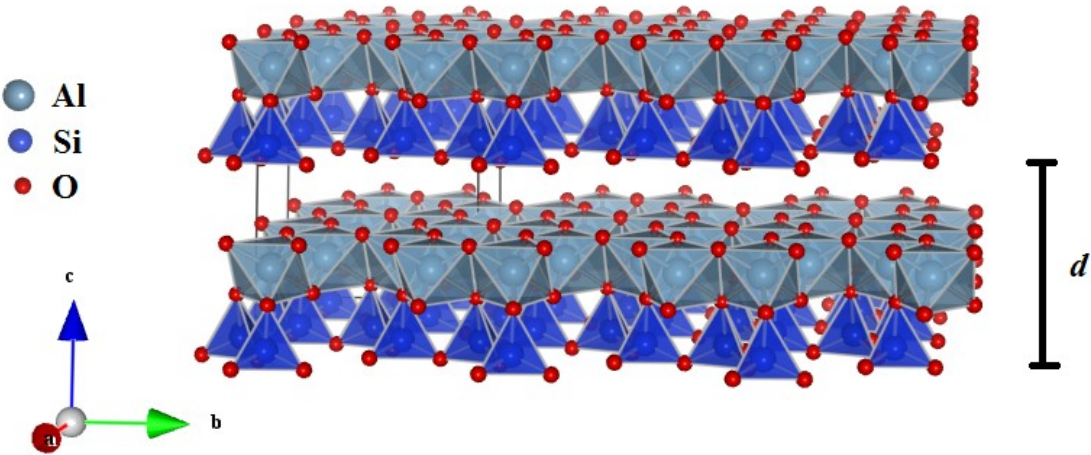
1.3.2 Caulinita e Halosita

São argilominerais filossilicatados 1:1 com fórmula química $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, provavelmente o grupo de maior expansão e frequência nos solos do mundo. A formulação dos minerais do grupo Caulinita é resultante da deposição de 2 mol de Gibbsita sobre 2 mols de sílica, mantendo-se as estruturas com composição molar aproximada de dois compostos (tipo 1:1). Seu retículo cristalino é formado por octaedros de OH nos vértices e geralmente um átomo de Al no centro, sendo que apenas 2/3 desses interstícios octaédrais são ocupados por Al, e tetraedros com átomos de O nos vértices e geralmente um átomo de Si no centro. Esse conjunto forma duas lâminas, ou folhas, compostas por tetraedros e octaedros ligados por meio dos O e OH dos vértices (MELO; WYPYCH, 2009) mostradas na Figura 1.5.

A Caulinita, de fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, é composta de 20,90 % de Al, 21,76 % de Si, 1,56 % de H e 55,78 % de O, tendo os seguintes dados cristalográficos (DOWNS, 1993; MINERALOGY, 2014):

- Sistema cristalino: Triclínico (ou pseudo Monoclínico);
- Grupo espacial: C 1;
- Parâmetros de rede $a = 5,155 \text{ \AA}$, $b = 8,945 \text{ \AA}$, $c = 7,405 \text{ \AA}$, $\alpha = 91,7^\circ$, $\beta = 104,9^\circ$ e $\gamma = 89,8^\circ$;
- Volume de $329,9 \text{ \AA}^3$ e densidade $2,62 \text{ g/cm}^3$;
- Valores dos números de onda referentes às bandas de vibrações moleculares da Caulinita na região do Infravermelho (FTIR): Tabela 1.2;
- Famílias dos planos de reflexões (DRX): Figura 1.6a.

Figura 1.5 – Representação da estrutura cristalina da Caulinita com visão em perspectiva do plano A ao longo de [100]: cela unitária indicada com arestas de traços cheios e grossos, os tetraedros de Si e octaedros de Al com arestas de traços cheios, as esferas maiores são átomos de Si e Al e as menores os átomos de O. A distância basal *d* é perpendicular ao plano C, indicando a distância entre as camadas.



Fonte: O autor.
Nota: Representação gerada pelo programa computacional Vesta 2.1.5 com dados da estrutura cristalina da Caulinita segundo Bish e Dreele (1989).

A Haloisita, de fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, é composta de 20,90 % de Al, 21,76 % de Si, 1,56 % de H e 55,78 % de O, tendo os seguintes dados cristalográficos (DOWNS, 1993; MINERALOGY, 2014):

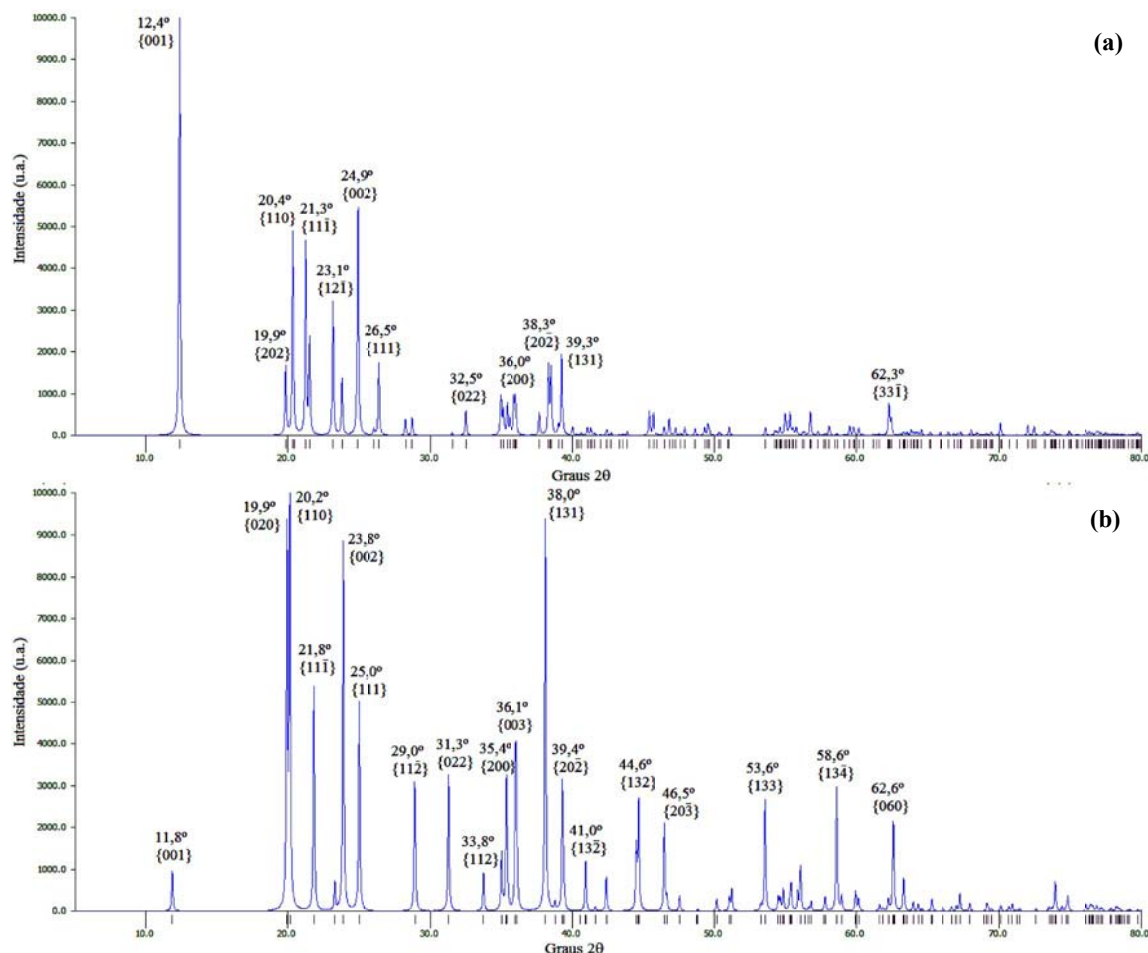
- Sistema cristalino: Monoclínico;
- Grupo espacial: C m;
- Parâmetros de rede $a = 5,150 \text{ \AA}$, $b = 8,900 \text{ \AA}$, $c = 7,570 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 100,0^\circ$ e $\gamma = 90^\circ$;
- Volume de $341,7 \text{ \AA}^3$ e densidade $2,57 \text{ g/cm}^3$;
- Valores dos números de onda referentes às bandas de vibrações moleculares da Haloisita na região do Infravermelho (FTIR): Tabela 1.2;
- Famílias dos planos de reflexões (DRX): Figura 1.6b.

Tabela 1.2 – Regiões das bandas de absorção no infravermelho indicadas pelos números de onda e respectivas intensidades para a Caulinita (Ka) e Haloisita (Ha).

Ka	$\nu(\text{cm}^{-1})$	3696	3670-56	3645	3630-24	1117-05	1035-30	1019-05	940-35	918-09	542-35	475-68	435-28
	Intensid.	s	m	w	s	s	s	s	m	s	s	s	m
Ha	$\nu(\text{cm}^{-1})$	3629-24	3414	1650-40	1040-35	918-10	797-90	758-50	695-90	660	545-50	474-50	436
	Intensid.	s	s	w	vs	s	m	m	m	m	s	s	m

Fonte: Adaptada de Gadsden (1975).

Figura 1.6 – Difratomogramas da (a) Caulinita e (b) Halóisita simulados com radiação de $\text{CuK}\alpha$ e indicação das principais famílias de planos de reflexão em 2θ .

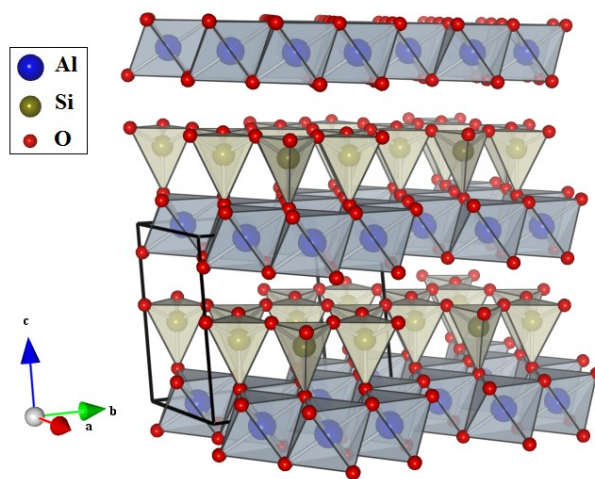


Fonte: O autor.

Nota: Difratomogramas gerados pelo programa Mercury 3.1 com dados da estrutura cristalina da Caulinita segundo Bish e Dreele (1989) e da Halóisita segundo Mehmel (1935).

A Halóisita pode ocorrer em duas formas: Endelita com 1 nm de distância entre camadas, expressa distintamente pela fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, com duas moléculas de água por unidade de fórmula, e Halóisita de 0,7 nm entre camadas, semelhante a Caulinita, como mostra a Figura 1.7. Devido a tensões estruturais, a Halóisita apresenta-se na forma de tubos concêntricos mais ou menos ordenados com os planos de O voltado para fora dos tubos. Esse mineral pode ocorrer também na forma de cilindros, esferas, camadas ou partículas irregulares, dependendo de sua formação no solo (MELO; WYPYCH, 2009).

Figura 1.7 – Representação da estrutura cristalina da Halóisita com visão em perspectiva do plano A ao longo de [100]: cela unitária indicada com arestas de traços cheios e grossos, os tetraedros de Si e octaedros de Al com arestas de traços cheios, as esferas maiores são átomos de Si e Al e as menores os átomos de O.



Fonte: O autor.

Nota: Representação gerada pelo programa computacional Vesta 2.1.5 com dados da estrutura cristalina da Halóisita segundo Mehmel (1935).

1.4.3 Goethita

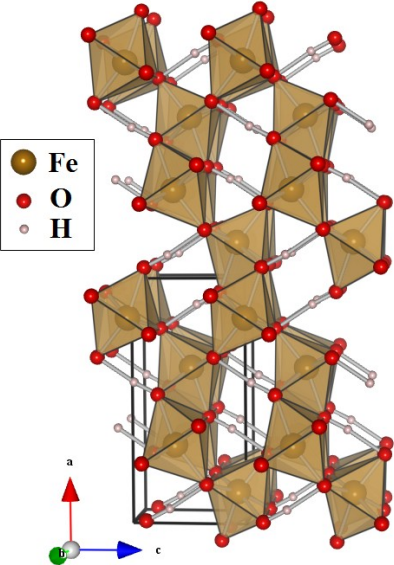
É um óxido de Fe e hidrogênio, também chamado de oxihidróxido de Fe (α -FeOOH). De maneira geral, o Fe, em baixas quantidades, é responsável pela cor amarelada dos solos que a contém (COSTA; BIGHAM, 2009).

A estrutura cristalina da Goethita é formada por uma cadeia dupla de octaedros ocupados por Fe e seus vértices formados por O e OH como é mostrado na Figura 1.8. Essa estrutura apresenta filas duplas de octaedros preenchidos e vazios alternados ao longo do eixo c .

A Goethita, de fórmula química FeO(OH), é composta de 62,85 % de Fe, 1,13 % de H e 36,01 % de O, tendo os seguintes dados cristalográficos (DOWNS, 1993; MINERALOGY, 2014):

- Sistema cristalino: Ortorrômbico;
- Grupo espacial: Pbnm;
- Parâmetros de rede $a = 4,596 \text{ \AA}$, $b = 9,957 \text{ \AA}$, $c = 3,021 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90$ e $\gamma = 90$;
- Volume de $138,25 \text{ \AA}^3$ e densidade $4,27 \text{ g/cm}^3$;
- Valores dos números de onda referentes às bandas de vibrações moleculares da Goethita na região do Infravermelho (FTIR): Tabela 1.3;
- Famílias dos planos de reflexões (DRX): Figura 1.9.

Figura 1.8 – Representação da estrutura cristalina da Goethita com visão em perspectiva do plano B ao longo de [010]: cela unitária indicada com arestas de traços cheios e grossos, os octaedros de Fe com arestas de traços cheios, as esferas maiores são átomos de Fe e as menores os átomos de O e H.



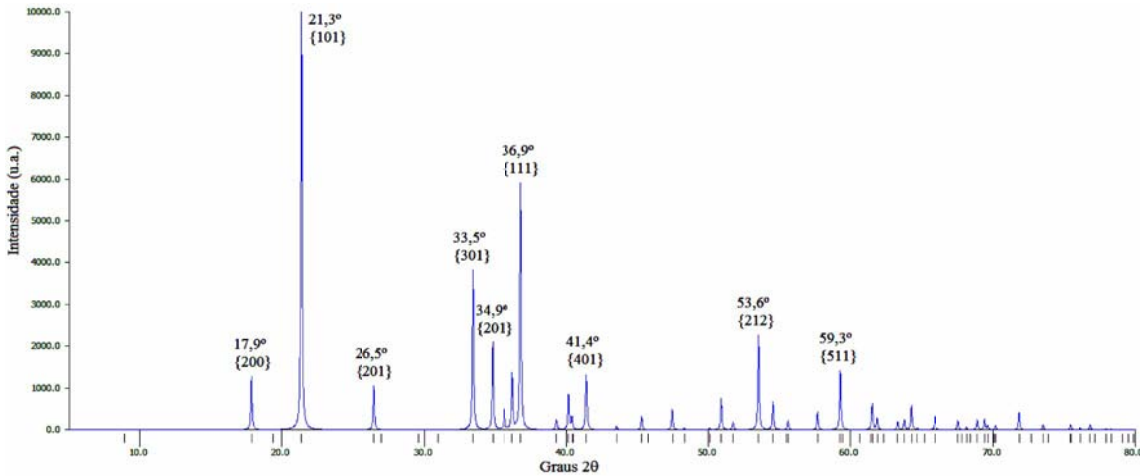
Fonte: O autor.
Nota: Representação gerada pelo programa computacional Vesta 2.1.5 com dados da estrutura cristalina da Goethita segundo Gualtieri e Venturelli (1999).

Tabela 1.3 – Regiões das bandas de absorção no infravermelho indicadas pelos números de onda e respectivas intensidades para o Goethita.

$\nu(\text{cm}^{-1})$	3095-2985	1105	912-882	812-793	672	599-578	470-450
Intensidade	m	m	vs	vs	m	s	s

Fonte: Adaptada de Gadsden (1975).

Figura 1.9 – Difratoograma da Goethita simulado com radiação de $\text{CuK}\alpha$ e indicação das principais famílias de planos de reflexão em 2θ .



Fonte: O autor.
Nota: Difratoograma gerado pelo programa Mercury 3.1 com dados da estrutura cristalina da Goethita segundo Gualtieri e Venturelli (1999).

1.4.4 Anatásio e Rutilo

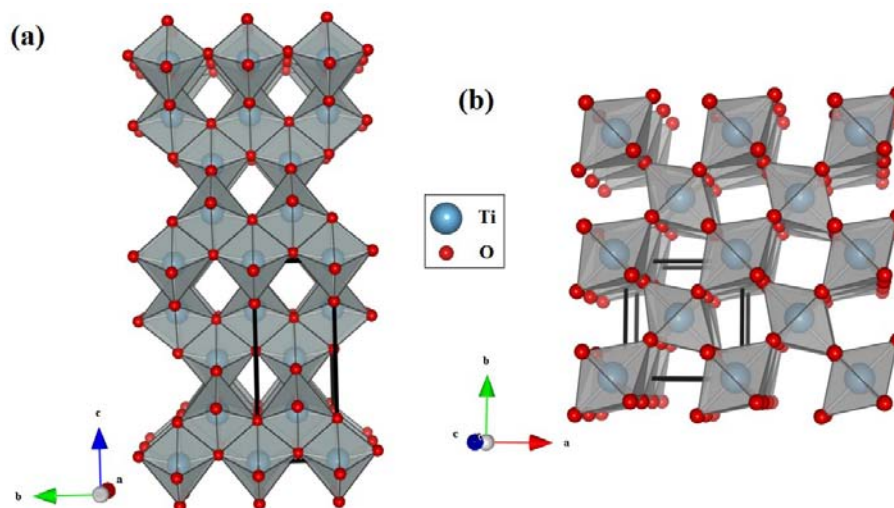
Mineral conhecido como dióxido de Ti (TiO_2) ou octaedrita. É observada na fração argila de alguns solos brasileiros. Também está presente em algumas rochas ígneas e metamórficas.

A característica principal tanto da estrutura cristalina do Anatásio quanto a do Rutilo é que ambas são tetragonais, porém, o Anatásio possui a razão axial de $c > a$, enquanto o Rutilo tem razão axial de $c < a$. Também, ambos os minerais possuem a unidade de repetição composta por octaedros distorcidos de TiO_6 , cujo centro é ocupado por um átomo de Ti e os vértices são ocupados por átomos de oxigênio, como indicado na Figura 1.10.

O Anatásio, de fórmula química TiO_2 , é composto de 59,94 % de Ti e 40,06 % de O, tendo as seguintes informações cristalográficas (DOWNS, 1993; MINERALOGY, 2014):

- Sistema cristalino: Tetragonal;
- Grupo espacial: $I4_1/amd$;
- Parâmetros de rede $a = b = 3,793 \text{ \AA}$ e $c = 9,51 \text{ \AA}$;
- Volume de $136,82 \text{ \AA}^3$ e densidade $3,88 \text{ g/cm}^3$;
- Valores dos números de onda referentes às bandas de vibrações moleculares do Anatásio na região do Infravermelho (FTIR): Tabela 1.4;
- Famílias dos planos de reflexões (DRX): Figura 1.11a.

Figura 1.10 – Representação da estrutura cristalina do (a) Anatásio e (b) Rutilo com visão em perspectiva do plano A ao longo de $[100]$ e plano C ao longo de $[001]$, respectivamente: as celas unitárias indicadas com arestas de traços cheios e grossos, os octaedros de Ti com arestas de traços cheios, as esferas maiores são átomos de Ti e as menores os átomos de O.



Fonte: O autor.

Nota: Representações geradas pelo programa computacional Vesta 2.1.5 com dados da estrutura cristalina do Anatásio segundo Horn et al. (1972) e do Rutilo segundo Meagher e Lager (1979).

O Rutilo, de fórmula química TiO_2 , é composto de 59,94 % de Ti e 40,06 % de O, tendo as seguintes informações cristalográficas (DOWNS, 1993; MINERALOGY, 2014):

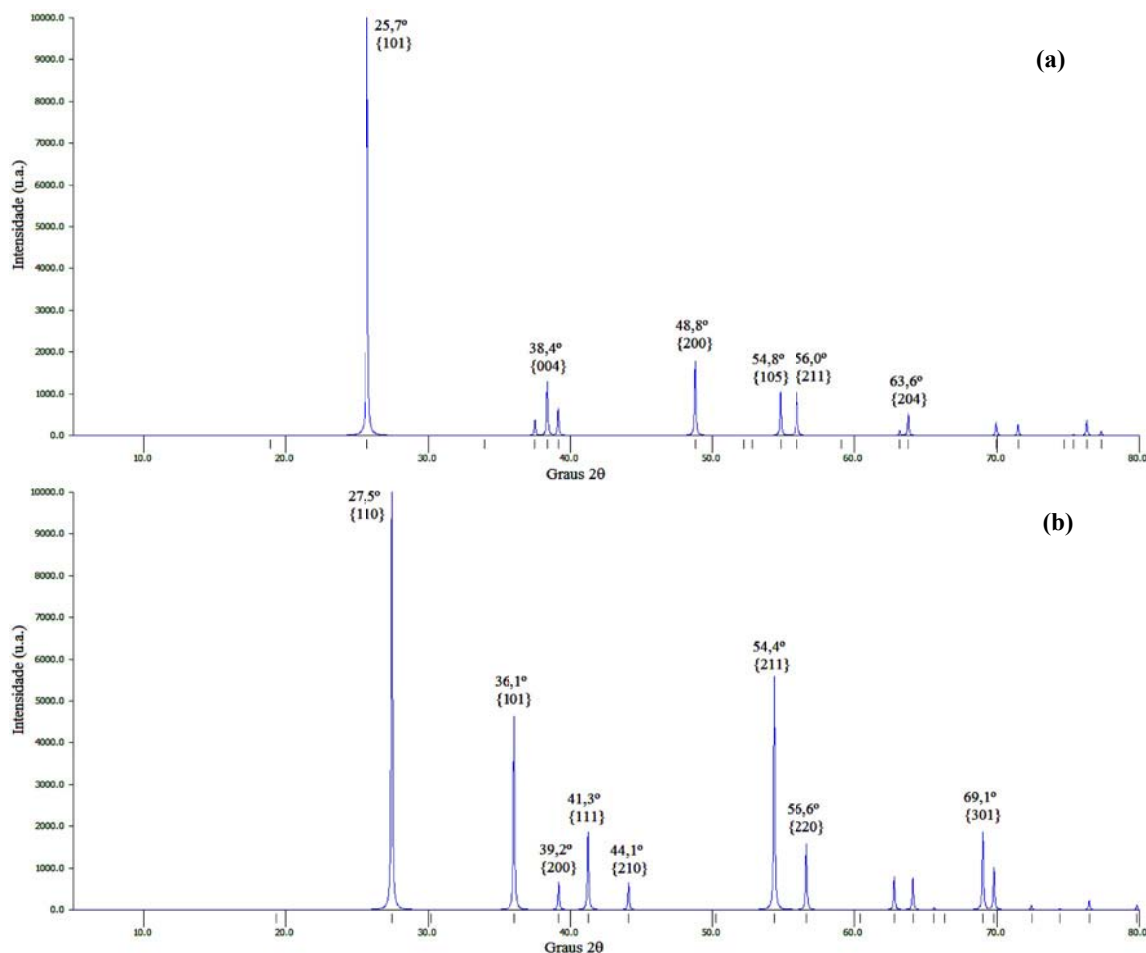
- Sistema cristalino: Tetragonal;
- Grupo espacial: $P4/mnm$;
- Parâmetros de rede $a = b = 4,594 \text{ \AA}$ e $c = 2,958 \text{ \AA}$;
- Volume de $62,43 \text{ \AA}^3$ e densidade $4,25 \text{ g/cm}^3$;
- Valores dos números de onda referentes às bandas de vibrações moleculares do Rutilo na região do Infravermelho (FTIR): Tabela 1.4;
- Famílias dos planos de reflexões (DRX): Figura 1.11b.

Tabela 1.4 – Regiões das bandas de absorção no infravermelho indicadas pelos números de onda e respectivas intensidades para o Anatásio (An) e Rutilo (Rt).

An	$\nu(\text{cm}^{-1})$	700	525-460	347	
	Intensidade	s	vs	m	
Rt	$\nu(\text{cm}^{-1})$	695	525	423-15	352
	Intensidade	s	s	s	s

Fonte: Adaptada de Gadsden (1975).

Figura 1.11 – Difratomogramas do (a) Anatásio e (b) Rutilo simulados com radiação de $\text{CuK}\alpha$ e indicação das principais famílias de planos de reflexão em 2θ .



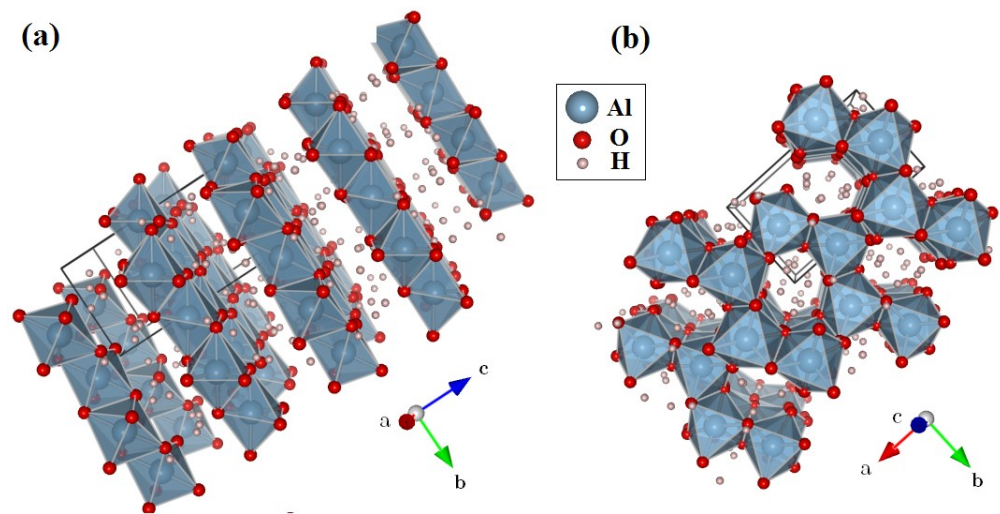
Fonte: O autor.

Nota: Difratomogramas gerados pelo programa Mercury 3.1 com dados da estrutura cristalina do Anatásio segundo Horn et al. (1972) e do Rutilo segundo Meagher e Lager (1979).

1.4.5 Gibbsita

É um hidróxido de Al $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ de estrutura cristalina mostrada na Figura 1.12. Os Al, devido a coordenação de ordem 6, ficam situados nos centros dos octaédricos e os vértices são ocupados por hidroxilas. Esse arranjo dá origem às folhas de Gibbsita (Figura 1.12a), isto é, um plano de Al entre dois planos de OH de empacotamento hexagonal (Figura 1.12b). Também, a carga do íon Al^{3+} , ocupa apenas 2/3 dos centros das folhas de octaedros que formam o retículo (HORN et al., 1972, BRINATTI, 2001).

Figura 1.12 – Representação da estrutura cristalina da Gibbsita com visão em perspectiva (a) do plano A ao longo de [100] e (b) plano C ao longo de [001], respectivamente: as células unitárias indicadas com arestas de traços cheios e grossos, os octaedros de Al com arestas de traços cheios, as esferas maiores são átomos de Al e as menores os átomos de O e H.



Fonte: O autor.
Nota: Representações geradas pelo programa computacional Vesta 2.1.5 com dados da estrutura cristalina da Gibbsita segundo Horn et al. (1972).

A Gibbsita de fórmula química $\text{Al}(\text{OH})_3$, é composta de 34,59 % de Al, 61,53 % de O e 3,88 % de H, tem como informações cristalográficas (DOWNS, 1993; MINERALOGY, 2014):

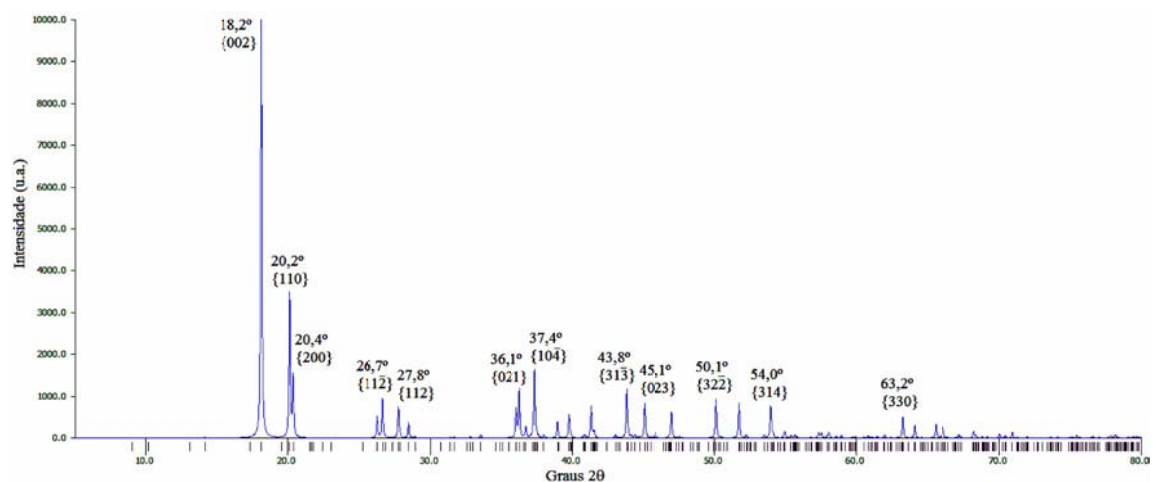
- Sistema cristalino: Monoclínico;
- Grupo espacial: $P 2_1/n$;
- Parâmetros de rede $a = 8,641 \text{ \AA}$, $b = 5,07 \text{ \AA}$ e $c = 9,719 \text{ \AA}$;
- Volume de cela unitária de $424,44 \text{ \AA}^3$ e densidade de $2,44 \text{ g/cm}^3$;
- Valores dos números de onda referentes às bandas de vibrações moleculares da Gibbsita na região do Infravermelho (FTIR): Tabela 1.5;
- Prováveis famílias de planos de reflexões (DRX): Figura 1.13.

Tabela 1.5 – Regiões das bandas de absorção no infravermelho indicadas pelos números de onda e respectivas intensidades para a Gibbsita.

$\nu(\text{cm}^{-1})$	3617	3445-28	3390-60	1030-18	800	749-40	670-60	562-40	515	370	285	255
Intensi- dade	s	vs	s	vs	s	s	s	vs	vs	s	m	m

Fonte: Adaptada de Gadsden (1975).

Figura 1.13 – Difratoograma da Gibbsita simulado com radiação de $\text{CuK}\alpha$ e indicação das principais famílias de planos de reflexão em 2θ .



Fonte: O autor.

Nota: Difratoograma gerado pelo programa Mercury 3.1 com dados da estrutura cristalina do Anatásio segundo Horn et al. (1972).

2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo serão descritas as técnicas utilizadas nesse trabalho para caracterizar solos coesos e frações granulométricas.

2.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A apresentação da FRX está fundamentada nos textos de Tertian e Claisse (1982), Williams (1987) e Cullity (1978).

O fenômeno físico da fluorescência consiste na emissão de um fóton, quando um elétron inicialmente excitado – por energia térmica, mecânica, eletromagnética, química ou biológica – retorna ao seu estado inicial com um intervalo de tempo muito curto (menor que 10^{-8} s) entre a excitação e a emissão do raio X característico. A fluorescência ocorre tanto em sistemas químicos simples como complexos, sejam sólidos, líquidos ou gasosos.

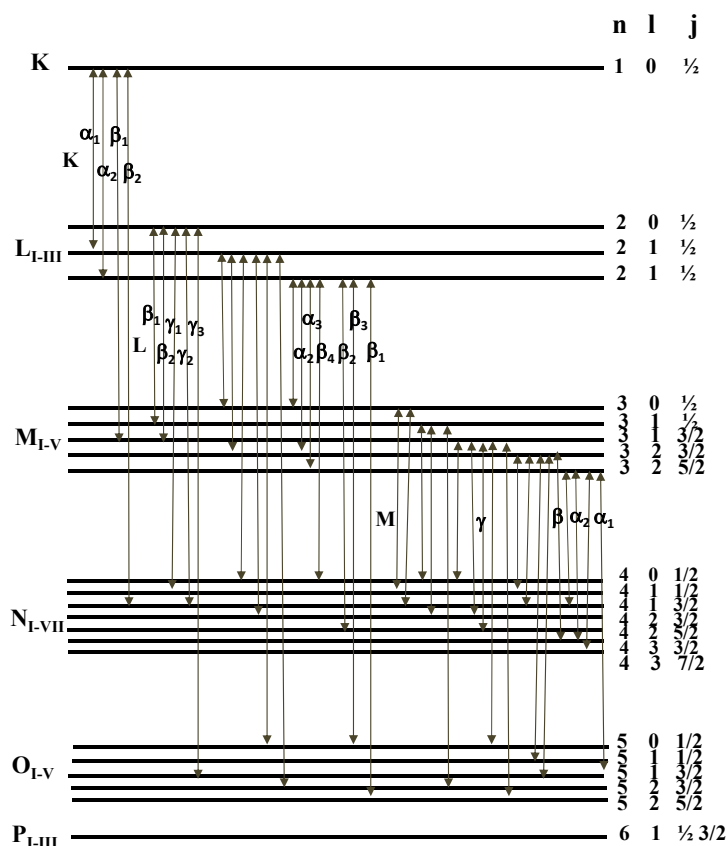
Quando um fóton de energia $h\nu$ (onde h é a constante de Plank e ν é a frequência) é absorvido por um átomo ou molécula, ocorre uma transição eletrônica do estado fundamental (S_0) para o primeiro estado excitado (S_1), ou outros estados. No caso de uma molécula, devido a colisões com as moléculas vizinhas ocorre a dissipação não radioativa de uma parte desta energia fazendo com que o elétron decaia em um subnível vibracional de menor energia do estado excitado S_1 . Quando um dos elétrons excitados retorna para o estado fundamental, S_0 há emissão de um fóton de energia $h\nu'$ (onde $\nu > \nu'$), sendo ν' a frequência do fóton emitido.

A FRX baseia-se em uma fonte de raios X, composta por um tubo a vácuo que acelera elétrons termiônicos emitidos por um filamento (cátodo), com uma voltagem na faixa de kV, em direção a um material alvo (ânodo). Quando os elétrons são desacelerados neste material ocorre a emissão de raios X. Este raio X produzido possui um espectro contínuo e o espectro discreto do material contido no ânodo.

O raio X é emitido sobre os átomos de uma amostra que tem seus elétrons excitados e quando estes retornam aos níveis de menor energia, emitem raios X com linhas espectrais características do material contido na amostra. Por fim é feita a detecção das intensidades dessas linhas espectrais, obtendo assim, um espectro de fluorescência. A Figura 2.1 mostra os níveis de energia das transições eletrônicas que podem ocorrer na fluorescência de raios X, que são características do (s) elemento (s) envolvido (s).

A FRX é uma das maiores aplicações nas ciências voltadas às técnicas que utilizam fontes de raios X, que é uma ferramenta analítica utilizada por muito tempo desde sua descoberta (GILFRICH, 1990). Normalmente é utilizada para determinar a concentração de diferentes elementos em uma amostra com vantagens de boa sensibilidade, por ser não destrutiva e possuir uma relação simples de interação da radiação com os átomos (PANTENBURG et al., 1992).

Figura 2.1 – Esquema para ilustrar as transições eletrônicas permitidas na FRX. As linhas espectrais mais intensas geralmente são K_{α} , K_{β} e L_{α} .



Fonte: Adaptada de Klug e Alexander (1954).

O raio X característico pode ser analisado de duas formas: por dispersão em energia (EDS), a qual o feixe é direcionado a um detector de estado sólido (diodo PIN, Si(Li), Ge(Li), Silicon Drift Detector SDD) que produz uma distribuição contínua de sinais de tensões proporcionais às energias dos fótons detectados; E por análise de comprimento de onda dispersivo (WDS), a qual cada comprimento de onda é separado e analisado por meio da difração do feixe de radiação em um cristal (rede de difração) que é rotacionado no interior de

um monocromador. Nesse trabalho as análises serão limitadas em equipamentos que utilizam FRX por EDS.

Na análise de FRX por EDS os espectros podem ser analisados no modo semiquantitativo, também conhecido como quali-quantitativo, revelando a porcentagem de elementos químicos que compõem as amostras de forma relativa, tendo como base a intensidade dos picos emitidos pelos elementos para cada energia característica do espectro. Também, as amostras podem ser caracterizadas no modo quantitativo, sendo que, as porcentagens dos elementos são pré-estabelecidas por amostras padrões certificadas em outros equipamentos e suas intensidades de energia são calibradas com base nessas amostras. Uma relação entre as análises de FRX semiquantitativas e quantitativas podem ser obtidas com a construção de uma curva de calibração.

Há técnicas de FRX por EDS em modo quantitativo que revelam o teor de cada elemento químico presente na amostra com base na calibração de amostras padrões semelhantes. Em técnicas que utilizam FRX semiquantitativa, a porcentagem dos elementos presentes é indicada e o restante da porcentagem é redistribuído entre os elementos que não podem ser detectados no equipamento como oxigênio, hidrogênio, carbono etc, completando o valor de 100 %.

2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X E MÉTODO DE RIETVELD

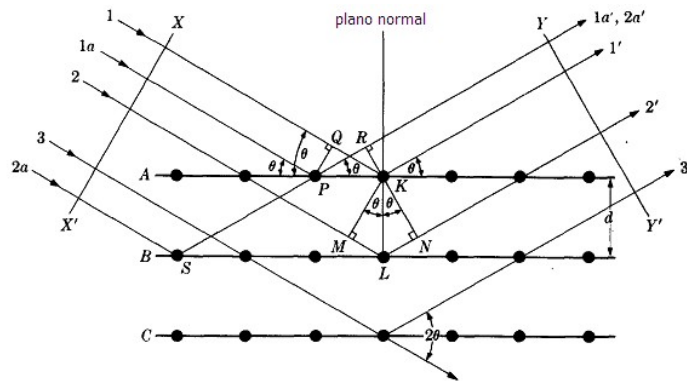
2.2.1 Difração de Raios X

A DRX é uma técnica não destrutiva e tem a função de analisar fisicamente e quimicamente um material cristalino. Essa técnica pode ser aplicada na análise das fases minerais presentes em amostras policristalinas a fim de obter a estrutura cristalina da cela unitária, textura, diâmetro de cristalito, tensões na rede cristalina, microdeformações e função de distribuição radial eletrônica. O fenômeno de Difração de Raios X (DRX) mostrado a seguir, tem como referências os textos de Tilley (2014), Will (2006); Pecharsky e Zavalij (2005), Hammond (1998) e Cullity (1978).

A DRX é um efeito resultante da interação entre raios X e elétrons dos átomos que compõem a estrutura de um cristal. Para que essa interação ocorra de maneira construtiva, o espaçamento entre as camadas de átomos, sobre o qual ele incide, deve ser da ordem de grandeza do comprimento de onda, λ , dos raios X e que os centros espalhadores estejam espacialmente distribuídos em um arranjo regular.

A Figura 2.2 mostra que quando raios X (1, 1a, 2, 3 e 2a) são incididos sobre um cristal, em um ângulo θ , alguns são espalhados pela camada de átomos da superfície (plano A) enquanto os demais passam para as próximas camadas (planos B e C). Somente ocorrerá interferência construtiva entre as reflexões dos planos sucessivos quando a diferença de percurso entre os raios incidentes e refletidos (1', 2a', 1', 2' e 3'), for um número inteiro de comprimento de onda, ou seja, $n\lambda = \overline{ML} + \overline{LN}$.

Figura 2.2 – Esquema de representação da Difração de raios X por um cristal.



Fonte: Adaptada de Cullity (1978).

Dependendo dos arranjos atômicos, as interferências entre os raios X espalhados são construtivas, quando a diferença entre dois raios difratados diferem por um número inteiro de λ , de acordo com a lei de Bragg expressa na Equação 2.1,

$$n\lambda = 2d_H \sin \theta_B, \quad (2.1)$$

onde d é a distância entre dois planos cristalográficos com índices de Miller no triplo $H = hkl$ em cada plano reticular e θ_B é o ângulo de Bragg (relacionado ao ângulo de difração $2\theta_B$).

Alguns aspectos de lei de Bragg, Equação 2.1, devem ser enfatizados. Embora a geometria apresentada na Figura 2.2 seja idêntica à reflexão, o processo físico envolvido é a difração e os ângulos de incidência e reflexão convencionalmente usados para descrever a reflexão da luz não são os mesmos usados na Equação 2.1. Além disso, não há limitações no ângulo de reflexão da luz em um espelho, porém os planos atômicos causam difração apenas quando irradiados em ângulo igual a $\sin^{-1}(n\lambda/2d_K)$.

Para que a eficiência do espalhamento atômico na DRX possa ser descrita, utiliza-se o fator de espalhamento atômico f que é definido como a razão entre a amplitude da onda

espalhada por um átomo, A_{atomo} , e a amplitude da onda espalhada por apenas um elétron, $A_{\text{elétron}}$, tal razão é indicada na Equação 2.2,

$$f = \frac{A_{\text{atomo}}}{A_{\text{elétron}}}. \quad (2.2)$$

Qualquer onda de raio X espalhada por um átomo em uma estrutura cristalina pode ser expressa como apresentado na Equação 2.3,

$$A e^{i\phi} = f e^{2\pi i(hu + kv + lw)}. \quad (2.3)$$

onde A é a amplitude da onda e ϕ é a defasagem entre as ondas difratadas.

Consequentemente, a onda resultante do espalhamento causado por todos os átomos da cela unitária é chamado de fator de estrutura F , o qual descreve a maneira em que cada átomo ($j = 1, 2, 3, \dots, n$) da cela está posicionado, em termos dos índices de Miller hkl , das coordenadas uvw de cada ponto no interior do retículo e como cada um afeta no feixe espalhado. Assim, pode ser expresso pela Equação 2.4,

$$F = f_1 e^{2\pi i(hu_1 + kv_1 + lw_1)} + f_2 e^{2\pi i(hu_2 + kv_2 + lw_2)} + f_3 e^{2\pi i(hu_3 + kv_3 + lw_3)} + \dots + f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (2.4)$$

generalizando, tem-se a Equação 2.5,

$$F = \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)}. \quad (2.5)$$

Onde n é o número total de átomos.

A intensidade dos raios X difratados por todos os átomos de cela unitária, de acordo com a lei de Bragg, é proporcional ao fator de estrutura $|F|^2$ e também pode ser definido como a razão das amplitudes, conforme apresentado na Equação 2.6,

$$|F| = \frac{\text{amplitude da onda espalhada por todos os átomos de uma célula unitária}}{\text{amplitude da onda espalhada por um elétron}}. \quad (2.6)$$

Outros fatores, além de interferirem na intensidade, influenciam também no alargamento dos feixes difratados, conferindo-lhes um perfil característico. No caso ideal a função do perfil de difração seria uma função deltiforme. Estes fatores, conhecidos como dimensão média de cristalito e microdeformação surgem de tamanhos finitos e imperfeições intrínsecas dos cristais, e dos raios X não serem totalmente paralelos e monocromáticos. Mesmo assim a Lei de Bragg é satisfeita, por mais que esses fatores façam com que os

ângulos de difração estejam ligeiramente deslocados numa extensão $\Delta\theta$, em relação ao ângulo de Bragg θ_B .

A dimensão média de cristalito pode ser obtida por meio da equação de Scherrer (KLUG; ALEXANDER, 1954; BALZAR; POPA, 2005), a qual relaciona o tamanho médio de cristalito, L , com a largura do perfil, $(B^2 - b^2)$ e expressa na Equação 2.7,

$$L = \frac{k\lambda}{\sqrt{(B^2 - b^2)} \cos \theta}, \quad (2.7)$$

onde k é uma constante que depende da geometria do cristalito, λ é o comprimento de onda dos raios X, B é a largura à meia altura (FWHM) do pico de difração na posição em 2θ e b é o alargamento do pico de difração dado pela função FWHM de uma amostra padrão e cujo qual indica o alargamento médio devido aos efeitos instrumentais do difratômetro. E ainda, considerando a largura integral, a microdeformação aparente do cristalito, ε , pode ser expressa pela Equação 2.8 (KLUG; ALEXANDER, 1954; BALZAR; POPA, 2005),

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{(B^2 - b^2)}{4 \tan \theta}. \quad (2.8)$$

A partir dessas equações é possível obter os valores médios de cristalitos e microdeformações dos minerais a partir da FWHM dos picos referentes às famílias de planos que compõem um difratograma.

A técnica de DRX é muito útil para se fazer uma análise qualitativa e quantitativa das composições minerais dos solos. No entanto, em um solo, é difícil realizar a identificação e análise quantitativa dos padrões de DRX, devido à sobreposição dos picos (BISH, 1994). Por isso, é necessário um método que realize um refinamento adequado dos resultados obtidos na DRX com o uso de algoritmos. Um modelo muito utilizado em amostras de solos é o baseado no Método de Rietveld (LEITE, 2012; BRINATTI et al., 2010; GONÇALVES, 2008; WEIDLER et al., 1998).

2.2.2 Método de Rietveld

Entre 1961 e 1964, Hugo M. Rietveld trabalhava com difração de raios X e de nêutrons por monocristais como estudante de doutorado da Universidade de Western (Austrália), em *High Flux Australian Reactor* (HIFAR) de Lucas Heights / New South Wales (NSW), para a determinação de estruturas cristalinas. Devido a sua experiência na utilização

de computadores para o refinamento de estruturas de monocristais, e tendo notado a facilidade destes em lidar com grande quantidade de dados numéricos, Rietveld desenvolveu um método de refinamento de estruturas cristalinas por meio de dados de difração de pó que se tornou um dos mais importantes métodos de refinamento de estrutura utilizados ultimamente (YOUNG, 2002).

De acordo com uma de suas principais publicações, Rietveld (1967) mostra que a primeira estrutura refinada era de alta simetria, apresentava picos de difração bem resolvidos, e as intensidades integradas puderam ser facilmente obtidas, da mesma forma que se fazia com dados de monocristais. Entretanto, vieram outros compostos mais complexos, com baixa simetria e superposições de picos tão acentuadas que tornou-se impossível distingui-los. Para contornar esse problema, foram usadas não apenas as intensidades de picos individuais, mas grupos de intensidades superpostas (RIETVELD, 1967). Mesmo com esta solução, toda informação extra, contida no perfil dos picos sobrepostos era perdida.

Houve então a necessidade de refinar parâmetros relacionados com a forma de pico simultaneamente com a estrutura cristalina, tendo como observações as intensidades individuais de cada passo (y_i , sendo i o i -ésimo passo). As intensidades de cada ponto medido foram corrigidas por uma função que removia os efeitos de radiação de fundo, ainda que, a largura total à meia altura dos picos era mantida fixa (RIETVELD, 1967).

Em amostras policristalinas, a perda de informação é inevitável devido a orientação aleatória dos cristalitos, resultando assim na sobreposição dos picos de difração no diagrama de pó. Em consequência disso, em um trabalho posterior de Rietveld (1967), a largura a meia altura dos picos passou a ser refinada e os picos com melhor resolução passaram a ter seu perfil ajustado durante os refinamentos. Rietveld usou uma função de Gauss para modelar o perfil dos picos para os dados de difração de nêutrons de baixa resolução e de DRX.

O avanço do MR deu-se por meio de outras incrementações: o uso de polinômios de ajustes para a radiação de fundo (WILES; YOUNG, 1981); determinação da porcentagem das fases cristalinas usando o volume de cela unitária e o fator de escala por meio da difração de nêutrons (HILL; HOWARD, 1987); ajustes de problemas de microabsorção (PITSCHKE; HERMANN; MATTERN, 1993); e modelo fenomenológico para ajuste da anisotropia causada pela microdeformação (STEPHENS, 1999).

Um dos programas computacionais que utiliza o refinamento pelo MR é o *General Structure Analysis System* (GSAS). Desenvolvido por Larson e Dreele (1994), e que pode ser acessado por meio do EXPGUI, desenvolvido por Toby (2001), que o torna uma interface de fácil manipulação.

O GSAS utiliza o MR a partir do cálculo dos mínimos quadrados, obtendo-se o melhor ajuste entre a intensidade observada y_i e intensidade calculada y_{ci} em um i -ésimo passo. Quanto melhor for o ajuste, maior é a redução do termo residual, S_y , expresso pela Equação 2.9,

$$S_y = \sum_{i=1}^N w_i (y_i - y_{ci})^2, \quad (2.9)$$

onde w_i é a função peso ($= y_i^{-1}$) e N é o número total de passos do padrão de difração.

A intensidade da difração de raios X calculada, para cada passo (i), satisfaz a lei de Bragg, dada pela Equação 2.10,

$$y_{ci} = s_R \sum_{p=1}^{n_p} S_p A_p \left[\sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) A_S P_K \right]_p + y_{bi}, \quad (2.10)$$

onde s_R é uma função que modela os efeitos de rugosidade da superfície; S_p o fator de escala; A_p o fator de absorção, L_K contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade, ϕ é a função de perfil de difração (que aproxima os efeitos das características instrumentais e da amostra), sendo que esta possui dependência com os ângulos θ_i e θ_K , onde, θ_i é o ângulo de espalhamento no passo i , θ_K é o ângulo de difração no plano reticular, A_S é a função de assimetria, P_K é a função de orientação preferencial, $|F_K|^2$ é o quadrado do fator estrutura e y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo. O subscrito p representa a fase cristalina, n_p o número total de fases que estão sendo refinadas ($1 \leq n_p \leq 9$.) e K o índice de Miller para um dado pico de difração (relacionado com o plano reticular que satisfaz a lei de Bragg ou o vetor de espalhamento), respectivamente (YOUNG, 2002).

O método dos mínimos quadrados leva a um conjunto de equações normais envolvendo a derivada de todas as intensidades calculadas y_{ci} em relação a cada parâmetro ajustável e são resolvidas por meio da inversão de uma matriz normal com elementos M_{jk} dada pela Equação 2.11,

$$M_{jk}^{-1} = M_{kj} = - \sum_i 2w_i \left[(y_i - y_{ci}) \frac{\partial^2 y_{ci}}{\partial x_j \partial x_k} - \left(\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_k} \right) \right], \quad (2.11)$$

Onde os parâmetros x_j e x_k são os parâmetros ajustáveis. No uso desse algoritmo, é comum essa prática para aproximar estes elementos matriciais por eliminação do primeiro termo, no qual possui $(y_i - y_{ci})$.

Todos os parâmetros ajustáveis, seus significados físicos e/ou matemáticos e a relação com o programa GSAS e EXPGUI serão mostrados a seguir.

Rugosidade da superfície

O termo s_R da Equação 2.10 é uma função de correção devido aos efeitos de rugosidade da superfície da amostra. No GSAS é também chamada de fator de absorção e refletividade A_h (TOBY, 2001). Esse fator não é refinado individualmente para cada fase, já que trata apenas de uma característica geral da amostra. Nesse trabalho foi adotada uma função ideal para uma geometria Bragg-Brentano (LARSON; DREELE, 1994), o qual utiliza dois coeficientes refináveis A_{B1} e A_{B2} , como segue na Equação 2.12, descrita por Pitschke, Hermann e Mattern (1993),

$$s_R = \frac{1 - A_{B1} \left(\frac{1}{\sin \theta} - \frac{A_{B2}}{\sin^2 \theta} \right)}{1 - A_{B1} + A_{B1} A_{B2}}. \quad (2.12)$$

Pitschke, Hermann e Mattern (1993) afirmam que a rugosidade pode reduzir fortemente a intensidade das reflexões de Bragg a espalhamentos de baixo ângulo e isto é causado pelo gradiente de densidade de empacotamento da amostra em função da profundidade. Amostras com alta absorção são mais susceptíveis a efeitos de rugosidade de superfície. Se esses efeitos não forem corrigidos, os fatores de deslocamento atômico das estruturas cristalinas poderão apresentar valores negativos, o que os torna fisicamente incorretos.

Fator de Escala

Há dois fatores de escala para dados de difração do pó: o fator de escala do histograma, S_h , aplicado em reflexões para todas as fases na amostra e o fator de escala de fase, S_p .

O fator de escala da fase é definido como uma constante de proporcionalidade entre y_i e y_{ci} , como é mostrado a seguir na Equação 2.13,

$$S_p = \frac{y_{ci}}{y_i}. \quad (2.13)$$

Essas escalas podem ser usadas para quantificar as fases por meio do cálculo do fator ponderado W_p (HILL; HOWARD, 1987), expresso na Equação 2.14,

$$W_p = \frac{S_p m_p}{\sum_{p=1}^{n_p} S_p m_p}, \quad (2.14)$$

onde m_p é a massa da cela unitária para fase p . No GSAS, essa fração ponderada para misturas multifásicas são calculadas automaticamente durante o refinamento dos mínimos quadrados (LARSON; DREELE, 1994). Consequentemente, os minerais com maiores porcentagens terão maior peso estatístico no cálculo.

Fator de Absorção e Assimetria de perfil

O fator de Absorção (A_p) é uma função que descreve o deslocamento angular dos picos em função de 2θ dentro do difratograma a partir da Equação 2.15,

$$A_p(2\theta) = 2\theta + \sum_{i=1}^N \frac{f_i A_s}{\text{tg}(2\theta)} + S_s \cos \theta + T_s \sin(2\theta), \quad (2.15)$$

onde A_s é a função de ajuste de assimetria de perfil, S_s é um termo de correção da posição da amostra no porta-amostra em relação a fonte de raios X – detector, e T_s é o termo de ajuste de transparência da amostra, relacionado com a absorção efetiva da amostra, μ_{ef} .

Como é esperado, a transparência da amostra é inversamente proporcional a absorção efetiva de determinada fase, μ_{ef} como é apresentado na Equação 2.16,

$$T_s = \frac{-9000}{\pi R \mu_{ef}}, \quad (2.16)$$

onde R é o raio do difratômetro (LARSON; DREELE, 1994). No GSAS, S_s e T_s são denotados por *trns* e *shft*, respectivamente, podendo ser refinados com os termos da função perfil, ϕ , para cada fase.

Fator de Lorentz, polarização e multiplicidade

Outro termo que contribui diretamente na intensidade dos picos de difração é o fator de Lorentz, que é um fator geométrico que surge do fato que os raios X não chegam até a amostra perfeitamente paralelos; sendo agrupado com o fator de polarização, que representa a intensidade da onda espalhada por um único elétron; e por fim, o tempo de multiplicidade, p' , que é a proporção relativa de planos, os quais são diferentes entre si, mas que possuem o mesmo espaçamento interplanar d e que contribuem à mesma reflexão de Bragg. A Equação 2.17 agrupa esses três fatores na forma (LARSON; DREELE, 1994),

$$L_K = \frac{1 + p' \cos^2(2\theta)}{\sin^2 \theta \cos \theta}. \quad (2.17)$$

Fator de Estrutura

O fator de estrutura, F_K , de cada fase cristalina p , já mostrada na Equação 2.5, é designada por uma função que descreve características da cela unitária de estruturas cristalinas como parâmetros de rede a , b , c , α , β e γ , e posições atômicas em coordenadas fracionais cartesianas x , y e z . Também são adicionados à equação os termos de correção de deslocamento atômico (isotrópico e anisotrópico) e fator de ocupação atômica. No GSAS, esses três últimos termos são denotados por X , U_{iso} ou u_{ij} , e F , respectivamente.

Assim, o módulo do fator de estrutura elevado ao quadrado, influencia diretamente na intensidade dos picos de difração na forma que:

$$I \sim |F_K|^2 = \left| \sum_{j=1}^n N_j f_j \exp \left[2\pi i (h u_j + k v_j + l w_j) \right] \right|^2 = \left| \sum_{j=1}^n N_j f_j \exp \left[2\pi i \left(h \frac{x_j}{a_j} + k \frac{y_j}{b_j} + l \frac{z_j}{c_j} \right) \right] \right|^2,$$

e conseqüentemente, obtém-se a Equação 2.18,

$$F_K = \sum_{j=1}^n N_j f_{0j} \exp \left[2\pi i \left(h \frac{x_j}{a_j} + k \frac{y_j}{b_j} + l \frac{z_j}{c_j} \right) \right] \exp[-M_j]. \quad (2.18)$$

onde N_j é o fator de ocupação atômica, f_{0j} é o fator de espalhamento atômico e M_j é o tensor de deslocamento atômico do j -ésimo átomo paralelo ao vetor de difração.

No caso isotrópico, o tensor de deslocamento atômico é expresso na Equação 2.19 por

$$M_j = 8\pi^2 U_{iso} \sin^2 \theta / \lambda^2. \quad (2.19)$$

Onde U_{iso} é um termo refinável, referente ao deslocamento atômico isotrópico (LARSON; DEELE, 1994), que pode assumir apenas valores positivos, já que esse termo refere-se a um desvio quadrático médio.

Há situações em que o deslocamento atômico não é o mesmo para todas as direções, assim, M_j é ajustado de acordo com o modelo anisotrópico que é expresso na Equação 2.20 por

$$M_j = 2\pi^2 \left[h^2 \bar{a}^{*2} u_{11} + k^2 \bar{b}^{*2} u_{22} + l^2 \bar{c}^{*2} u_{33} + 2hk(\bar{a}^* \cdot \bar{b}^*) u_{12} + 2hl(\bar{a}^* \cdot \bar{c}^*) u_{13} + 2kl(\bar{b}^* \cdot \bar{c}^*) u_{23} \right] \quad (2.20)$$

Onde $\bar{a}^*$, $\bar{b}^*$ e $\bar{c}^*$ são os vetores da rede recíproca e u_{ij} são os termos refináveis de deslocamento atômico anisotrópico. Dependendo da estrutura cristalina e das posições atômicas, alguns desses termos podem ser negativos ou iguais a zero (LARSON; DEELE, 1994).

Nos refinamentos das frações dos solos em GSAS, o deslocamento atômico da maioria dos minerais foi refinado a partir do modelo isotrópico, com exceção do Quartzo.

Função Perfil

Diferente de como foi ajustado inicialmente por Rietveld (1969), a função perfil, ϕ , não possui um comportamento puramente gaussiano. Os picos de difração de raios X são melhor ajustados por uma função de Voigt, ou seja, convolução de uma curva Gaussiana com uma curva Lorentziana. Porém, essa envolve uma quantidade exorbitante de cálculos, tornando inviável a sua implementação em um programa.

Por isso, foi necessário encontrar uma função que envolvesse poucos cálculos e que pudesse ajustar de maneira adequada a forma de um pico de difração de raios X, ou seja, a função Pseudo-Voigt (PV) (YOUNG, 2001), dada pela Equação 2.21,

$$\phi_{PV} = \eta L + (1 - \eta) G. \quad (2.21)$$

O termo L é a função Lorentziana é dado pela Equação 2.22,

$$L(\Gamma) = \frac{\sqrt{4}}{\pi \Gamma} \left[1 + 4 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{\Gamma^2} \right]^{-1} \quad (2.22)$$

e o termo G é a função Gaussiana é dado pela Equação 2.23,

$$G(\Gamma) = \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} \Gamma} \exp \left[- \frac{4 \ln 2 (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{\Gamma^2} \right]. \quad (2.23)$$

Onde Γ é a largura à meia altura (FWHM) da K -ésima reflexão de Bragg.

O GSAS utiliza a função PV modificada (PVM) expressa pela Equação 2.24,

$$\phi_{PVM} = \eta L + [1 - \eta] G, \quad (2.24)$$

a qual possui a FWHM (Γ) em função de duas componentes: Gaussiana, Γ_G , e Lorentziana, Γ_L (THOMPSON; COX; HASTINGS, 1987). O parâmetro η deixa de ser uma constante e passa a ter dependência com os termos Γ_L e $\Gamma(\Gamma_G, \Gamma_L)$ de até terceira ordem, tal dependência é indicada na Equação 2.25 por

$$\eta = 1,36603 \left(\frac{\Gamma_L}{\Gamma} \right) - 0,47719 \left(\frac{\Gamma_L}{\Gamma} \right)^2 + 0,11116 \left(\frac{\Gamma_L}{\Gamma} \right)^3. \quad (2.25)$$

Devido à dificuldade de interpretar qualquer parâmetro físico por meio de Γ , este pode ser aproximado em função das componentes Γ_G e Γ_L dado pela Equação 2.6,

$$\Gamma = (\Gamma_G^5 + 2,69269 \Gamma_G^4 \Gamma_L + 2,42843 \Gamma_G^3 \Gamma_L^2 + 4,47163 \Gamma_G^2 \Gamma_L^3 + 0,07842 \Gamma_G \Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{1/5}. \quad (2.26)$$

Para o modelo isotrópico, a componente Gaussiana, Γ_G , da FWHM é expressa na Equação 2.27 por

$$\Gamma_G = \sqrt{(8 \ln 2) \sigma^2} = \sqrt{(8 \ln 2) U \operatorname{tg}^2(\theta) + V \operatorname{tg}(\theta) + W + \frac{P}{\cos^2(\theta)}}, \quad (2.27)$$

onde σ^2 é a variância gaussiana; U , V , W são parâmetros refináveis (no GSAS, $U=GU$, $V=GV$, $W=GW$ e $P=GP$). Sendo que P é o coeficiente de Scherrer para o alargamento devido ao tamanho dos cristalitos (YOUNG, 2002; LARSON; DEELE, 1994).

Analogamente, no modelo isotrópico, o termo Γ_L é obtido a partir da Equação 2.28,

$$\Gamma_L = \frac{X + X_e \cos \phi}{\cos \theta} + (Y + Y_e \cos \phi) \operatorname{tg} \theta \quad (2.28)$$

onde X , X_e , Y e Y_e são coeficientes refináveis e descrevem contribuições para o alargamento devido ao tamanho de cristalito ($\propto 1/\cos \theta$) e microdeformações ($\propto \operatorname{tg} \theta$), respectivamente (YOUNG, 2002; LARSON; DEELE, 1994) e estão de acordo com as Equações 2.7 e 2.8. No GSAS, $X=LX$, $X_e=ptec$, $Y=LY$ e $Y_e=sfec$, sendo $Y=Y_e=0$, na função 4.

No Modelo Anisotrópico são adicionados às equações de Γ_L e Γ_G os termos que representam os efeitos de microdeformações (STEPHENS, 1999). Assim obtém-se a Equação 2.29,

$$\Gamma_L \rightarrow \Gamma_{Lm} = \frac{X + X_e \cos \phi}{\cos \theta} + (\gamma_s d^2 + Y_e \cos \phi) \operatorname{tg} \theta \quad (2.29)$$

e a Equação 2.30,

$$\Gamma_G \rightarrow \Gamma_{Gm} = \sqrt{(8 \ln 2) (U + \sigma_s^2 d^4) \operatorname{tg}^2(\theta) + V \operatorname{tg}(\theta) + W + \frac{P}{\cos^2(\theta)}}, \quad (2.30)$$

onde d é a distância interplanar, γ_s é o alargamento lorentziano e σ_s é o alargamento gaussiano devido a microdeformações que podem ser expressos, respectivamente, nas Equações 2.31 e 2.32,

$$\gamma_s = \eta \Gamma_s \quad (2.31)$$

e

$$\sigma_s = (1 - \eta) \Gamma_s. \quad (2.32)$$

Sendo η um parâmetro refinável de contribuições gaussiana e lorentziana. O termo de microdeformação surge do modelo fenomenológico proposto por Stephens (1999) que é dado pela Equação 2.33,

$$\Gamma_s = \sqrt{\sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L}, \quad (2.33)$$

onde $H + K + L = 4$.

No sistema triclinico, que é o caso mais geral, Γ_S é expresso no GSAS pela Equação 2.34,

$$\Gamma_S = \left[S_{400}h^4 + S_{040}k^4 + S_{004}l^4 + 3(S_{220}h^2k^2 + S_{202}h^2l^2 + S_{022}k^2l^2) + 2(S_{310}h^3k + S_{103}hl^3 + S_{031}k^3l + S_{130}hk^3 + S_{301}h^3l + S_{013}kl^3) + 4(S_{211}h^2kl + S_{121}hk^2l + S_{112}hkl^2) \right]^{1/2}. \quad (2.34)$$

Consequentemente, como a Caulinita (Ka) apresenta um sistema cristalino triclinico, 15 termos S_{HKL} poderão ser refinados no GSAS.

Para os demais sistemas cristalinos, há certas restrições nos termos de alargamento anisotrópico permitidos, sendo assim, certos valores S_{HKL} da Equação 2.34 se coincidem ou são iguais a zero, tornando essa equação mais simplificada. Para um cristal cúbico, por exemplo, as reflexões (kkl) , (khl) , (lhk) , $(\bar{h}kl)$ etc devem ter os mesmos parâmetros S_{HKL} , pois essas reflexões coincidem.

Desse modo, as demais fases adotadas no refinamento das frações de solos possuem os seguintes parâmetros anisotrópicos refináveis, correspondentes aos seguintes sistemas cristalinos (ANDRADE, 2003):

- Monoclínico de grupo pontual $2/m$, único eixo b e outros similares. (Haloisita e Gibsita), como mostra a Equação 2.35,

$$\Gamma_S = \left[S_{400}h^4 + S_{040}k^4 + S_{004}l^4 + 3S_{202}h^2l^2 + 3(S_{220}h^2k^2 + S_{022}k^2l^2) + 2(S_{301}h^3l + S_{103}hl^3) + 4S_{121}hk^2l \right]^{1/2}; \quad (2.35)$$

- Ortorrômico de grupo pontual mmm (Goethita), como mostra a Equação 2.35,

$$\Gamma_S = \left[S_{400}h^4 + S_{040}k^4 + S_{004}l^4 + 3(S_{220}h^2k^2 + S_{202}h^2l^2 + S_{022}k^2l^2) \right]^{1/2}; \quad (2.36)$$

- Tetragonal de grupo pontual $4/mmm$ (Anatásio e Rutilo), expresso pela Equação 2.37,

$$\Gamma_S = \left[S_{400}(h^4 + k^4) + S_{004}l^4 + 3S_{220}h^2k^2 + 3S_{202}(h^2l^2 + k^2l^2) \right]^{1/2}; \quad (2.37)$$

- Hexagonal de grupos pontuais $6/m$ e $6/mmm$ (Quartzo), dado pela Equação 2.38,

$$\Gamma_S = \left[S_{400}(h^4 + k^4 + 3h^2k^2 + 2h^3k + 2hk^3) + S_{004}l^4 + 3S_{202}(h^2l^2 + k^2l^2 + hkl^2) \right]^{1/2}. \quad (2.38)$$

Orientação preferencial

Praticamente todos os materiais policristalinos apresentam seus cristalitos com certo grau de orientação preferencial e isso é devido a forças exercidas durante o crescimento dos cristais e o processamento do material (ZOLOTOYABKO, 2009). Por isso, a medida da orientação preferencial (ou textura) é de grande importância para se obter informações relevantes sobre um determinado material e pode ser obtida por meio de métodos de Difração de Raios X (ZOLOTOYABKO, 2009).

Em alguns casos, certas amostras de solos têm tendência de seus cristalitos se orientarem em uma ou mais direções, em decorrência de seus respectivos hábitos. Caso contrário, esses cristalitos assumiriam uma distribuição aleatória, de acordo com o método do pó. Esse fator vem a ser um dos mais significantes, o qual afeta diretamente na intensidade de alguns planos de reflexão. No GSAS esse fator pode ser corrigido para cada fase mineral.

A primeira correção dos efeitos de orientação preferencial que foi implementada em programas que utilizavam o MR e consistia nos seguintes ajustes, mostrados na Equação 2.39,

$$P_K = \exp(-G_1 \alpha_K^2) \quad (2.39)$$

ou na Equação 2.40,

$$P_K = [G_2 + (1 - G_2) \exp(-G_1 \alpha_K^2)], \quad (2.40)$$

onde G_1 e G_2 são parâmetros refináveis e α_K^2 é o ângulo entre o eixo de orientação preferencial e o vetor normal aos planos no espaço recíproco, $\vec{d}_K^*$ (YOUNG, 2002).

O ajuste da função P_K , inicialmente desenvolvida por March (1932), foi aperfeiçoada por Dollase (1986). Essa correção é aplicável em cristalitos na forma de agulha ou de placas, tornando-se correta quando a amostra possui simetria cilíndrica ao longo do vetor de difração e perpendicular aos planos de difração. Esse ajuste é válido para difratômetros de raios X que utilizam geometria Bragg-Brentano e que a amostra rotaciona em torno do eixo apropriado, o qual assegura a simetria cilíndrica (LARSON; DREELE, 1994).

Dessa forma, a função de orientação preferencial conhecida como March-Dollase (YOUNG, 2002; ZOLOTOYABKO, 2009) é refinada no GSAS por meio da função expressa na Equação 2.41,

$$P_K = \frac{1}{M_p} \sum_K^{M_p} [R_0^2 \cos^2 \alpha_K + (1/R_0) \sin^2 \alpha_K]^{-3/2}, \quad (2.41)$$

onde M_p é o fator multiplicidade, R_0 é o termo refinável no GSAS em lugar de G_1 e G_2 , o qual consiste na compressão ou extensão do cristalito ao longo do eixo, devido à orientação preferencial (LARSON; DREELE, 1994). No caso de minerais que não possuem orientação preferencial, $R_0 = 1,0$.

Outro ajuste de orientação preferencial muito eficaz realizado nas fases minerais, implementado no GSAS por Dreele (1997), faz uso de harmônicos esféricos, o qual considera efeitos de textura sobre as intensidades de reflexão, e é expresso pela Equação 2.42,

$$P_K(h, y) = 1 + \sum_{l=2}^L \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l C_l^{mn} k_l^m(h) k_l^n(y), \quad (2.42)$$

onde os dois termos harmônicos, $k_l^m(h)$ e $k_l^n(y)$ assumem valores de acordo com o cristal e simetria da amostra, respectivamente.

Radiação de Fundo

A radiação de fundo foi ajustada por uma função de Fourier cossenoidal, levando em conta um termo constante, mostrado na Equação 2.43,

$$y_b = B_1 + \sum_{j=2}^N B_j \cos[P(j-1)]. \quad (2.43)$$

Onde P é dado em graus 2θ e é a posição do detector em um determinado passo e N é o número de termos ajustáveis. No GSAS pode-se ajustar até 36 termos.

Critérios de ajuste

Young (2002) afirma que durante o refinamento de Rietveld todos os parâmetros refináveis serão ajustados até que o resíduo, S_y , da Equação 2.9 possa ser minimizada de alguma forma. Mas nem sempre esses parâmetros são ajustados de forma correta e isso pode comprometer todo o refinamento.

Para que o refinamento esteja sendo realizado de forma correta e para que seja evitada a divergência de cada ciclo, é preciso que haja termos que indiquem se os valores das intensidades calculadas estão se aproximando de maneira progressiva do valor do padrão observado. Para que isso ocorra, existem diversos índices de refinamento, também conhecidos como índices de discordância, os quais podem ser monitorados a cada ciclo de cálculos e podem ser utilizados como critérios de ajuste.

Os índices que expressam a qualidade do ajuste dos dados experimentais relativos às intensidades das reflexões individuais extraídas do difratograma em relação aos calculados com os parâmetros do modelo são R_F e R_B , definidos como R do fator de estrutura e R de Bragg, respectivamente.

O R do fator de estrutura é expresso na Equação 2.44 por

$$R_F = \frac{\sum_K |\sqrt{I_K^{(obs)}} - \sqrt{I_K^{(calc)}}|}{\sum_K \sqrt{I_K^{(obs)}}}. \quad (2.44)$$

Onde I_K é a intensidade atribuída à K -ésima reflexão até o fim dos ciclos do refinamento.

E o R de Bragg é dado pela Equação 2.45,

$$R_B = \frac{\sum_K |I_K^{(obs)} - I_K^{(calc)}|}{\sum_K I_K^{(calc)}}. \quad (2.45)$$

O índice de perfil, R_p indica a discordância entre o perfil calculado e o perfil experimental dado pela Equação 2.46,

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^N |y_i - y_{ci}|}{\sum_{i=1}^N y_i}. \quad (2.46)$$

Outro índice, considerado mais significativo é o R_{wp} , o qual inclui um termo de ponderação no denominador que faz que com esse índice também seja uma função minimização da Equação 2.47,

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_{i=1}^N w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_{i=1}^N w_i (y_i)^2} \right]^{1/2}. \quad (2.47)$$

Também, esse é o índice que melhor indica o progresso do refinamento.

Outro critério é o indicador de melhor ajuste, S , dado pela Equação 2.48,

$$S = \frac{R_{wp}}{R_e}. \quad (2.48)$$

Esse termo não deve ser confundido com S_y e é expresso pela razão entre termos das estruturas cristalinas com diversos fatores, inclusive instrumentais. Por isso esse termo não pode ser usado como único critério de refinamento já que pode apresentar valores baixos (ou extremamente baixos) devido a uma boa precisão do equipamento, porém, estruturas cristalinas com baixa qualidade. No GSAS esse termo não é obtido diretamente e sim por meio da relação $S = \sqrt{\chi^2}$. Um bom refinamento apresenta um S entre 1 e 2 (HILL; FLACK, 1987).

O indicador R_e é conhecido como R esperado e pode ser expresso pela Equação 2.49,

$$R_e = \left[\frac{(N-P)}{\sum w_i y_{ci}^2} \right]^{1/2} \quad (2.49)$$

onde N é o número de observações e P o número de parâmetros ajustados.

2.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

Os íons de moléculas orgânicas e inorgânicas que compõem um solo possuem uma energia total que é a soma das energias translacional, rotacional, vibracional e eletrônica. Transições nessas energias ocorrem em diversas regiões do espectro eletromagnético, sendo que, na região do Infravermelho (IR) as transições ocorrem em níveis de energia rotacional e vibracional no estado fundamental (WHITE; ROTH, 1986; GADSDEN, 1975).

No espectro eletromagnético, a região do IR subdivide-se em IR próximo (0,78 a 2,5 μm), IR médio (2,5 a 50 μm) e IR distante (50 a 1000 μm). Porém, na maioria dos casos, essa radiação é expressa em termos de número de onda ($\bar{\nu}$) (unidades de cm^{-1}), o qual é subdividida em 12800 a 4000 cm^{-1} , 4000 a 200 cm^{-1} e 200 a 10 cm^{-1} , respectivamente. Usa-se o número de onda por ser diretamente proporcional a energia e a frequência de vibração molecular. Em termos de números de onda, o infravermelho vibracional se estende na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} (PAVIA et al., 1996), referente a faixa do IR médio.

Quando uma molécula absorve radiação no IR, ela sofre variação em seu *momentum* dipolar em função do tempo, como consequência vibracional ou rotacional, sendo excitada a estados superiores de energia quantizada, os quais obedecem às regras de seleção. A radiação nesse intervalo de energia a nível vibracional abrange frequências de estiramento e flexão molecular com ligações covalentes (PAVIA et al., 1996; WHITE; ROTH, 1986; GADSDEN, 1975).

O modo de vibração mais simples é aquele que ocorre em uma molécula diatômica (estiramento e compressão) em relação a um ponto médio de equilíbrio. Esse caso pode ser comparado a um oscilador harmônico com energia de oscilação proporcional a frequência de vibração de acordo com a Equação 2.50,

$$E_{osc} \propto h\nu_{osc} . \quad (2.50)$$

Esse método pode ser aplicado na identificação de compostos inorgânicos e minerais que possuem bandas de absorção bem definidas, como por exemplo, camadas de silicatos. Nem todas as vibrações são ativas no infravermelho, para que isso ocorra, a molécula precisa

sofrer uma variação no seu momento dipolar, como mencionado, o que não ocorre em uma molécula homonuclear como o O₂, Cl₂ etc (FABRIS et al., 2009).

A principal vantagem das técnicas que utilizam radiações no IR é que essas fazem a identificação de compostos que podem ser amorfos ou de baixa cristalinidade, e deste modo, não serem facilmente observados em DRX (WHITE; ROTH, 1986). Assim, as técnicas de IR têm o papel fundamental de auxiliar em outras técnicas.

Na área de Física dos Solos no Brasil, as técnicas de IR são muito úteis na análise de matéria orgânica (SILVA; CAMARGO; CERETTA, 2000), também são frequentemente utilizadas na identificação de minerais no solo por meio de vibrações dos íons inorgânicos na região do infravermelho médio (BRINATTI et al., 2010; FABRIS et al., 2009, WHITE; ROTH, 1986; GADSDEN, 1975). A Tabela 2.1 mostra os principais modos de vibração de íons inorgânicos e seus respectivos números de onda.

Tabela 2.1 – Números de onda característicos da frequência do infravermelho de íons inorgânicos encontrados em minerais.

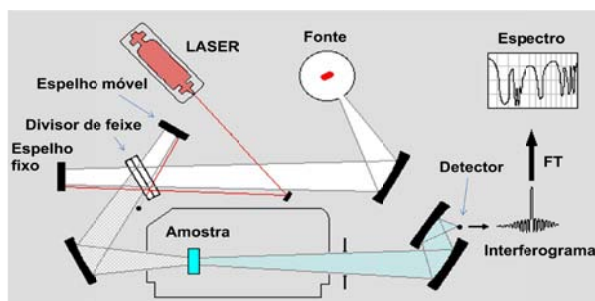
Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
Vibrações do O-H	
3700	Estiramento livre do O-H
3675-3540	Estiramento do O-H
3390-2500	Estiramento do O-H ligados
1700-1610	Flexão do H-O-H
Vibrações do O-H (diocetaedral)	
950-915	Al ₂ OH
~890	Fe ³⁺ AlOH
~840	MgAlOH
~800	MgFe ³⁺ OH
~800	Fe ²⁺ Fe ³⁺ OH
Vibrações do Si-O	
1100-970	Estiramento antissimétrico do Si-O-Si
800-600	Estiramento simétrico do Si-O-Si
540-400	Vibrações misturadas do Si-O
Vibrações do NH₄⁺	
3330-3030	Estiramento do NH
1485-1390	Deformação do NH
Vibrações do CO₃²⁻	
1490-1410	Estiramento assimétrico
1085-1050	Estiramento simétrico
875-860	Torção fora do plano
750-680	Torção no plano
Vibrações do SO₄²⁻	
1180-1100	Estiramento
680-580	Flexão
Vibrações PO₄³⁻	
1100-1000	Estiramento antissimétrico
500-635	Flexão

Fonte: Adaptada de White e Roth (1986).

A Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) vem a ser uma técnica de análise de rápida obtenção de espectro (FABRIS et al., 2009). Os dados são

coletados a partir de uma amostra que transmite (e absorve) todos os comprimentos de onda de luz IR, guiados através de um interferômetro, como mostrado na Figura 2.3.

Figura 2.3 – Montagem do espectrômetro por Transformada de Fourier: A fonte consiste em um filamento que quando é aquecido, emite radiação no infravermelho, esse feixe é dividido, direcionado, atravessando a uma amostra não opaca e enviado a um monocromador.



Fonte: Adaptada de Abrams (1998).

Quando o sinal é submetido a um cálculo por transformada de Fourier o espectro obtido é muito mais preciso comparado ao da espectroscopia IR convencional (dispersiva), devido a rapidez, eficiência na detecção de sinais fracos e a maior precisão do espectro, que é calibrado internamente por um LASER.

2.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

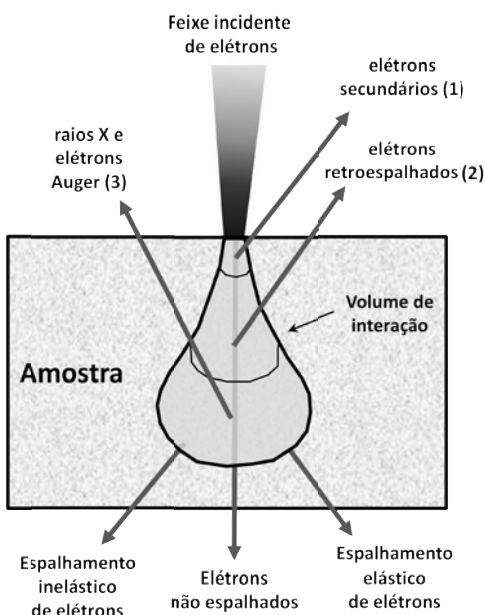
Análises microestruturais por microscópio óptico possui muitas limitações, dentre elas, é que seu aumento máximo fica restrito em torno de 2000 vezes, impossibilitando assim obter maiores detalhes estruturais da superfície de uma amostra.

Com o desenvolvimento do microscópio eletrônico de varredura, tornou-se possível obter imagens de contornos e superfícies de partículas e materiais na ordem de micro a nanômetros. Isso possibilita análises detalhadas de microestruturas das amostras de solos e suas frações, a fim de obter características físicas e cristalográficas dessas amostras (microdeformações, tamanho de partículas, grau de empilhamento e teor de elementos químicos em uma dada localização), com aumentos da ordem de 10.000 vezes (CORRÊA et al., 2008a; MELO et al., 2002b)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV, ou SEM - *Scanning Electron Microscope*), baseia-se no método de análise da superfície da amostra por uma ponta, conhecida como canhão de elétrons, com espessura de alguns átomos a qual emite um feixe

de elétrons com alta energia. Quando esse feixe, na ordem de 30 keV, incide sobre a superfície da amostra gera uma série de radiações, como mostra a Figura 2.4.

Figura 2.4 – Principais interações do feixe incidente de elétrons com uma amostra ao longo de um volume de interação e feixe de elétrons transmitidos.



Fonte: O autor.

O esquema mostrado na Figura 2.4 indica a interação do feixe incidente de elétrons com a amostra, gerando elétrons secundários (1), retroespalhados (2) e fonte de raios X (3), podendo interagir com a amostra em profundidades de 1 μm a 6 μm , esta região é conhecida por volume de interação, o qual gera os sinais que são detectados e utilizados para a formação da imagem e para microanálise, tornando-se possível obter informações como topografia de superfície, composição química, características cristalográficas das amostras.

Elétrons secundários com energias de alguns keV são gerados como resultados do choque do feixe de elétrons sobre a superfície e os elétrons mais próximos desta superfície são ejetados da amostra e coletados por um detector. O sinal formado por estes elétrons é analisado em fase com o feixe de varredura, para formar a imagem da topografia da superfície. Esses elétrons, classificados como de baixa energia ($< 50 \text{ eV}$), são geralmente ligados de maneira fraca aos átomos da amostra e ejetados a partir da colisão dos elétrons incidentes. Como possuem baixa energia, eles somente podem se originar do ponto de impacto do elétron incidente. Assim, um elétron secundário marca a posição do feixe,

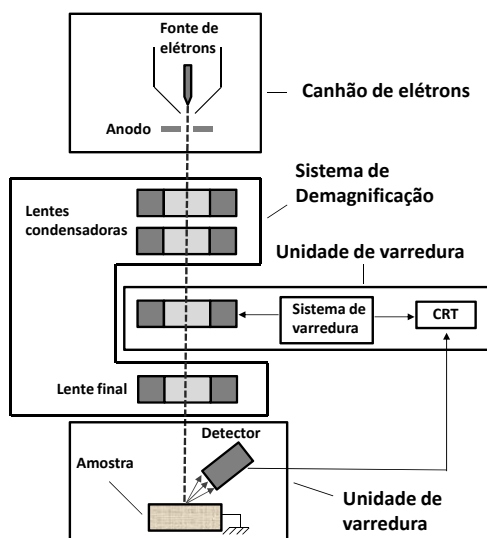
fornecendo informações topográficas precisas, de boa resolução e são utilizados para formação da imagem da superfície das amostras.

Elétrons retroespalhados são de alta energia (> 50 eV), e fornecem informações de topografia e composição do material analisado. Quando um feixe de elétrons incidente colide com a amostra, esses interagem com os núcleos dos átomos e são espalhados com angulações próximas ao ângulo reto.

Elétrons do tipo Auger são de baixa energia que carregam informações sobre a natureza química da amostra. Esse tipo de elétron é formado após a produção de um elétron secundário. As energias produzidas durante a formação dos elétrons secundários e liberadas juntamente com o elétron Auger, normalmente são sinais de raios X. Os raios X emitidos pelo átomo têm energia característica dependendo do elemento do qual foi originado. Esses raios X podem ser detectados por técnicas de FRX por EDS.

Para que essas interações com a superfície da amostra (Figura 2.4) possam ocorrer, o MEV deve apresentar uma montagem, mostrada na Figura 2.5, que consiste basicamente em um canhão de elétrons composto por uma ponta eletrostática ou filamento; um sistema de lentes eletromagnéticas que reduzem a espessura do feixe (sistema de demagnificação); unidade de varredura, câmara de amostra, sistema de detectores e sistema de visualização da imagem (MALISKA, 2013).

Figura 2.5 – Montagem do microscópio eletrônico de varredura (MEV) que é composto basicamente de um canhão de elétrons, sistema de lentes magnéticas e unidades de varredura.



Fonte: Adaptada de Maliska (2013).

O canhão de elétrons é o conjunto de componentes cuja finalidade é a produção dos elétrons e a sua aceleração para o interior da coluna do microscópio. O feixe de elétrons deve

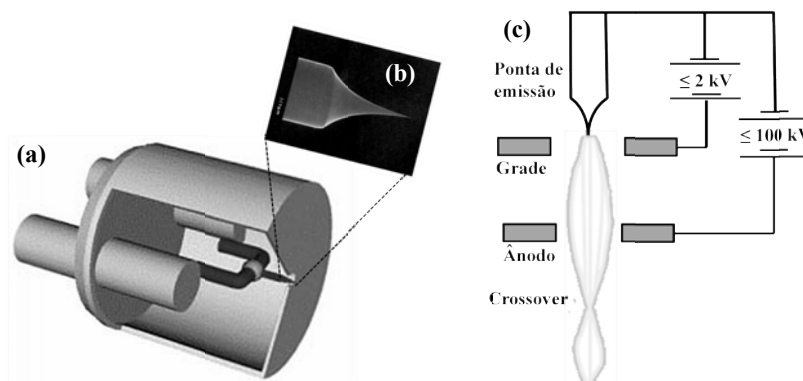
possuir uma alta estabilidade e uma intensidade suficiente para que quando atingir a amostra produza um ótimo sinal. Para que isso seja possível, o diâmetro do feixe precisa ser reduzido pelas lentes eletromagnéticas a um diâmetro na ordem de 10 nm .

Os tipos mais comuns de fontes de elétrons são de Tungstênio (W), Hexaboreto de Lantâneo (LaB₆) e canhão de elétrons por efeito de Campo (FEG) (SEM, 2011). As fontes de W e LaB₆ são termiônicas, enquanto o FEG consiste em uma fonte de elétrons não termiônica, gerada por um campo elétrico muito intenso.

As fontes termiônicas consistem em um filamento que é aquecido à 2427 °C, gerando emissão espontânea de elétrons, os quais são acelerados a uma diferença de potencial de 200 V a 30 kV em vácuo razoável ($\sim 10^{-3}$ Pa) ou alto ($\sim 10^{-5}$ Pa) para os filamentos de W e LaB₆, respectivamente (MALISKA, 2013).

O FEG consiste em uma ponta de Tungstênio (W), com tamanho inferior a 5 nm (ver Figura 2.6), que emite elétrons na forma não termiônica. Essa emissão de elétrons é feita por tunelamento devido a aplicação de um campo elétrico na ordem de 10^9 V/m (SEM, 2011).

Figura 2.6 – Ilustração do FEG, destacando-se (a) o canhão de elétrons (b) a imagem da ponta emissora de elétrons e seu respectivo (c) circuito (em modo simplificado).



Fonte: Adaptada de Maliska (2013).

As principais características do FEG, trazendo vantagens em relação aos MEV's, que possuem canhões termiônicos, é que este trabalha com baixas temperaturas, sendo assim, o tempo de vida útil do MEV-FEG é superior a 10.000 horas, enquanto as fontes termiônicas variam de 40 a 100 horas para o MEV de W e de 200 a 1.000 horas para o MEV de LaB₆ (MALISKA, 2013). Também, as imagens adquiridas nos sistemas MEV-FEG possuem melhores resoluções e mais brilho (10^8 A/cm².sr) (SEM, 2011), fornecendo imagens mais

detalhadas com aumentos superiores às demais fontes. No entanto, para atingir esse patamar, o FEG deve operar com vácuo muito alto.

Para trabalhar de modo eficiente em nanoescalas, é necessário que a superfície de análise seja a mais plana e mais livre possível de imperfeições e que o feixe incidente termine num simples átomo, o que nem sempre é possível, por isso, o princípio de preparação de amostras representa uma etapa crítica para o sucesso da técnica de MEV.

Análises químicas qualitativas podem ser obtidas em amostras de solo na forma de pó, depositadas em substratos que são colados em suportes cilíndricos de Al ou em pequenas placas de cerâmica. Essa amostra é posteriormente recoberta com filmes de carbono (grafite), ouro e/ou outro elemento metálico para que haja condução de elétrons através da superfície, compensando assim a má condutividade elétrica dessas amostras. As amostras de solo podem também estar na forma de torrões ou agregados, contanto que esses não percam a integridade quando colocados em vácuo ou durante a impregnação de filme.

No Brasil, ainda são relativamente pouco exploradas as potenciais aplicações de técnicas de MEV e MEV-FEG em estudos químicos e mineralógicos em solos (FABRIS et al., 2009), por isso, há uma grande vantagem da aplicação dessa técnica em horizontes coesos de solos dos Tabuleiros Costeiros.

2.5 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

As técnicas de microscopia de varredura por sonda (MVS) têm colaborado para o estudo de amostras, principalmente na área de ciência dos materiais, a qual torna possível obter imagens topográficas tridimensionais em diversos meios (líquidos, gel, ar etc) (DURÁN et al., 2006). Dependendo da qualidade do equipamento, a resolução das imagens pode variar de escalas micrométricas a atômicas. Há uma variedade de técnicas de MVS, as quais têm promovido um grande impacto na ciência dos materiais devido à possibilidade de obtenção de imagens topográficas tridimensionais de amostras que podem estar ambientadas no ar ou em meio líquido, com resoluções que podem variar desde a escala micrométrica até a escala atômica.

O tipo de sensor empregado define o tipo de MVS: quando a interação medida é a força entre átomos de extremidade de uma agulha e átomos da amostra, a técnica é denominada microscopia de força atômica (AFM, *Atomic Force Microscopy*) (DURÁN et al., 2006).

A AFM foi desenvolvida por Binning, Quate e Gerber (1986), com o objetivo de observar os novos fenômenos que estão abaixo da ordem de grandeza microscópica. De acordo com Comello (1993), as técnicas que envolvem a AFM podem ter as seguintes aplicações: Estudo de qualquer superfície de isolantes, semicondutores e condutores; Investigação de superfícies no ar, líquidos e UHV; Imagem de amostras que contém moléculas surfactantes absorvidas em um substrato; Medida de forças entre as partículas em líquidos; Estudo dos processos eletroquímicos em tempo real com resolução atômica; Medidas em semicondutores, incluindo caracterização de pastilhas de Si, mapeamento de perfis de dopantes, de aspereza em superfícies, nanolitografia etc.; E imagens da estrutura de materiais magnéticos.

A AFM produz imagens topográficas de uma amostra devido à interação das forças atômicas entre a ponta de uma sonda e os átomos da amostra, por meio de uma varredura de sua superfície (YALAMANCHILI et al., 1998).

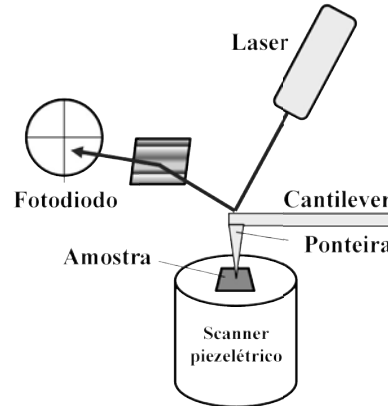
Uma sonda de AFM, constituída por uma ponteira e um cantilever, possui alguns micrometros de comprimento e menos que 100 Å de diâmetro, sendo que essa é sempre o componente básico do AFM; Para alcançar resolução atômica, a ponta tem que terminar em um conjunto de átomos (YALAMANCHILI et al., 1998).

A Figura 2.7 mostra um diagrama esquemático da AFM. A força entre a ponta e a superfície da amostra faz com que o cantilever se aproxime ou se afaste e essa deflexão é proporcional à força de interação. Na parte superior da haste há um espelho que reflete a luz de um feixe de laser. Após a reflexão, o feixe de laser passa por uma lente e incide sobre um fotodetector (fotodiodo) de quatro quadrantes, que mede as variações de posição e de intensidade da luz produzidas pelas deflexões do cantilever. À medida que a ponta varre a amostra ou a amostra é deslocada sob a ponta, os diferentes tipos de topografias encontrados sobre a superfície fazem com que a interação mude. As variações das interações são os fatores que provocam diferentes deflexões. Essas diferenças, captadas no detector, são armazenadas e processadas por um computador, que as transformam em imagens topográficas da superfície bi e tridimensionais.

O microscópio de força atômica pode ser operado de diversos modos. Entretanto, seu princípio fundamental é a medida das deflexões de um suporte em cuja extremidade livre está montada a sonda. Estas deflexões são causadas pelas forças que agem entre a sonda e a amostra. Os modos de fazer as imagens, também chamados modos de varredura ou de operação, referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a sonda (ponteira) e a

amostra, no momento da varredura, e às formas de movimentar a ponteira sobre a superfície a ser estudada (DUARTE, 2010).

Figura 2.7 – Diagrama esquemático da AFM.



Fonte: Adaptada de Ferreira e Yamanaka (2006).

Estes modos de fazer imagens podem ser classificados em: modo contato, modo não contato e modo contato intermitente dependendo das forças líquidas entre a ponteira e a amostra.

No modo contato a força, F' , de curto alcance, exercida pela ponteira no AFM depende do produto entre a deflexão do cantilever Z e a sua constante de mola K dada pela Equação 2.51,

$$F' = K \cdot Z. \quad (2.51)$$

A constante K (dada por N/m) é determinada pelas propriedades geométricas e pelo módulo de elasticidade do material. Assim, essa constante é expressa na Equação 2.52 por

$$K = \left(\frac{Y}{4} \right) \frac{wt^3}{l^3}, \quad (2.52)$$

onde Y é o módulo de Young ($\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$), l , w e t são o comprimento, largura e espessura da haste, respectivamente (DURÁN et al., 2006; GIESSIBL, 2003). Dessa forma, utilizando a lei de Hooke (Equação 2.50), para uma força da ordem de 10^{-10} a deflexão da haste será da ordem de 1 Å.

No modo não contato, há interação de forças de longo alcance como a de van der Waals, eletrostática e de dipolo magnético (DUARTE, 2010; GIESSIBL, 2003). A força de interação entre a ponteira e superfície da amostra causa mudanças nos valor da frequência de ressonância de deflexão do cantilever. O uso da propriedade da resposta em frequência do cantilever causa uma melhora na relação sinal / ruído (DURÁN et al., 2006).

A presença de uma gradiente de força entre a ponteira e a amostra, F_{ts} , resultará na mudança da constante da mola K para uma constante de mola efetiva K_{ef} , a qual mantém os átomos da amostra juntos, expressa na Equação 2.53, da forma que,

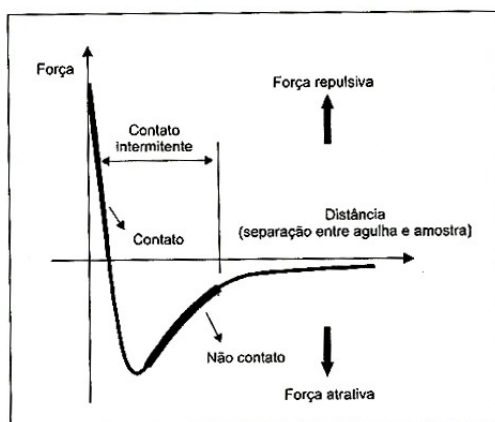
$$K_{ef} = K - F_{ts} = K - \frac{\partial V_{ts}}{\partial Z} \quad (2.53)$$

onde, nesse caso, K é a constante de mola do cantilever na ausência da interação de força entre a superfície e a ponteira e V_{ts} é o potencial entre a ponteira e amostra (DURÁN et al., 2006; GIESSIBL, 2003). Há diversos modelos matemáticos para calcular esse potencial (Morse, Lennard-Jones, Stillinger-Webber, van der Waals e eletrostático) e isso dependerá da intensidade de F_{ts} (GIESSIBL, 2003).

No modo contato intermitente é similar ao modo não contato porque o cantilever vibra por intermédio de um sistema piezelétrico, em um curto intervalo de tempo, e a ponteira entra em contato com amostra (50.000 a 500.000 vezes por segundo). Essa técnica vem sendo muito bem aplicada em amostras macias, pois elimina a influência de forças do modo contato que danificam a amostra e é mais efetiva que a de modo não contato porque pode analisar grandes áreas e obter melhores topografias de uma amostra (DURÁN et al., 2006).

A Figura 2.8 mostra uma curva de intensidades das forças para cada modo mostrado acima em função da separação entre a ponteira e amostra.

Figura 2.8 – Curva de força pela distância de separação entre a ponteira (ou agulha) e uma amostra.



Fonte: Durán et al. (2006).

Quando a ponteira começa a se aproximar da superfície da amostra as forças de atração se tornam cada vez mais intensas. Quando a ponteira se aproxima muito da amostra essas forças atrativas começam a enfraquecer até se tornarem nulas, na ordem de alguns angstroms. Se essa aproximação prosseguir, reduzindo ainda mais a distância, os orbitais

eletrônicos da ponteira começam a se repelirem com os orbitais eletrônicos da amostra e essa força se torna positiva e repulsiva.

As principais vantagens do AFM são: i) maior resolução, imagem em 3 dimensões, não existir necessidade de recobrimento condutivo, ii) não exigir métodos específicos de preparação da amostra, permitir a quantificação direta da rugosidade da amostra, iii) permitir a medida de espessura de filmes ultrafinos sobre substratos, iv) análise por fractal, v) poder diferenciar fases com diferentes viscoelasticidades, vi) permitir a medida de propriedades mecânicas dos materiais analisando em escala nanométrica, vii) análise de amostras imersas em meio líquido, aliados ao menor custo (DURÁN et al., 2006).

2.6 ANÁLISES TÉRMICAS

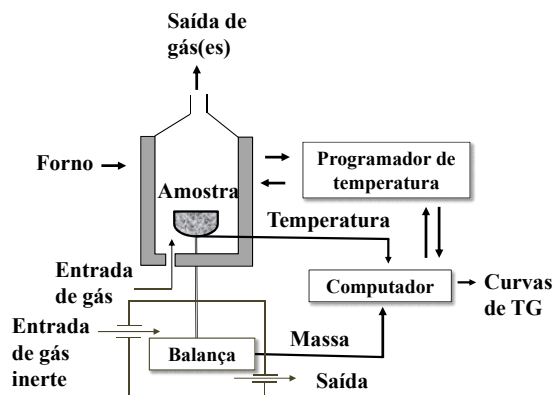
A análise térmica é um termo que abrange um conjunto de análises que determinam algum parâmetro físico como energia, peso, dimensão como funções dinâmicas que variam com a temperatura. Assim, a temperatura da amostra analisada é controlada em intervalos de tempo pré-estabelecidos com determinadas taxas de aquecimento ou resfriamento.

As técnicas de AT variam de acordo com a propriedade física que se deseja obter em uma amostra. As mais comuns são: a TGA (análise termogravimétrica), a qual mede a variação de massa da amostra quando aquecida; e a DSC (calorimetria exploratória diferencial), a qual mede a variação de energia térmica da amostra (BROWN, 2001). Ambas resultam também em uma análise térmica diferencial (DTA) a qual fornece informações relevantes das reações químicas que ocorrem durante o aquecimento das amostras.

Na TGA, a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto é submetida a um processo de aquecimento dinâmico controlado por um software ou quando essa amostra é mantida com uma temperatura fixa, variando-se o tempo. A Figura 2.9 ilustra um equipamento de TGA composto por um controlador de temperatura (por alta tensão), um forno, uma balança analítica (com precisão de aproximadamente 0,1 mg) e um computador. As curvas de TGA e DTA são obtidas por um programa de aquisição de dados o qual também gerencia o controle de temperatura (FABRIS et al., 2009).

Os materiais mais comuns a serem analisados consistem em sólidos na forma de pós, com massas de alguns miligramas e velocidades de varredura de décimos de grau até dezenas de graus, sendo um valor típico de 10°C / min. A temperatura máxima a ser atingida durante o experimento depende do material a ser analisado, normalmente até à temperatura de 900 a 1000°C para argilominerais e solos.

Figura 2.9 – Representação esquemática de um equipamento de TGA.



Fonte: Adaptada de FABRIS et al. (2009).

Muitos constituintes de solos sofrerão diversas reações térmicas após processos de aquecimento. Algumas reações, como a evaporação da água adsorvida, ocorre a baixas temperaturas, enquanto que outras reações, como a oxidação de compostos orgânicos e íons metálicos em um estado reduzido, ocorrem a temperaturas intermediárias. Muitas das reações podem ocorrer a altas temperaturas, como perda de OH na forma de água na rede cristalina. As reações podem ser exotérmicas ou endotérmicas, ocasionando mudanças de fase ou alterações na estrutura cristalina (TAN; HAJEK; BARSHAD, 1986). A água é retirada de uma argila por aquecimento e está presente em duas formas distintas: íons OH^- , que compõem a rede cristalina dos minerais contidos nos solos, e moléculas de H_2O (água de hidratação e água de adsorção) (TAN et al., 1986). Ambas são removidas por processos de desidroxilação e desidratação, respectivamente.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 AMOSTRAS E PROCESSO DE PREPARAÇÃO

Foram coletadas cinco amostras de horizontes de solos classificados como sendo de caráter coeso, da região sudeste e nordeste do Brasil como mostra a Tabela 3.1. As amostras são numeradas, iniciando na Terra Fina Seca ao Ar (TFSA) e em sequência as frações granulométricas por ordem de tamanho das partículas. São especificados os locais de coleta e suas respectivas coordenadas.

Tabela 3.1 – Amostras de solo e suas respectivas frações

Solo	Classificação	Local de coleta	Localização	Horizonte do perfil	Densidade (g/cm ³)	Total / Fração	Porcentagem média (%)	Classificação textural
1	Argissolo Amarelo	Coruripe / Alagoas / Brasil	10° 07' 33" S 36° 10' 33" W	Bt1	2,58 (4)	TFSA1	99,9 (6)	Franco-argiloso-arenosa
						AG1	62 (1)	
						AF1	2,4 (1)	
						SLT1	2,2 (6)	
						ARG1	33,7 (3)	
2	Latossolo Amarelo	Cruz das Almas / Bahia / Brasil	12° 40' 12" S 39° 06' 07" W	AB1	2,58 (4)	TFSA2	100,0 (3)	Franco-argilo-arenosa
						AG2	64,2 (3)	
						AF2	2,9 (4)	
						SLT2	0,9 (1)	
						ARG2	32,1 (3)	
3	Argissolo Amarelo	Porto Seguro / Bahia / Brasil	16° 27' 00" S 39° 03' 54" W	Bt1	2,60 (3)	TFSA3	100,2 (3)	Argilo-arenosa
						AG3	52,3 (5)	
						AF3	2,4 (2)	
						SLT3	1,7 (2)	
						ARG3	43,9 (3)	
4	Argissolo Amarelo	Aracruz / Espírito Santo / Brasil	19° 49' 12" S 40° 16' 22" W	Bt1	2,60 (3)	TFSA4	100,5 (1)	Franco-argilo-arenosa
						AG4	52,9 (3)	
						AF4	2,2 (1)	
						SLT4	1,6 (1)	
						ARG4	43,9 (1)	
5	Argissolo Acinzentado	Pacajus / Ceará / Brasil	04° 10' 22" S 38° 27' 39" W	Bt1	2,60 (2)	TFSA5	100,0 (4)	Franco-argilo-arenosa
						AG5	67,2 (8)	
						AF5	3,8 (1)	
						SLT5	0,6 (2)	
						ARG5	28,4 (3)	

Fonte: O autor.

Nota: As coletas e classificações das amostras de solos foram relatados nos trabalhos de Giarola et al. (2009), Lima Neto et al. (2009), Corrêa et al. (2008a, 2008b), Lima et al. (2004), Melo et al. (2002a, 2002b) e Giarola et al. (2001).

As amostras foram maceradas em almofariz com pistilo de ágata e secas em estufa a temperatura em torno de 45 °C. Parte destas amostras foram submetidas a determinação de densidade de partículas e o restante passaram pelo processo de fracionamento físico para se obter as frações argila, silte e areia fina e areia grossa (Tabela 3.1).

Os valores de densidade de partícula d_p para cada amostra de solo foram obtidos por meio do método do Picnômetro, conforme a Equação 3.1,

$$d_p = \frac{m_p}{\left(\frac{m_L}{d_L}\right) - \frac{(m_{pic+p+L} - m_{pic+p})}{d_L}}, \quad (3.1)$$

onde m_p a massa das partículas de solo contidas no picnômetro, m_L é a massa do líquido que preenche totalmente o picnômetro, d_L é a densidade do líquido, $m_{pic+p+L}$ é a massa do picnômetro contendo o líquido e o solo e m_{pic+p} é a massa do picnômetro contendo o solo. As massas de calibração do picnômetro, vazio, cheio e com amostras foram medidas em uma balança de precisão de quatro casas decimais após a vírgula.

Para o fracionamento físico, primeiramente, as amostras foram submetidas a um processo de dispersão. Neste processo, aproximadamente, 20 g de cada amostra (Tabela 3.1), em triplicata, foram separadas e postas em soluções contendo 200 mL de água e 10 mL de NaOH (1 mol/L). Depois foram agitadas manualmente e colocadas em repouso por 24 horas. Por fim, receberam tratamento ultrassônico com o equipamento Vibra-Cell (da Sonics) com potência média de 20 W e tempo de 5 minutos.

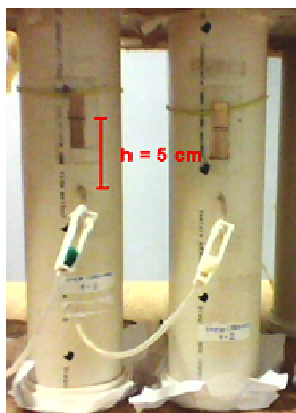
Foi obtida a fração areia grossa (53 – 1000 μm) para cada amostra, lavando-as com água destilada em uma peneira de 53 μm . A fração areia presa na peneira foi levada para secar e as demais frações foram depositadas em tubos de PVC para fracionamento por sedimentação, como mostra a Figura 3.1.

O fracionamento físico por sedimentação é calculado a partir da lei de Stokes, para se obter as frações areia fina (20 – 53 μm), silte (2 – 20 μm) e argila (≤ 2 μm), segundo a classificação de diâmetro de partículas do USDA, Diferenciando-se apenas na transição entre areia fina e areia grossa (53 μm). Considerando que o tempo aproximado para que a partícula com formato aproximadamente esférico sofra decantação ao longo de uma altura h é dado pela Equação 3.2,

$$t = 18 \frac{h\eta}{gD_p^2(d_p - d_L)}, \quad (3.2)$$

onde η é a viscosidade da água (medida em *poise*, proporcional a temperatura), g , a aceleração da gravidade local ($= 978 \text{ cm/s}^2$), D_p , o diâmetro máximo da partícula de silte ($= 2 \times 10^{-3} \text{ cm}$) ou areia fina ($2 \times 10^{-2} \text{ cm}$), d_p é a densidade da partícula (g/cm^3) e d_L , a densidade da água ($\approx 1 \text{ g/cm}^3$) (GEE; BAUDER, 1986). A altura h , estabelecida na montagem experimental foi de 5 cm (Figura 3.1).

Figura 3.1 – Montagem experimental para realização do fracionamento físico por sedimentação.



Fonte: O autor.

Após este intervalo de tempo, uma alíquota de aproximadamente 100 mL é retirada, referente a suspensão de solo contendo as partículas granulométricas da fração argila. Este processo se repete até a coluna de água, compreendida na altura h , tornar-se totalmente clara. Para cada litro da fração argila retirada, foram adicionados 10 mL de solução de CaCl_2 (1 mol/L) para ocorrer o processo de floculação. O mesmo processo é repetido na coleta da fração silte sem a adição de flocculante.

Após estes processos, aplica-se o processo de sifonação para remover a água das frações argila, silte e areia fina. As amostras foram colocadas para secar e por fim são medidas as massas de cada amostra.

A Tabela 3.1 mostra a notação utilizada para rotular as amostras de solos inteiras (Terra Fina Seca ao Ar - TFSA) e suas respectivas frações. A porcentagem de cada fração granulométrica das amostras de solos foi obtida por meio de suas massas tendo como referências suas massas totais (TFSA) antes do fracionamento. Tendo como base as porcentagens dessas frações, foi possível classificar os solos por análise textural.

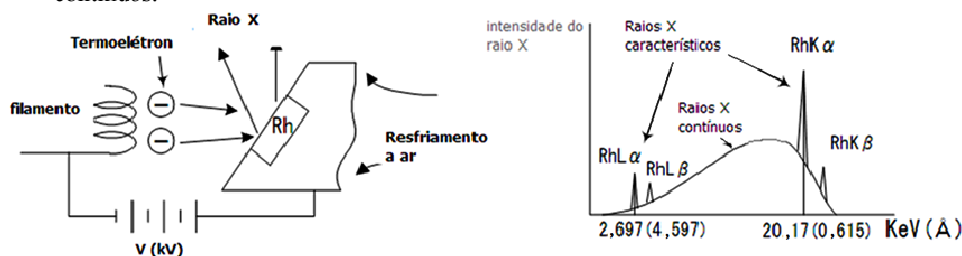
3.2 PROCEDIMENTOS DE MEDIDA E ANÁLISE DE RESULTADOS

3.2.1 Fluorescência de Raios X

O equipamento utilizado nesse trabalho para a realização das medidas foi um espectrômetro de fluorescência de raio X com energia dispersiva (EDX – 720) da Shimadzu. O esquema de funcionamento deste equipamento, mostrado na Figura 3.2, possui em seu tubo

o elemento Ródio (Rh) como alvo, sua voltagem (V) varia de 5 a 50 kV e o filamento opera com correntes de 1 a 1000 μA .

Figura 3.2 – Esquema da configuração do tubo de raios X e seus respectivos espectros característicos e contínuos.



Fonte: Shimadzu.

Cerca de 5 g de amostras de solo e frações (em pó) foram colocadas em porta-amostras (próprios do equipamento) e analisadas nos modos semiquantitativo e quantitativo.

Análise semiquantitativa

O espectro de FRX foi obtido para cada amostra, no modo semiquantitativo, na faixa de energia de Na-Sc, com voltagem de 15 kV, e de Ti-U, com voltagem de 50 kV. As análises de cada amostra foram realizadas em um intervalo de tempo de 100 a 200 s, em ambiente de vácuo ($< 30 \text{ Pa}$), para se obter boa resolução dos espectros.

Análise quantitativa

Também, o espectro de FRX foi obtido para cada amostra de solo e suas frações no modo quantitativo, a partir de curvas de calibração dos elementos químicos de quatro materiais de referência certificados pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), como é mostrado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Amostras padrões utilizadas no processo de calibração para análise de FRX no modo quantitativo

Amo- stra	Elementos presentes (%)							
	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	P	Ti
IPT42	17,0338	0,03575	0,76191	0,3901	0,11457	0,0000	0,03052	23,874
IPT51	21,3187	0,0429	0,83181	0,5727	0,1206	0,0000	0,03924	25,3
IPT57	37,8235	0,03575	0,87375	0,6889	0,07839	0,0000	0,02354	11,178
IPT63	0,25392	1,58015	0,36348	0,03569	0,10854	0,00620	0,00567	44,2888

Fonte: Adaptada de IPT (2011a-d).

As curvas de calibração foram obtidas de todos os elementos químicos presentes e realizando-se três leituras para cada amostra, totalizando doze pontos de ajuste para cada elemento químico. Esses padrões foram previamente escolhidos devido a semelhança com as amostras de solos e suas frações.

Depois de estabelecida a rotina e condições de análise quantitativa, a validação foi realizada com uma amostra padrão certificada pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA). Os resultados dessa análise teste são mostrados na Tabela 3.3, juntamente com a comparação com as porcentagens padrões.

Tabela 3.3 – Resultados de análise FRX no modo quantitativo para amostra padrão IAEA04, indicando a diferença de porcentagens de elementos químicos entre os valores certificados e os valores médios dos resultados.

Elemento	Valor certificado	Valor médio obtido	Erro percentual (%)
Al	11,09	11,5 (2)	3,6
Ca	0,218	0,330 (6)	51,9
Fe	4,99	4,569 (6)	8,2
K	1,96	1,959 (8)	0,1
Mg	0,8592	0,113 (0)	86,9
Mn	0,023	0,004 (1)	82,6
P	0,000	0,029 (0)	-
Si	25,3	24,72 (3)	2,3
Ti	0,595	0,578 (5)	2,9

Fonte: O autor.

Nota: Valores certificados por IAEA (2007). Os elementos analisados a baixa energia (15 kV) foram os seguintes: Mg, Al, Si, P, K e Ca; os demais foram analisados na faixa de alta energia (50 kV). A fonte de raios X utilizada foi de Ródio (Rh), com colimador de 10 mm. As análises foram realizadas em intervalo de tempo de 100 s para cada faixa de energia, em atmosfera de vácuo inferior a 30 Pa e tempo morto (DT) de 40 %.

Os resultados da Tabela 3.3 indicam baixos erros percentuais entre os valores certificados e os valores médios nos elementos mais representativos e geralmente encontrados em solos e suas frações (Al, Fe, K, Si e Ti), isso confere às análises quantitativas uma maior precisão em comparação às análises semiquantitativas. Os demais elementos possuem altos erros percentuais devido ao fato de estarem presentes em menor quantidade ou ausentes nas amostras padrões.

Para verificar a acurácia desses resultados quantitativos em comparação aos resultados semiquantitativos foi realizada uma correlação entre esses resultados por meio de gráficos de suas porcentagens nos elementos com menores desvios relativos, nas amostras de TFSA e demais frações.

3.2.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

Para análise de FTIR, 1 mg de cada amostra (TFSA e frações) foram adicionadas em 100 mg de KBr, misturadas, maceradas, pastilhadas (com força de 80 kN por 5 min.) e analisadas em um espectrômetro da marca Nicolet 4700, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} (infravermelho médio) com 64 varreduras na resolução de 4 cm^{-1} no modo de absorbância.

O tratamento de dados dos espectros foi realizado no IR Solution (versão 1.20 da Shimadzu), para remoção de ruídos e ajuste de linha de base. Os valores de número de onda das bandas de maior intensidade foram associados a frequências de vibração e estiramento das moléculas de certos minerais, encontrados em solos conforme já apresentado na Seção 1.4 (Tabelas 1.1 a 1.5) (TAN; HAJEK; BARSHAD, 1986; GADSDEN, 1975).

3.2.3 Difração de Raios X e método de Rietveld

Primeiramente, as amostras de solos coesos e suas frações granulométricas foram devidamente maceradas, peneiradas (em malha de 45 a 53 μm) de acordo com o método do pó e postas para secar por 24 horas (à temperatura inferior a 45°C).

Depois, cada amostra foi colocada em um porta-amostras, pressionadas suavemente para evitar possíveis orientações preferenciais e submetidas à análise de DRX, utilizando-se um difratrômetro da marca Rigaku (modelo Ultima IV), com radiação de $\text{CuK}\alpha$, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA.

As varreduras das intensidades dos picos de difração em função dos ângulos 2θ (de 3 a 120°) foram realizadas no modo contínuo (velocidade) para TFSA e frações, e passo a passo (com passo de 0,02° a cada 5 s) nas frações. As fendas utilizadas foram de divergência horizontal = 10 mm, divergência = 1,0°, espalhamento = 1,0°, recepção = 0,15 mm. Os padrões de difração, obtidos por passo a passo, foram refinados utilizando-se o MR.

O MR foi realizado com programas computacionais GSAS+EXPGUI a partir dos resultados de DRX, fornecidos pelos difratogramas, dados instrumentais e das intensidades observadas y_i em função de 2θ . Também, foram incorporadas ao GSAS, um arquivo que contém informações sobre o equipamento de difração raios X, e informações sobre as fases cristalinas contidas na amostra, em formato CIF (*Crystallographic Information File*). Esses arquivos são encontrados em bancos de dados, disponíveis na Internet (COD, 2011), e têm

por base, as estruturas cristalinas de minerais encontrados em solos coesos, mencionadas na Seção 1.3, e outros minerais encontrados por indexação:

- Caulinita (Ka) [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$] (BISH; DREELE, 1989);
- Goethita (Gt) [$\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$] (GUALTIERI; VENTURELLI, 1999);
- Anatásio (An) (TiO_2) (HORN et al., 1972);
- Gibbsita (Gb) [$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$] (BALAN et al., 2006);
- Haloisita (Ha) [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$] (MEHMEL, 1935);
- Quartzo (Qz) (SiO_2) (LEVIEN; PREWITT; WEIDNER, 1980);
- Rutilo (Rt) (TiO_2) (MEAGHER; LAGER, 1979);
- Calcita (Ct) (CaCO_3) (ELLIOTT, 1937);
- Muscovita (Mu) [$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$] (RICHARDSON; RICHARDSON, 1982).

A estratégia adotada no refinamento das amostras de solo seguiu, com pequenas variações, o seguinte protocolo:

- i) Adição de informações cristalográficas das possíveis fases cristalinas encontradas nesses solos;
- ii) Ajuste individual e simultâneo de cada S_p ;
- iii) Refinamento de S_p e $|F_K|^2$ de cada fase e y_{bi} ;
- iv) Refinamento das ϕ_{PV} ;
- v) Ajuste da P_K de March-Dollase (MD) para a caulinita e haloisita [planos (001) e (002)] e quartzo [planos (010) e (001)];
- vi) Refinamento de outros parâmetros: A_b , S_r e S_{ijk} (anisotropia de pico);
- vii) Ajuste da orientação preferencial por harmônicos esféricos (ODF);
- viii) Finalização: refinamento dos S_p , $|F_K|^2$ e y_{bi} .

Alguns parâmetros, por serem obtidos por meio do refinamento de uma amostra padrão de óxido de cério (CeO_2), não foram refinados: assimetria de pico, A_s (H/L e S/L), termos gaussianos GU e GV , e 2θ -zero.

O refinamento para determinação do índice de substituições isomórficas de Fe por Al na Goethita nas frações argila foi realizado com a adição de um átomo de Al com as mesmas posições atômicas (x , y e z) e fator de deslocamento atômico (U_{iso}) que o sítio do Fe na estrutura cristalina da Goethita durante todo o refinamento. Inicialmente, foi colocado 50 % de Al ocupado e 50 % de Fe ocupado. No decorrer do refinamento esses valores de ocupação

atômica foram alterando, mantendo-se o valor da soma da porcentagem de Fe e Al igual a 100 %.

O mesmo procedimento foi adotado para o refinamento das substituições isomórficas de Al por Fe na Caulinita e Halosita nas frações argila. No caso desses minerais foram adicionados dois átomos de Fe com as mesmas posições atômicas e fator deslocamento atômico nos sítios de Al na estrutura Caulinita sendo que a substituição isomórfica foi considerada em ambos os átomos. Foi adicionado um átomo de Fe com as mesmas posições atômicas e fator deslocamento atômico no sítio de Al na estrutura cristalina de Halosita. A Figura 3.3 mostra a interface do GSAS após o refinamento das posições atômicas, parâmetros de cela unitária, fator deslocamento atômico e em destaque os dois átomos de Fe substituintes, ocupando as mesmas posições dos sítios de Al na Caulinita.

Figura 3.3 – Janela do GSAS com interface EXPGUI para o refinamento do número de ocupação dos sítios de Al na estrutura cristalina da Caulinita considerando substituições isomórficas.

* name	type	ref/damp	fractional coordinates			Mult	Occupancy	Uiso
1 Al1	AL	X2 9 2	0.295537	0.496920	0.455197	2	0.7176	0.01225
2 Al2	AL	X2 9 2	0.850473	0.316185	0.490366	2	0.7176	0.01338
3 Si1	SI	X2 9 0	0.968439	0.357134	0.068833	2	1.0000	0.02269
4 Si2	SI	X2 9 0	0.527365	0.151120	0.076554	2	1.0000	0.01155
5 O1	O	X2 0 0	0.069648	0.330312	0.317737	2	1.0000	0.02500
6 O2	O	X2 0 0	0.094203	0.653753	0.321024	2	1.0000	0.02500
7 O3	O	X2 0 0	-0.034989	0.509003	0.003085	2	1.0000	0.02500
8 O4	O	X2 0 0	0.200621	0.240486	0.005326	2	1.0000	0.02500
9 O5	O	X2 0 0	0.216400	0.731238	0.003968	2	1.0000	0.02500
10 O-H1	O	X2 0 0	0.041797	0.984955	0.308006	2	1.0000	0.02500
11 O-H2	O	X2 0 0	1.011618	0.155851	0.607535	2	1.0000	0.02500
12 O-H3	O	X2 0 0	-0.000022	0.522206	0.615517	2	1.0000	0.02500
13 O-H4	O	X2 0 0	0.015635	0.853290	0.613972	2	1.0000	0.02500
14 Fe1	FE	X2 9 2	0.295537	0.496920	0.455197	2	0.2824	0.01225
15 Fe2	FE	X2 9 2	0.850473	0.316185	0.490366	2	0.2824	0.01338

Fonte: O autor.

Para um indicativo de que as substituições isomórficas foram eficazes, levou-se em consideração os índices S , R_F^2 , R_{wp} , as curvas de diferença ($y_i - y_{ci}$) e as seguintes comparações entre os refinamentos das frações argila:

- Sem considerar substituições isomórficas;
- Considerando substituições isomórficas apenas na Caulinita;
- Considerando substituições isomórficas apenas na Halosita;
- Considerando substituições isomórficas na Caulinita, Halosita e Goethita.

Os termos microestruturais L e $\langle \varepsilon \rangle$ foram obtidos por meio das Equações 2.7 e 2.8, respectivamente, para os minerais com maiores porcentagens em cada fração granulométrica. Para determinação de L foi adotado o valor $k = 0,9$ para geometria de cristalito com formato aproximadamente esférico. Os valores de B da FWHM foram obtidos para cada posição em 2θ e $b (= 0,107^\circ \pm 0,006^\circ)$ foi obtido do valor médio das FWHM's de uma amostra padrão de CeO_2 , como mostrado na Tabela 3.4, e cujo qual indica o alargamento médio devido aos efeitos instrumentais. Todos os valores foram convertidos para radianos.

Tabela 3.4 – FWHM das reflexões 2θ de uma amostra padrão de CeO_2 .

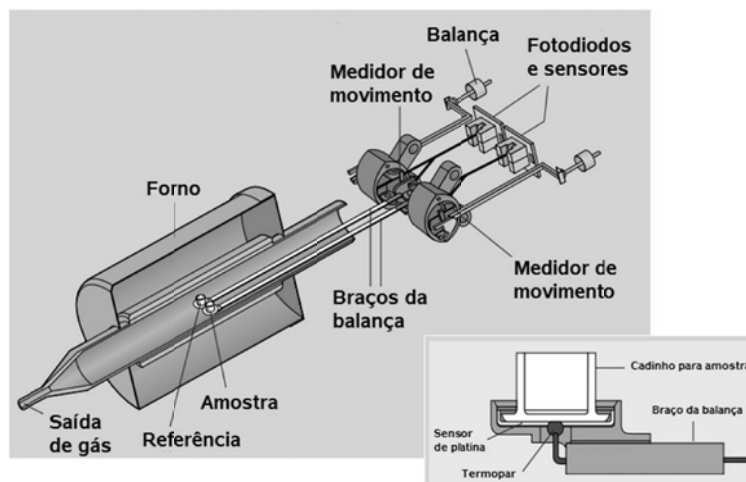
h	k	l	2θ	FWHM
1	1	1	28,5	0,115
2	0	0	33,1	0,115
2	2	0	47,5	0,106
3	1	1	56,3	0,103
2	2	2	59,1	0,101
4	0	0	69,4	0,101
3	3	1	76,7	0,104
4	2	0	79,1	0,107
4	2	2	88,4	0,114

Fonte: O autor.

3.2.4 Análises Térmicas

As análises térmicas de TGA e DTA das amostras de argila foram obtidas em um equipamento 2960 SDT V3.0F da TA Instruments, mostrado na Figura 3.3, em cadinho de alumina, em atmosfera com ar (com fluxo de 100 mL/min), na faixa de temperatura de 32 a 991°C (10°C/min).

Figura 3.4 – Esquema do equipamento de TGA e DTA.



Fonte: Adaptada de SDT (2014).

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para todas as análises de MEV foram utilizadas amostras de argila (peneiradas a 53 μm) e grãos de areia grossa. Juntamente com o MEV, foi feito um mapeamento de concentração de elementos químicos por Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS).

Para as primeiras análises, as amostras foram previamente secas e metalizadas com ouro. A MEV foi feita num equipamento Shimadzu, modelo SSX-550 com EDS acoplado.

Também, as análises de MEV foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura com canhão eletrônico por efeito de campo (MEV-FEG) da Tescan, versão MIRA 3-LMH.

As análises de MEV com o equipamento da Shimadzu serão indicadas por “MEV” e as análises com equipamento da Tescan serão indicadas por “MEV-FEG”. As amostras foram submetidas a essas análises com os seguintes processos de preparação:

- Para a MEV e primeiro processo de preparação de MEV-FEG, as partículas de argila foram depositadas sobre uma fita dupla face e metalizadas com Au / Pd;
- No segundo processo de preparação de MEV-FEG, cerca de 20 mg de argila foi dispersa em 100 mL de água destilada por meio de ultrassom (20 W por 5 minutos) e agitador magnético (por 24 horas), pipetada (próximas da superfície da solução e do fundo do recipiente) sobre o porta-amostra de Al do equipamento e posta a secar; Após 24 horas, as partículas impregnadas foram metalizadas com Au / Pd;
- No terceiro procedimento de preparação para análise por MEV-FEG, cerca de 20 mg de argila de cada amostra de solo foi dispersa em 100 mL de água destilada por meio de ultrassom (20 W por 5 minutos) e agitador magnético (por 24 horas), pipetada sobre o porta-amostra, desta vez, contendo a fita dupla-face de carbono, fixada no substrato de Al, e posta a secar; Após 24 horas, as partículas impregnadas foram metalizadas com Au / Pd e novamente analisadas.

O partir dos resultados do MEV-FEG, foi definido o procedimento mais eficiente de preparação das amostras, o qual poderá ser adotado em trabalhos futuros para análises das frações argila de outros solos.

3.2.6 Microscopia de força atômica

Para o preparo das amostras seguiu-se o seguinte procedimento:

- 10, 20 e 30 mg de argila de amostra de Argissolo Amarelo (1) foi diluída em 100 mL de água deionizada (*Milli-Q*);
- Uma placa mica com superfície de 1 cm² foi clivada e introduzida em béquer contendo 100 mL de cada solução de argila;
- Após um período de 24 h em agitação magnética, a amostra foi retirada, lavada com água deionizada, colocada em placa de petri, seca e mantida em dessecador por 24 h e analisada por AFM.

Para aquisição das imagens utilizou-se um microscópio de força atômica modelo SPM 9600 da Shimadzu. O modo dinâmico e *Silicon SPM – sensor* com constante de força de 42 N·m⁻¹, com frequência de ressonância de 285 kHz. A área de varredura para as amostras de argila foi de 5×5 μm. A altura (*H*) foi determinada por meio de transecções cruzadas sobre três partículas analisadas pelo comando *extract profiles* do programa *Gwyddion v.2.36*.

A escolha de três diferentes posições ocorreu com o intuito de se obter uma *H* média das partículas de argilominerais analisadas e também verificar um possível formato para as mesmas. Os dados experimentais de *H* foram colocados em gráficos de *H* contra o comprimento da transecção, dado em micrometros. Os diâmetros das partículas foram determinadas por meio do ajuste manual da largura a meia altura (LMA) e de uma gaussiana (FWHM por AFM).

Com os valores de LMA, FWHM por AFM e *H* estimou-se o número de cristalitos e o número de camadas de Caulinita, respectivamente, ambos a partir dos dados obtidos pelo MR-DRX.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Os resultados das análises de FRX das amostras de TFSA e suas frações granulométricas em modo semiquantitativos são mostrados nas Tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente. Esse conjunto de análises elementares foi fundamental na identificação prévia dos elementos contidos nos solos. Com essa análise foi possível estimar os possíveis óxidos, aluminossilicatos e hidróxidos presentes nas amostras, associando-os com os minerais mais comuns em solos.

Tabela 4.1 – Resultados semiquantitativos da FRX das amostras de TFSA.

Amostra	Elemento (%)					
	Si	Al	Fe	Ti	S	K
TFSA1	46,1 (2)	42,5 (5)	6,1 (1)	3,8 (1)	1,0 (2)	-
TFSA2	41,4 (2)	40,1 (5)	13,9 (7)	2,8 (1)	1,1 (1)	-
TFSA3	41,6 (4)	45,4 (5)	7,2 (1)	4,2 (1)	0,9 (2)	-
TFSA4	41,0 (2)	42,2 (2)	10,9 (1)	4,2 (1)	1,1 (1)	-
TFSA5	49,5 (3)	41,1 (2)	4,8 (1)	2,0 (1)	1,1 (1)	1,2 (1)

Fonte: Prandel et al. (2014a, 2014b, 2013a, 2013b).

Nota: Os valores entre parênteses são os desvios padrões.

Os resultados de FRX revelaram a presença de uma maior quantidade de Si na amostra de Argissolo Acinzentado (5), a qual possui a fração de areia em maior porcentagem ($49,5 \pm 0,3$ %). O Si está presente em todas as frações e é predominante nas amostras de areia fina e grossa. O que pode ser observado é que sua quantidade decresce de acordo com a diminuição do tamanho de partícula. Porém, o Al que está presente em maior quantidade apenas nas frações argila e silte, em algumas amostras, sendo praticamente nulo nas frações areia. As porcentagens de Fe e Ti são inferiores ao do Al, tanto nas amostras de TFSA como nas frações, aparecendo em maior quantidade nas frações argila (entre 5 a 15 %). Também a FRX detectou outros elementos como cálcio, enxofre e potássio, porém em quantidades inferiores a 2 %.

Com base nos estudos preliminares a respeito desses tipos de solos, o que se pode afirmar é que o Si aparece em abundância devido à presença de Quartzo e Caulinita. A maior parte do Al detectado na FRX pode estar relacionada com a Caulinita e Halosita, e uma pequena porcentagem na Gibbsita. Uma porcentagem considerável de Fe pode indicar a

presença de Goethita ou óxido amorfo, no caso dos solos coesos. Os resultados também indicam uma quantidade considerável de Ti, o qual aparece nos minerais Anatásio e Rutilo. Assim, esses resultados revelam de maneira parcial que todos os solos coesos aqui estudados têm como elementos predominantes Si e Al em grande quantidade, e Fe e Ti em menor quantidade, e indicação dos minerais citados anteriormente, sendo estas características marcantes em solos com processo avançado de intemperismo (GIAROLA et al., 2010). O que também pode ser ressaltado é a maior abundância de Fe no Latossolo Amarelo (2) e menor quantidade de Fe no Argissolo Acinzentado (5) o que repercute em suas cores características (EMBRAPA, 2006).

Tabela 4.2 – Resultados semiquantitativos da FRX das frações areia grossa (AG), areia fina (AF), silte (SLT) e argila (ARG) das amostras de solo.

Fração	Elemento (%)					
	Si	Al	Fe	Ti	S	Outro (s)
AG1	95,2 (1)	-	0,9 (0)	1,6 (0)	2,0 (0)	-
AF1	85,3 (6)	-	3,6 (3)	5,3 (1)	1,9 (1)	3,6 (1)
SLT1	55 (1)	27,0 (5)	7,4 (4)	7,4 (4)	0,8 (0)	1,7 (1)
ARG1	40,0 (1)	45,9 (4)	6,8 (1)	3,7 (1)	0,9 (1)	2,4 (4)
AG2	94,2 (1)	-	1,5 (0)	1,5 (0)	1,9 (0)	-
AF2	85,2 (4)	-	4,9 (1)	5,7 (2)	1,9 (2)	1,7 (3)
SLT2	78,6 (8)	-	10,1 (5)	8,2 (6)	1,5 (2)	1,0 (4)
ARG2	35,9 (5)	43,5 (1)	14,5 (2)	2,4 (0)	0,8 (1)	2,7 (3)
AG3	96,5 (1)	-	0,6 (0)	1,00 (0)	1,5 (0)	-
AF3	83 (1)	-	2,0 (1)	6,1 (1)	1,9 (3)	7,0 (9)
SLT3	59 (3)	22 (3)	5,9 (5)	8,0 (7)	0,9 (2)	3,6 (3)
ARG3	35,3 (2)	46 (3)	7,5 (1)	3,9 (1)	0,8 (2)	2,7 (1)
AG4	91,1 (1)	-	5,4 (0)	1,2 (0)	1,8 (0)	-
AF4	83 (1)	-	4,1 (6)	6,2 (4)	1,7 (3)	5,0 (8)
SLT4	67,1 (2)	10,4 (3)	8,8 (3)	9,3 (4)	1,1 (1)	2,7 (2)
ARG4	37,1 (3)	44,0 (5)	10,7 (3)	3,8 (1)	0,9 (1)	3,1 (4)
AG5	96,9 (1)	-	0,2 (0)	0,3 (0)	2,3 (0)	-
AF5	89,8 (6)	-	1,9 (0)	2,4 (1)	1,8 (1)	1,4 (4) 2,4 (1)
SLT5	86 (1)	-	4,6 (6)	3,8 (3)	1,8 (0)	3,0 (1)
ARG5	40 (1)	43 (1)	5,2 (0)	2,0 (0)	0,9 (1)	5,3 (2)

Fonte: Prandel et al. (2014a, 2014b, 2013a, 2013b).

Nota: Os outros elementos foram Zr, Ca e K.

Uma análise precisa pôde ser realizada em FRX, no modo quantitativo, uma vez que essa foi feita com a calibração e padrões de referência, conforme mencionado na Seção 3.2.1 e os resultados são mostrados na Tabela 4.3. Pôde-se observar uma redução do desvio padrão de cada elemento. Esses resultados também comprovam presença de Si e Al e baixo teor de Fe e Ti nas frações argila e silte. Quanto às frações areia, resultados mostraram a predominância de Si e pequenos teores de Ti e Fe.

Desse modo, no caso da análise semiquantitativa é uma indicação dos elementos químicos presentes nas amostras e a análise quantitativa corroborou para uma indicação mais acurada das porcentagens.

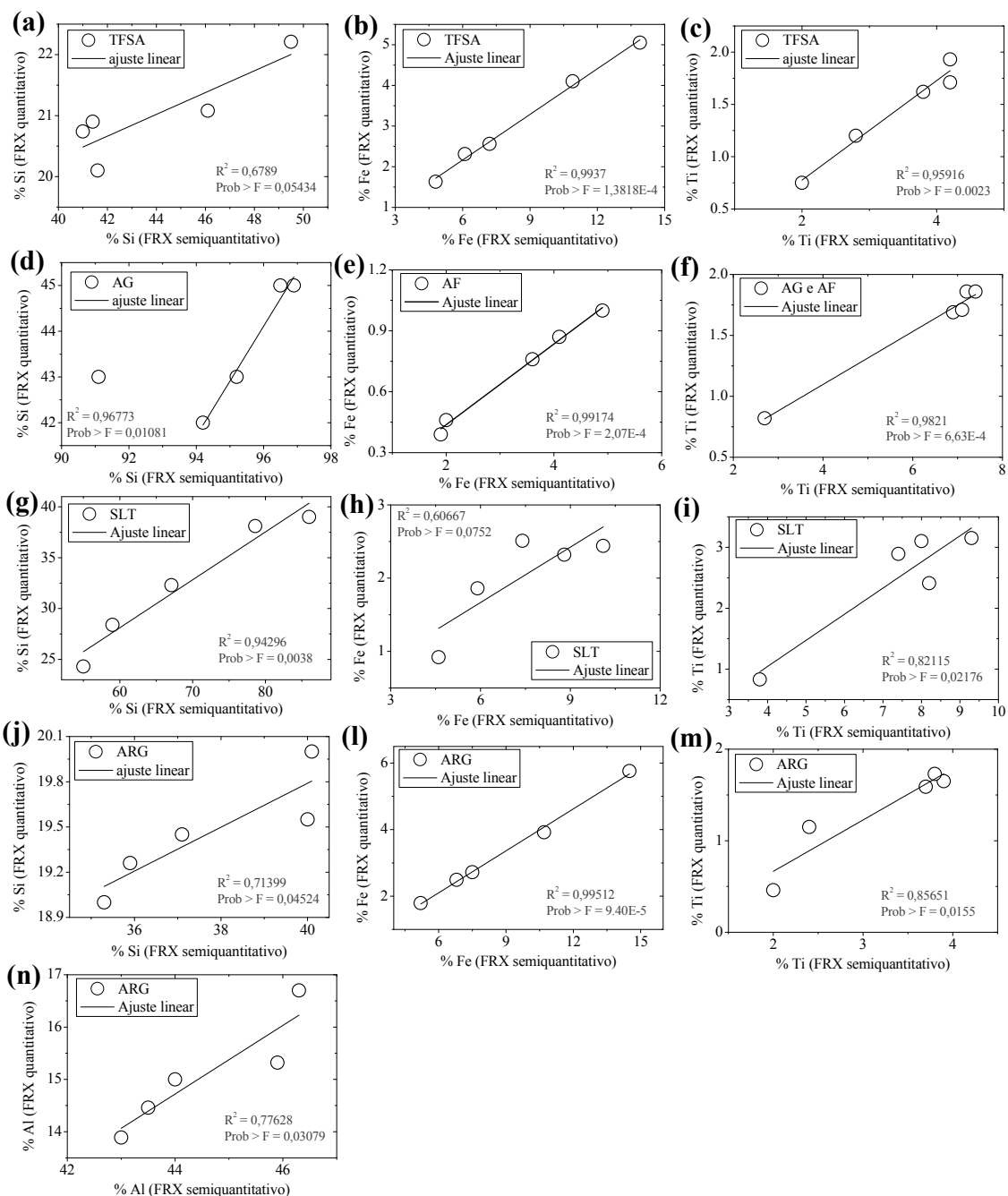
Tabela 4.3 – Resultados quantitativos da FRX da TFSA e das frações areia grossa, areia fina, silte e argila das amostras de solo de acordo com a calibração efetuada na Seção 3.2.1.

Fração	Porcentagem de elemento					
	Si	Al	Fe	Ti	K	Ca
TFSA1	21,08 (4)	13,0 (1)	2,31 (1)	1,62 (2)	0,08 (1)	-
AG1	43 (1)	-	0,22 (4)	0,37 (2)	0,03 (0)	-
AF1	38,7 (1)	-	0,76 (1)	1,31 (3)	0,03 (0)	-
SLT1	24,5 (2)	-	2,51 (0)	2,89 (1)	0,07 (1)	-
ARG1	19,55 (7)	15,52 (5)	2,49 (1)	1,59 (1)	0,07 (1)	1,05 (0)
TFSA2	20,9 (1)	11,73 (1)	5,05 (4)	1,20 (1)	0,06 (0)	-
AG2	42 (2)	-	0,33 (6)	0,5 (1)	0,03 (0)	-
AF2	41,0 (3)	-	1,00 (1)	1,36 (1)	0,03 (0)	0,13 (1)
SLT2	38,1 (3)	-	2,44 (0)	2,41 (0)	0,04 (0)	-
ARG2	19,26 (8)	14,46 (5)	5,76 (2)	1,15 (1)	0,05 (0)	1,41 (1)
TFSA3	20,1 (2)	14,4 (2)	2,56 (3)	1,71 (3)	0,07 (0)	-
AG3	45 (3)	-	0,14 (3)	0,29 (8)	0,03 (0)	-
AF3	39,4 (2)	-	0,46 (0)	1,42 (2)	0,03 (0)	0,01 (0)
SLT3	28,47 (9)	-	1,86 (1)	3,10 (0)	0,05 (1)	-
ARG3	19,0 (1)	16,7 (1)	2,72 (1)	1,65 (1)	0,06 (0)	1,42 (2)
TFSA4	20,74 (8)	13,41 (7)	4,10 (2)	1,93 (1)	0,08 (0)	-
AG4	43 (1)	-	1,0 (6)	0,4 (1)	0,03 (0)	-
AF4	39,7 (3)	-	0,87 (0)	1,46 (2)	0,03 (0)	-
SLT4	32,29 (9)	-	2,32 (1)	3,15 (1)	0,06 (1)	-
ARG4	19,45 (6)	15,0 (1)	3,92 (1)	1,73 (0)	0,08 (1)	1,65 (1)
TFSA5	22,21 (7)	11,48 (2)	1,63 (2)	0,75 (1)	0,40 (1)	-
AG5	45 (2)	-	0,08 (1)	0,07 (1)	0,06 (1)	-
AF5	41,5 (2)	-	0,39 (0)	0,52 (1)	0,46 (1)	-
SLT5	39,0 (1)	-	0,92 (2)	0,83 (1)	0,63 (1)	0,03 (0)
ARG5	20,0 (1)	13,89 (7)	1,79 (1)	0,76 (1)	0,37 (1)	1,99 (2)

Fonte: O autor.

O grau de confiança desses resultados foi comprovado por meio da correlação entre os resultados semiquantitativos e quantitativos mostrados na Figura 4.1. Essas correlações foram realizadas apenas nas amostras que possuíam porcentagens consideráveis de elementos tanto no modo semiquantitativo como no quantitativo e apresentaram baixos erros percentuais (Tabela 3.3). Devido ao fato da areia grossa apresentar baixos teores de Ti, essa porcentagem foi somada com as porcentagens de Ti na areia fina (Figura 4.1f). Porcentagens de Al aparecem apenas na fração argila (Figura 4.1n).

Figura 4.1 – Gráficos de correlação entre os teores de elementos químicos por FRX modo quantitativo e semiquantitativo: (a) ao (c) TFSA, (d) ao (f) frações areia, (g) ao (i) fração silte, (j) ao (n) fração argila.



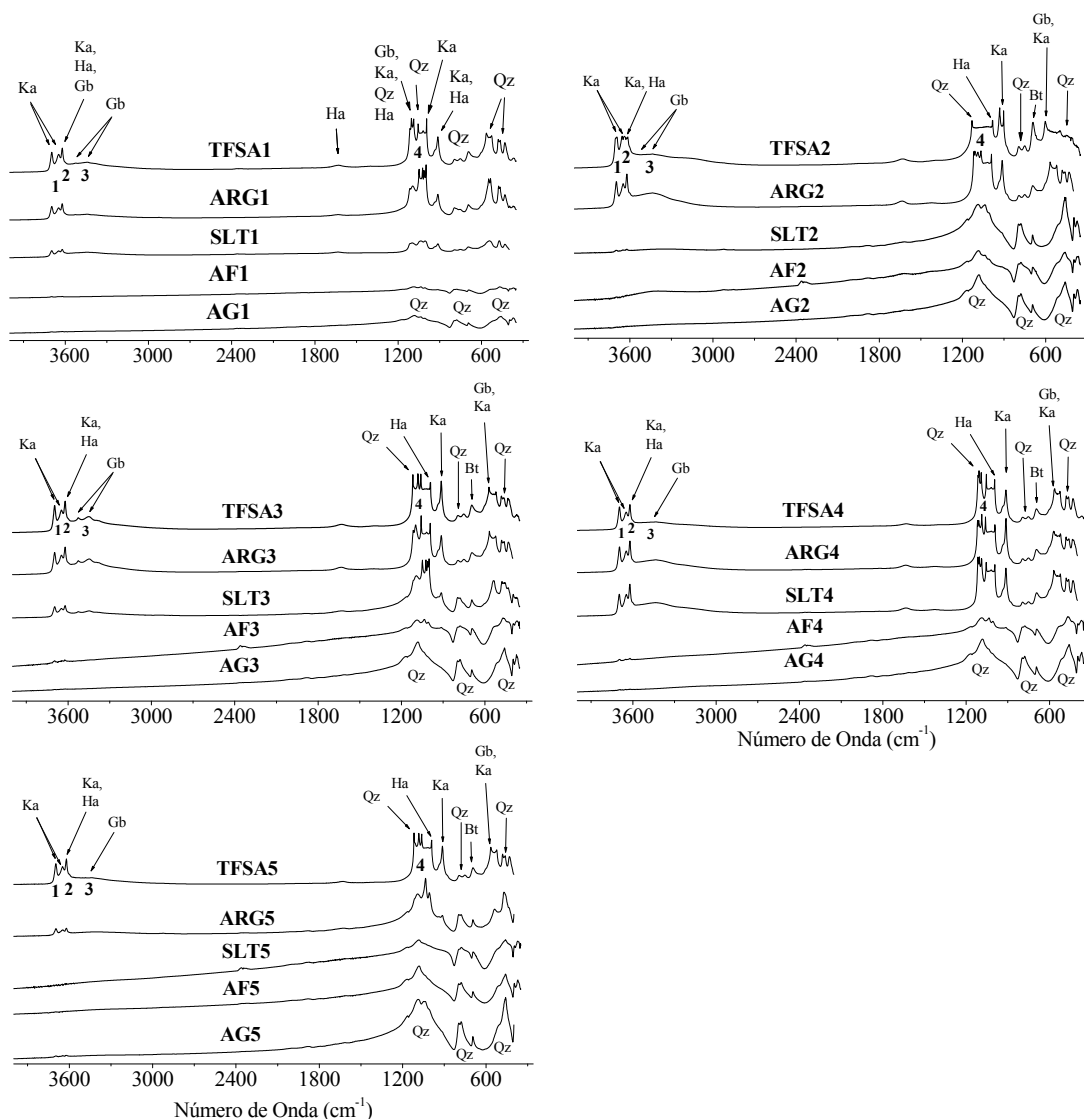
Fonte: O autor.

A presença de minerais como Quartzo, Caulinita, Goethita e Anatásio puderam ser evidenciadas por meio de análises de FTIR e quantificadas pelo MR-DRX.

4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

Os resultados de FTIR, mostrados nos espectros da Figura 4.2, revelam a presença de bandas de absorção mais intensas na faixa de número de onda de 3800 a 3300 cm^{-1} e 1200 a 400 cm^{-1} , as quais foram identificadas como as seguintes fases minerais inorgânicas: Caulinita, Quartzo, Halóisita, Goethita, Anatásio, Gibbsita e Rutilo, conforme já apresentado na Seção 1.4 (Tabelas 1.1 a 1.5) (GADSDEN, 1975; TAN; HAJEK; BARSHAD, 1986).

Figura 4.2 – Espectros no FTIR (u. a.) no modo absorbância em amostras de solos coesos (TFSA, argila, silte e frações areia) nos intervalos de 4000 a 400 cm^{-1} . As numerações abaixo de algumas bandas indicam: (1) Estiramento axial externo do OH da caulinita; (2) Estiramento axial interno do OH da caulinita; (3) Estiramento do OH da gibbsita; (4) Estiramento dos silicatos (Si-O-Si).



Fonte: O autor.

As bandas de absorção da Caulinita aparecem com mais intensidade nas frações argila e tornam-se praticamente imperceptíveis nas frações areia, enquanto as bandas de absorção do Quartzo aparecem com mais intensidade e são predominantes nas frações areia. Isso mostra que a maior parte do Si contido nas frações areia compõe o Quartzo e que maior parte do Si na fração argila compõe os minerais do grupo Caulim. As bandas, referentes aos minerais Gibbsita, Goethita, Anatásio, Rutilo e Calcita aparecem somente e com menor intensidade na fração argila e na TFSA.

Os espectros de FTIR são úteis na identificação de diversos minerais que compõem os solos e suas frações, entretanto, essa técnica é apenas utilizada como preliminar e auxiliar porque há muita superposição das bandas em determinadas regiões do espectro, tornando-se difícil a identificação exata desses minerais e a quantificação dos mesmos. Outro fator que dificulta a identificação das bandas é a presença proeminente de água e dióxido de carbono.

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X E MÉTODO DE RIETVELD

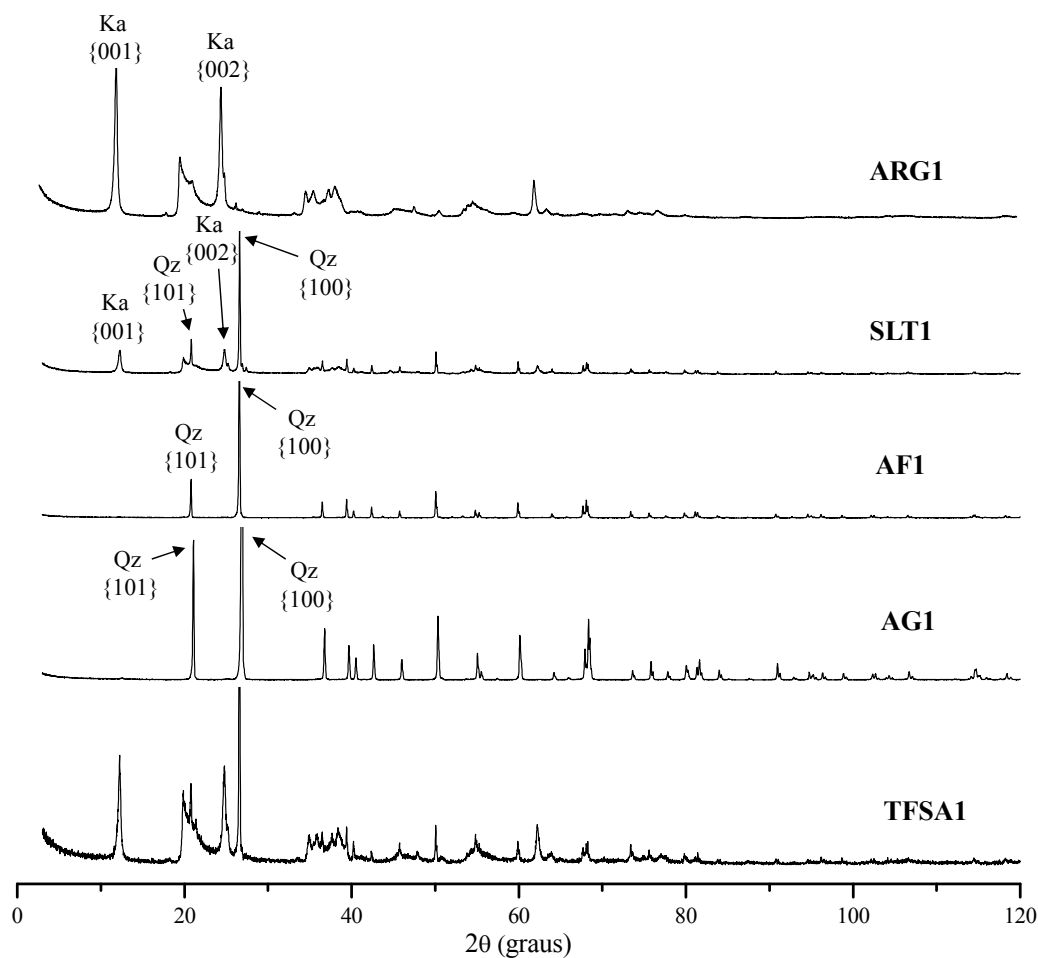
4.3.1 Análises preliminares de Difração de Raios X

As análises preliminares dos difratogramas obtidos a partir da DRX em modo contínuo da TFSA1, mostrados na Figura 4.3, revelaram picos de alta intensidade nas reflexões de $\{101\}$ e $\{100\}$, referentes ao quartzo, nas frações areia e silte (em $2\theta = 20,8^\circ$ e $26,6^\circ$).

Do mesmo modo, houve um aumento das intensidades nas reflexões de $\{001\}$ e $\{002\}$, referentes a Caulinita, nas amostras de argila e silte (em $2\theta = 12,2^\circ$ e $24,8^\circ$). Outros picos aparecem nas frações de silte e argila, com menor intensidade e resultam dos seguintes minerais: Halosita, Gibbsita, Anatásio, Rutilo, Goethita, Calcita e Muscovita.

Resultados semelhantes foram obtidos para os demais solos em estudo. Essas análises foram úteis na identificação e na indexação dos difratogramas pelos minerais, porém não fornecem informações detalhadas sobre os mesmos. Sendo assim, o MR-DRX foi realizado.

Figura 4.3 – Análises preliminares de DRX, com a identificação de alguns picos mais intensos da amostra de Argissolo Amarelo (1) e suas frações granulométricas.



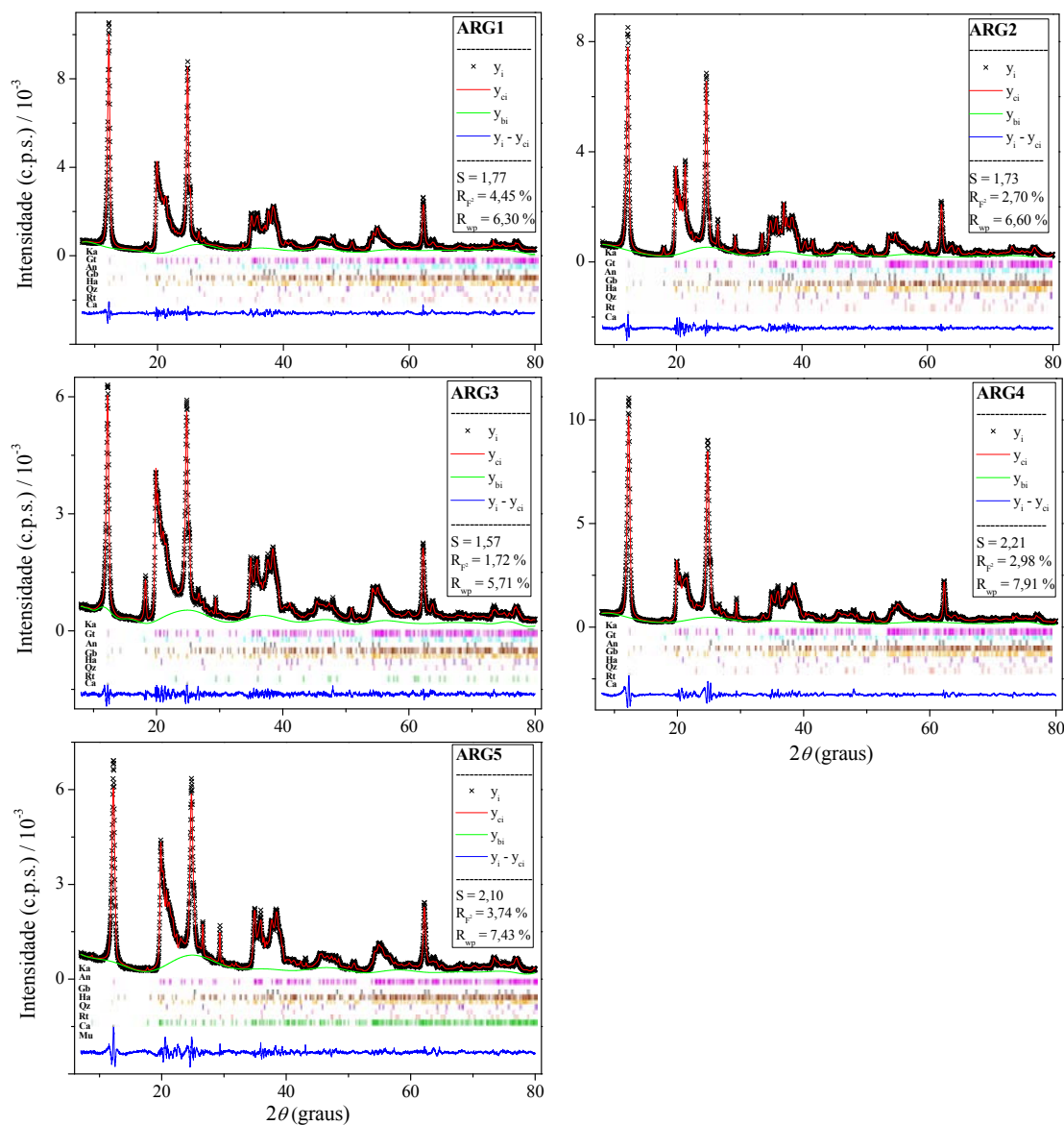
Fonte: O autor.

4.3.2 Difração de raios X e método de Rietveld

As análises e quantificação pelo MR-DRX, realizadas nas amostras de argila da Figura 4.4 mostraram-se confiáveis por apresentarem índices de qualidade de refinamento razoavelmente baixos para as amostras de todos os solos.

Deste modo, o refinamento possibilitou a obtenção da porcentagem das fases das amostras, revelando a abundância de Caulinita (50 a 60%) e Halosita (20 a 30%) em todas as amostras da fração argila analisadas, e minerais como Quartzo, Gibbsita, Anatásio, Rutilo, Goethita, Calcita e Muscovita aparecem em pequenas quantidades (inferiores a 8%) (PRANDEL et al., 2014a).

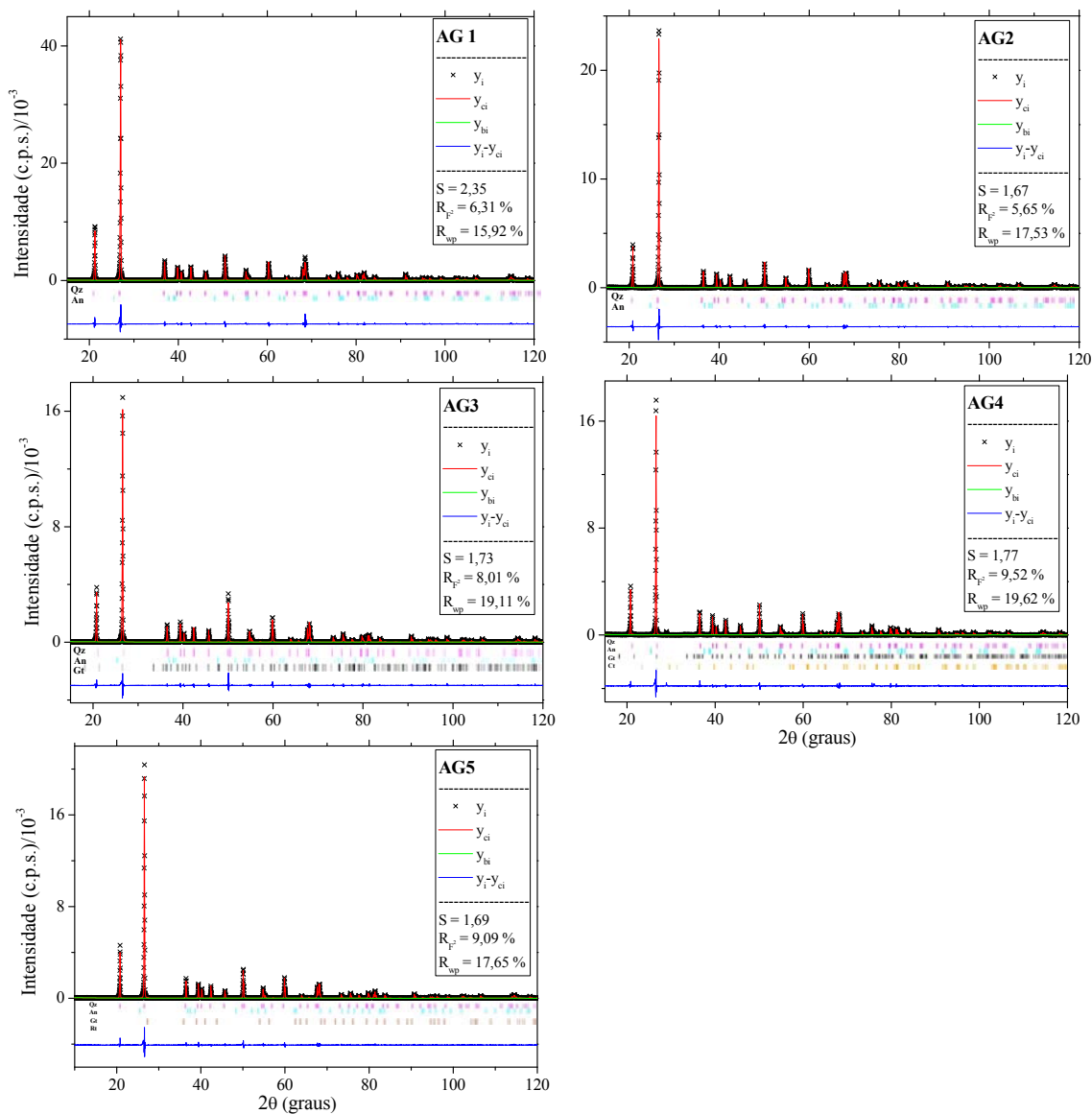
Figura 4.4 – Gráficos dos refinamentos pelo MR-DRX nas amostras de argila (ARG) de solos coesos no intervalo de 8 a 80° (2θ): intensidades observadas (y_i), intensidades calculadas (y_{ci}), radiação de fundo (y_{bi}) e índices de qualidade do refinamento (S , R_F^2 e R_{wp}).



Fonte: Prandel et al. (2014a, 2014b, 2013b).

Além das amostras da fração argila, a Figura 4.5 mostra os difratogramas acompanhados dos refinamentos pelo MR-DRX obtidos para fração areia grossa.

Figura 4.5 – Gráficos dos refinamentos pelo MR-DRX nas amostras de areia grossa (AG) de solos coesos no intervalo de 8 a 120° (2θ): intensidades observadas (y_i), intensidades calculadas (y_{ci}), radiação de fundo (y_{bi}) e índices de qualidade do refinamento (S , R_F^2 e R_{wp}).

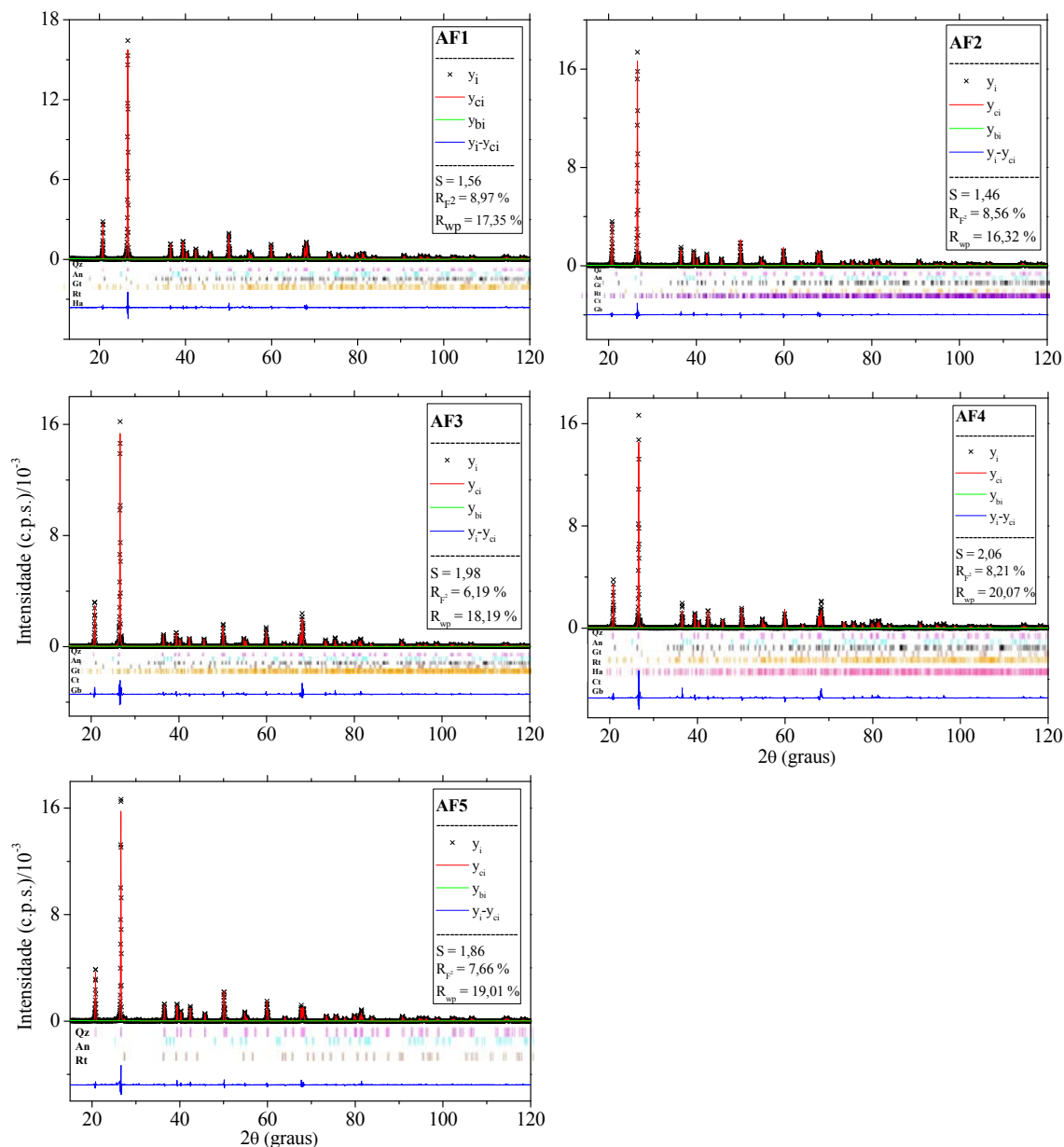


Fonte: O autor.

Nas amostras da fração areia grossa ocorre a predominância de quartzo (próximo de 100%) e uma pequena quantidade de anatásio (inferior a 1%).

A Figura 4.6 mostra os difratogramas e seus respectivos ajustes obtidos por MR-DRX nas frações areia fina.

Figura 4.6 – Gráficos dos refinamentos pelo MR-DRX nas amostras de areia fina (AF) de solos coesos no intervalo de 8 a 120° (2θ): intensidades observadas (y_i), intensidades calculadas (y_{ci}), radiação de fundo (y_{bi}) e índices de qualidade do refinamento (S , R_F^2 e R_{wp}).

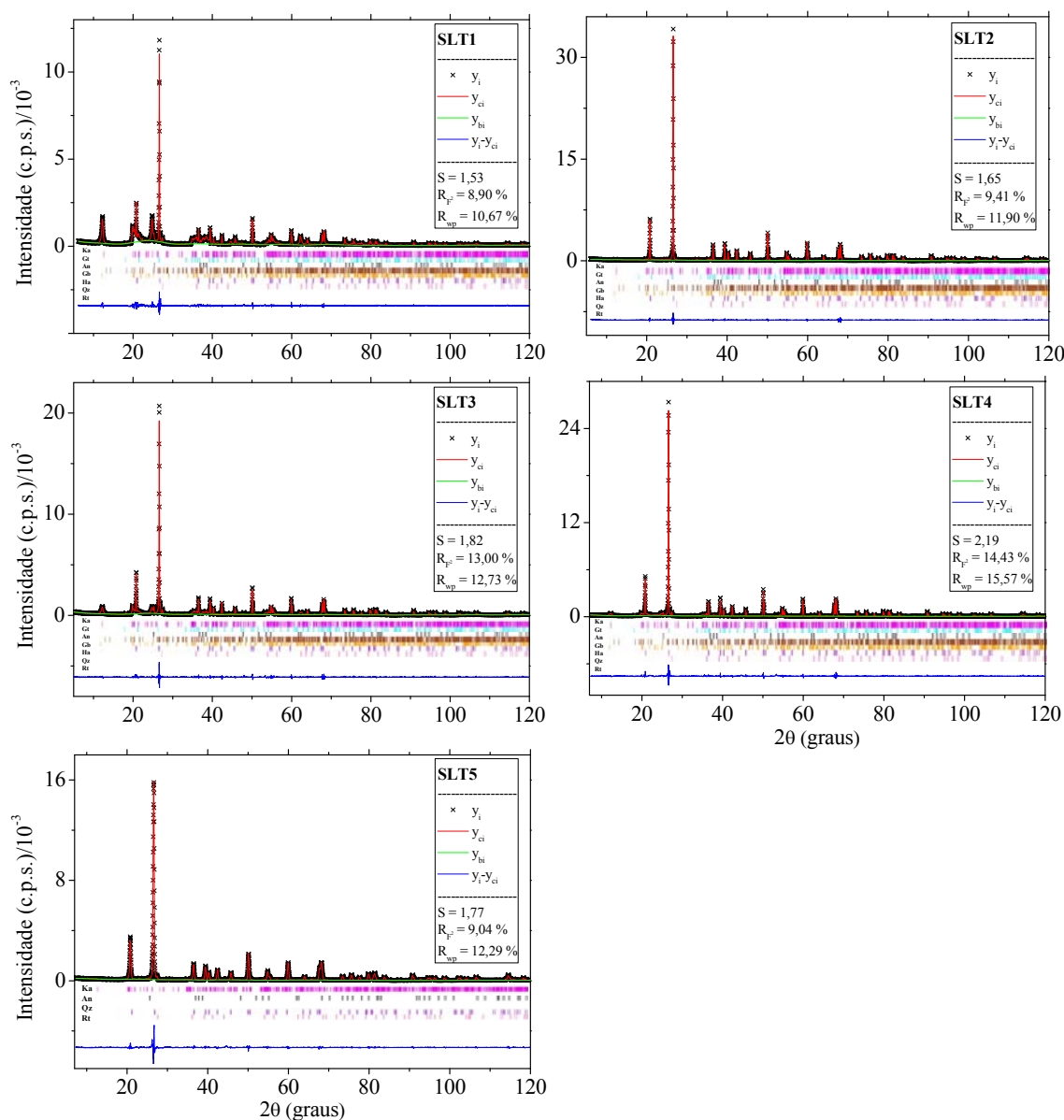


Fonte: O autor.

De maneira semelhante, encontra-se uma porcentagem predominante de Quartzo nas amostras de areia fina e baixa porcentagem outros minerais (Goethita, Anatásio, Rutílo etc). Os índices de refinamento consideravelmente altos pode estar relacionado com a dificuldade de refinamento das areias que possuem altos teores de Quartzo envolvidos por materiais amorfos (Si, Al e/ou Fe) de baixa cristalinidade como afirmam Corrêa et al. (2008a).

Nas frações silte, difratogramas mostrados na Figura 4.7, foram encontradas quantidades consideráveis de Quartzo, Caulinita, Halóisita, Goethita, Gibbsita, Anatásio e Rutilo, indicando que o silte é praticamente formado praticamente de mesma composição das argilas, porém com quantidades diferentes das mesmas.

Figura 4.7 – Gráficos dos refinamentos pelo MR-DRX nas amostras de silte (SLT) de solos coesos no intervalo de 8 a 80° (2 θ): intensidades observadas (y_i), intensidades calculadas (y_{ci}), radiação de fundo (y_{bi}) e índices de qualidade do refinamento (S , R_F^2 e R_{wp}).



Fonte: O autor.

A Tabela 4.4 mostra os valores das porcentagens dos minerais para cada fração (dos refinamentos das Figuras 4.4 a 4.7).

Tabela 4.4 – Resultados de quantificação do refinamento pelo MR-DRX com porcentagem em peso de minerais das frações dos solos refinadas.

Mineral	Amostra	Solo				
		1 (%)	2 (%)	3 (%)	4 (%)	5 (%)
Ka	AG	-	-	-	-	-
	AF	-	-	-	-	-
	SLT	45,9 (1)	5,3 (1)	23,54 (6)	16,4 (2)	4,1 (1)
	ARG	55,4 (1)	58,1 (1)	46,5 (1)	66,06 (9)	63,91 (7)
Gt	AG	-	-	1,03 (5)	1,55 (6)	-
	AF	2,29 (8)	0,95 (7)	0,07 (2)	0,29 (7)	-
	SLT	0,18 (5)	1,80 (6)	7,38 (6)	0,47 (6)	-
	ARG	1,38 (5)	7,27 (9)	1,55 (5)	2,10 (8)	-
An	AG	1,06 (7)	0,53 (5)	0,14 (3)	0,43 (5)	0,29 (1)
	AF	1,37 (6)	0,18 (5)	0,90 (5)	0,22 (4)	-
	SLT	2,13 (6)	0,64 (4)	2,04 (6)	1,23 (5)	0,25 (3)
	ARG	1,56 (3)	1,33 (5)	3,4 (3)	4,2 (1)	3,29 (7)
Gb	AG	-	-	-	-	-
	AF	-	0,33 (1)	7,56 (2)	0,6 (1)	0,07 (2)
	SLT	1,9 (1)	3,00 (8)	3,17 (8)	1,4 (1)	-
	ARG	3,00 (7)	2,59 (8)	7,79 (9)	5,6 (2)	1,64 (9)
Ha	AG	-	-	-	-	-
	AF	0,57 (3)	-	-	1,7 (1)	-
	SLT	8,7 (1)	3,0 (1)	7,6 (2)	2,2 (2)	-
	ARG	37,3 (2)	25,8 (3)	38,5 (2)	16,9 (2)	22,7 (2)
Qz	AG	98,94 (3)	99,47 (1)	98,83 (1)	97,84 (1)	99,50 (1)
	AF	95,23 (1)	98,21 (1)	91,33 (3)	96,46 (2)	99,34 (0)
	SLT	40,3 (1)	85,47 (3)	61,03 (8)	76,56 (7)	94,97 (1)
	ARG	0,65 (3)	4,1 (1)	0,59 (4)	1,77 (8)	2,60 (6)
Rt	AG	-	-	-	-	0,20 (1)
	AF	0,6 (1)	-	-	0,71 (7)	0,59 (4)
	SLT	0,93 (4)	0,74 (4)	1,91 (5)	1,74 (6)	0,68 (4)
	ARG	0,35 (3)	0,21 (3)	0,51 (4)	1,49 (7)	0,99 (4)
Ct	AG	-	-	-	0,17 (6)	-
	AF	-	0,34 (4)	-	-	-
	SLT	-	-	-	-	-
	ARG	0,34 (5)	0,53 (3)	1,06 (5)	1,84 (5)	1,59 (4)

Fonte: Prandel et al. (2014b, 2013b).

Nota: 4,2 (2) % de Muscovita (Mu) foi encontrada apenas na fração ARG5.

Assim, com base nos estudos preliminares a respeito desses tipos de solos, FRX e MR-DRX, observa-se que o Si aparece em abundância devido à presença de Quartzo, Caulinita e Haloisita. A maior parte do Al detectado na FRX está relacionada com a Caulinita e Haloisita. O restante forma uma pequena quantidade de Gibbsita. Uma porcentagem inferior de Fe indica a presença de Goethita. Os resultados também indicam uma quantidade considerável de Ti, o qual aparece nos minerais Anatásio e Rutilo. A Muscovita, diferente dos demais minerais só foi encontrada na ARG5 e isso explica a presença de K na composição do mineral apenas nessa amostra.

4.3.3 Tamanho médio de cristalito e microdeformações de minerais

A partir dos resultados obtidos pelo MR-DRX foi possível obter tamanho médio de cristalitos e microdeformações de minerais das frações areia, silte e argila em todos os picos de reflexão em famílias de planos mais intensas.

Dos resultados das análises das frações areia, como foi observado a predominância do Quartzo, seus valores de L e ε são mostrados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Resultados do tamanho de cristalitos (L) e microdeformações ($\langle\varepsilon\rangle$) do quartzo das frações areia grossa e areia fina dos cinco solos analisados pelo MR-DRX para as famílias de planos mais intensas.

Qz	AG1		AG2		AG3		AG4		AG5	
	L (nm)	$\langle\varepsilon\rangle$ ($\times 10^{-3}$)	L (nm)	$\langle\varepsilon\rangle$ ($\times 10^{-3}$)	L (nm)	$\langle\varepsilon\rangle$ ($\times 10^{-3}$)	L (nm)	$\langle\varepsilon\rangle$ ($\times 10^{-3}$)	L (nm)	$\langle\varepsilon\rangle$ ($\times 10^{-3}$)
{100}	70,75	7,75	197,15	3,17	156,31	3,95	188,71	2,33	146,33	4,20
{101}	85,12	3,85	195,17	1,84	214,46	1,69	612,68	0,04	195,15	1,84
Qz	AF1		AF2		AF3		AF4		AF5	
	L (nm)	$\langle\varepsilon\rangle$ ($\times 10^{-3}$)	L (nm)	$\langle\varepsilon\rangle$ ($\times 10^{-3}$)	L (nm)	$\langle\varepsilon\rangle$ ($\times 10^{-3}$)	L (nm)	$\langle\varepsilon\rangle$ ($\times 10^{-3}$)	L (nm)	$\langle\varepsilon\rangle$ ($\times 10^{-3}$)
{100}	126,77	4,79	156,31	3,95	158,93	4,09	191,06	3,44	132,53	4,82
{101}	136,02	3,53	151,60	3,19	174,45	2,94	152,92	3,32	124,41	4,01

Fonte: O Autor.

A partir dos resultados da Tabela 4.5, pode ser observado que fração areia grossa possui em média maiores tamanhos de cristalitos e consequentemente, menores microdeformações. Isso era esperado porque as maiores frações são constituídas basicamente por grãos de Quartzo.

Para as amostras de silte, os tamanhos médios de cristalitos e microdeformações foram obtidos para o Quartzo e Caulinita, os quais foram os minerais predominantes. Esses resultados das frações silte em cada solo foram comparados na Tabela 4.6. Como era esperado, o Quartzo possui um tamanho médio de cristalito, em média, superior ao da Caulinita, e por isso, sua maior porcentagem é encontrada nas frações argila, enquanto o Quartzo é predominante nas frações areia, a qual apresenta minerais com maiores dimensões.

Tabela 4.6 – Resultados do tamanho de cristalitos e microdeformações do Quartzo e Caulinita na fração silte dos cinco solos analisados pelo MR-DRX para as famílias de planos mais intensas.

Qz	SLT1		SLT2		SLT3		SLT4		SLT5	
	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)
{100}	102,24	5,78	237,91	2,65	188,44	3,31	230,35	2,73	24,70	16,80
{101}	181,76	2,69	297,36	1,67	217,86	2,26	367,84	1,34	25,92	12,74
Ka	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)
	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)
{001}	19,98	31,82	14,72	3,83	15,43	3,81	13,55	4,02	20,17	3,32
{002}	23,46	14,22	17,16	1,73	17,41	1,75	14,84	1,89	22,83	1,45
{003}	25,59	8,86	16,68	1,16	18,37	1,11	13,75	1,30	24,21	0,92

Fonte: O Autor.

Nas amostras de argila foram obtidos tamanhos médios de cristalitos e microdeformações nas principais famílias de planos da Caulinita, Halosita, Goethita, Gibbsite e Anatásio como é mostrado na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Resultados do tamanho de cristalitos e microdeformações da Caulinita, Halosita, Goethita, Gibbsite e Anatásio na fração argila dos cinco solos analisados pelo MR-DRX para as famílias de planos mais intensas.

Ka	ARG1		ARG2		ARG3		ARG4		ARG5	
	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)
Valor médio de todos os planos ($8^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$)	15 (6)	8 (4)	18 (5)	8 (3)	11 (4)	10 (4)	13 (6)	10 (4)	11 (3)	10 (4)
{001}	21,9	29,8	20,29	31,57	18,28	33,69	16,09	36,40	16,72	35,61
{002}	27,3	12,8	24,32	13,91	21,48	15,05	18,24	16,67	21,12	15,24
{003}	31,3	7,7	27,64	8,43	20,06	10,32	19,42	10,56	21,07	10,03
Ha	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)
	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)
{001}	9,17	51,56	18,01	34,46	8,00	55,65	8,42	54,32	8,42	54,32
{002}	9,12	25,46	20,06	16,00	7,90	27,59	8,48	26,51	8,48	26,51
{003}	9,20	16,67	20,67	10,36	7,82	18,23	8,47	17,41	8,47	17,41
Gt	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)
	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)
{200}	20,87	21,26	32,36	15,77	15,19	26,01	20,87	21,14	-	-
{101}	16,06	21,09	35,78	12,35	17,32	19,68	19,00	18,81	-	-
{201}	16,95	16,34	38,49	9,44	17,22	16,00	19,99	14,67	-	-
Gb	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)
	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)
{002}	12,68	28,00	7,74	38,07	25,73	18,19	15,53	25,22	30,59	16,36
{011}	15,80	22,59	9,66	30,86	22,44	18,37	17,52	21,74	33,96	14,18
{200}	16,04	21,85	11,16	27,74	25,57	16,46	20,26	19,15	36,13	12,98
An	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)
	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)	<i>L</i> (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ ($\times 10^{-3}$)
{101}	53,75	7,71	27,93	12,48	18,25	16,37	22,27	14,42	9,04	24,94
{112}	56,89	4,85	19,78	10,21	18,58	10,59	28,30	8,06	9,65	15,59

Fonte: O Autor.

Resultados da Tabela 4.7 indicam que a Caulinita apresentou em média tamanhos de cristalitos de 11 a 18 nm, considerando-se a média de todas as famílias de planos de reflexão no intervalo $8^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. Esses valores foram inferiores aos tamanhos médios de cristalitos obtidos para Caulinitas de depósitos brasileiros (com maior pureza e menos intemperizada), que passaram por beneficiamentos químico e físico com valores moderados de Fe_2O_3 (ARAÚJO et al., 2006). Consequentemente as Caulinitas das argilas de horizontes coesos possuem altos valores médios de microdeformações e baixa cristalinidade. Isso comprova as afirmações de Melo e Wypych (2009) que a desordem estrutural é intensa em cristais pequenos e em materiais com composição variável, sendo assim um efeito muito pronunciado nos argilominerais, ressaltando que sob condições de clima tropical úmido, a caulinita apresenta baixo grau de cristalinidade. Esse é o caso de todos os solos estudados nesse trabalho.

Os demais minerais como Goethita, Gibbsite e Anatásio apresentam valores de tamanhos médios de cristalitos e microdeformações próximos aos da Caulinita e Halosita. Isso deve-se ao fato que esses minerais foram encontrados em porcentagens consideráveis na menor fração granulométrica dos solos.

Como era esperado a Caulinita apresenta, em suas principais famílias de planos $\{00l\}$, em média maiores tamanhos de cristalitos e menores microdeformações que o mineral Halosita em todos os solos, devido ao fato da Halosita possuir mais alto grau de desordem estrutural (MELO; WYPYCH, 2009). Quanto a maiores detalhes de análises estruturais desses minerais, esses foram obtidos por meio de microscopia os quais serão mostrados posteriormente, por meio de análises morfológicas das partículas. Resultados mostram que tanto a Gibbsite como a Goethita apresentam em média tamanhos de cristalitos semelhantes, enquanto o Anatásio possui tamanhos de cristalitos muito variáveis de um solo para outro.

Como Brindley, Chih-Chun Kao e Harrison (1986) afirmam que um dos fatores que influenciam na baixa cristalinidade das Caulinitas é a presença de Fe em sua estrutura, fez-se então necessário estimar a quantidade de Al substituído por Fe nos sítios octaédricos da Caulinita e também de elementos substituídos em outros minerais das frações argila pelo MR-DRX.

4.3.4 Substituição isomórfica em minerais pelo método de Rietveld

Como foi mencionado no primeiro capítulo desta tese, é muito comum ocorrer a substituição isomórfica em argilas de solos coesos, principalmente de Al por Fe na Caulinita e

Haloisita, e Fe por Al na Goethita. Por isso, durante o refinamento, as substituições isomórficas foram consideradas nesses minerais para todas as amostras analisadas pelo MR-DRX.

A Tabela 4.8 mostra uma comparação entre os índices de refinamento na amostra de argila de um Argissolo Amarelo não considerando substituições isomórficas, considerando substituições isomórficas na Caulinita, considerando substituições isomórficas na Haloisita e considerando substituições isomórficas na Caulinita, Haloisita e Goethita.

Tabela 4.8 – Comparação entre os índices de refinamento pelo MR-DRX da fração argila (ARG1) sem considerar as substituições isomórficas, considerando as substituições isomórficas na Caulinita, as substituições isomórficas na Haloisita e as substituições isomórficas na Caulinita, Goethita e Haloisita.

ARG1	S	R_F^2 (%)	R_{wp} (%)
Não considerando substituições isomórficas	1,62	3,94	9,14
Considerando substituições isomórficas na Caulinita	1,42	3,59	8,08
Considerando substituições isomórficas na Haloisita	1,40	3,66	7,83
Considerando substituições isomórficas na Caulinita, Haloisita e Goethita	1,32	2,61	7,47

Fonte: O autor.

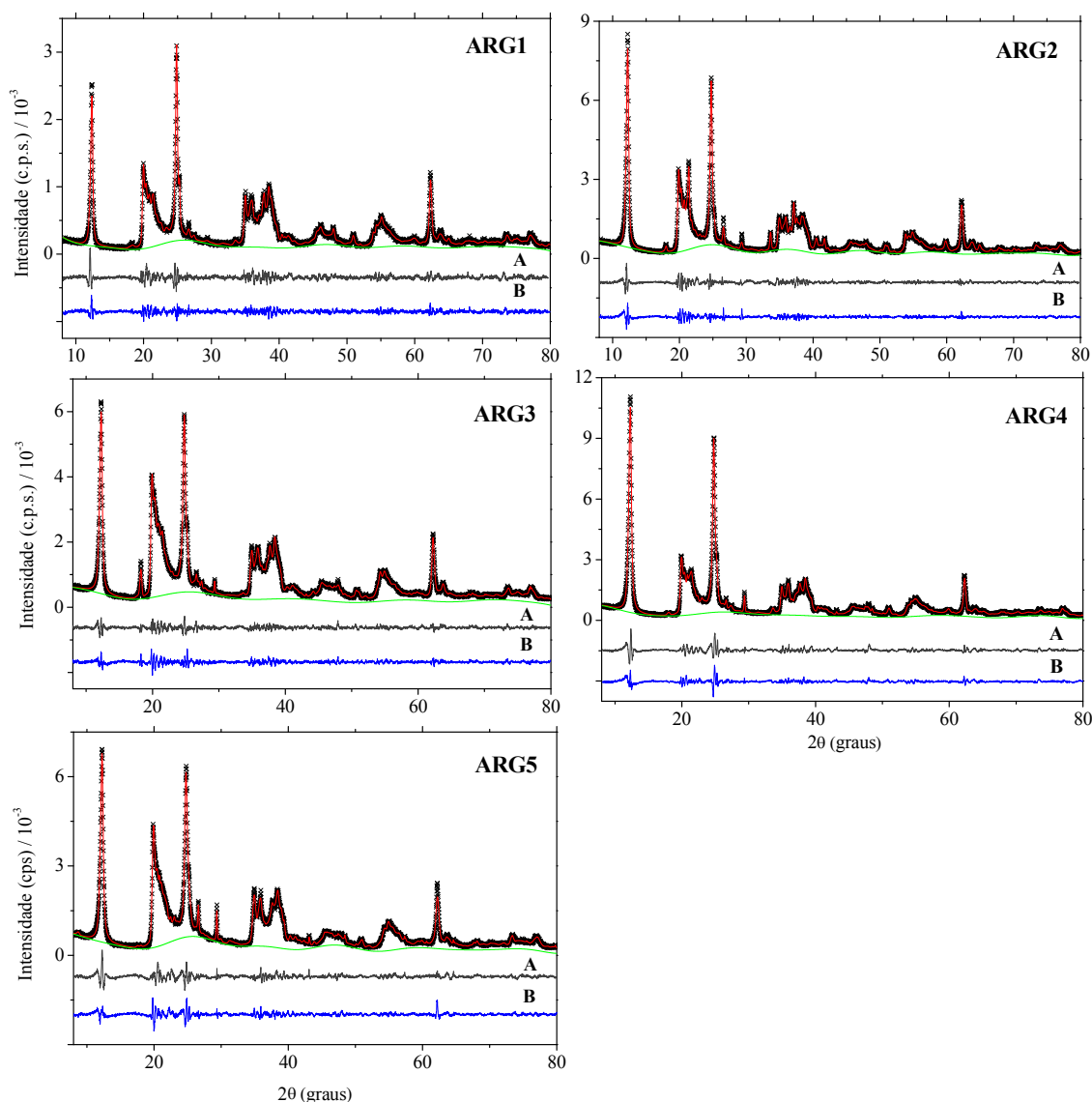
Partindo desse pressuposto, o mesmo procedimento foi adotado no refinamento das amostras das frações argila de todos os solos estudados. Assim, os resultados da Tabela 4.9 juntamente com a Figura 4.8 também apresentam melhora no refinamento para todas as amostras quando comparados às mesmas amostras refinadas sem considerar as substituições isomórficas.

Tabela 4.9 – Comparação entre os índices de refinamento para as amostras de argila sem considerar as substituições isomórficas e considerando as substituições isomórficas na Caulinita, Goethita e Haloisita.

Amostra	Refinamento	S	R_F^2 (%)	R_{wp} (%)
ARG1	Sem considerar substituições isomórficas	1,62	3,94	9,14
	Considerando substituições isomórficas	1,32	2,61	7,47
ARG2	Sem considerar substituições isomórficas	1,73	4,19	6,53
	Considerando substituições isomórficas	1,65	2,25	6,19
ARG3	Sem considerar substituições isomórficas	1,57	1,72	5,71
	Considerando substituições isomórficas	1,52	1,42	5,44
ARG4	Sem considerar substituições isomórficas	2,21	2,98	7,91
	Considerando substituições isomórficas	1,94	2,27	6,78
ARG5	Sem considerar substituições isomórficas	2,10	3,74	7,43
	Considerando substituições isomórficas	1,82	2,20	6,40

Fonte: O autor.

Figura 4.8 – Gráficos dos refinamentos pelo MR-DRX nas amostras de argila (ARG), considerando as substituições isomórficas na Caulinita, Halóisita e Goethita. Abaixo dos difratogramas são mostradas as curvas de diferença ($y_i - y_{ci}$) para os refinamentos não considerando (A) e considerando (B) as substituições isomórficas.



Fonte: O autor.

Esses resultados revelaram uma melhora em todos os índices de refinamento (Tabela 4.9) e nas curvas de diferença (Figura 4.8). Isso comprova por meio do MR-DRX que os refinamentos que levam em conta substituições isomórficas são os que se aproximam das características reais dos solos. Dessa forma foi possível obter o teor de substituição isomórfica para cada argila como é mostrado na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Teor de substituição isomórfica na Caulinita, Haloisita e Goethita para as amostras de ARG.

	Caulinita		Goethita		Haloisita	
	Al (%)	Fe (%)	Fe (%)	Al (%)	Al (%)	Fe (%)
ARG1	71,76	28,24	63,34	36,66	70,81	29,19
ARG2	76,78	23,22	61,18	38,82	64,92	35,08
ARG3	64,11	35,89	81,56	18,44	85,86	14,14
ARG4	51,53	48,47	75,83	24,17	72,75	27,25
ARG5	55,89	44,11	-	-	85,32	14,68

Fonte: O autor.

Os resultados da Tabela 4.10 mostram que as porcentagens de substituições isomórficas na Caulinita foram muito acima dos valores esperados comparados aos valores obtidos por Resende (1976) (abaixo de 20 %), porém esses resultados não haviam sido calculados para Caulinitas de argilas de horizontes coesos. As Haloisitas também apresentaram valores razoáveis de substituição isomórficas, alcançando valores máximos de 35 % na amostra ARG2.

Resultados da Tabela 4.11 mostram que as porcentagens de substituições isomórficas nas Goethitas estão dentro dos limites dos valores obtidos por Corrêa et al. (2008c) e Schulze (1984) por métodos de extração química. Isso mostra que os graus de substituição isomórfica nas Goethitas de argilas de horizontes coesos podem ser calculados de maneira satisfatória pelo MR-DRX.

Além da variação dos índices de refinamento, a porcentagem dos minerais foi consideravelmente alterada, como é mostrado na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Comparação entre a quantificação de minerais da fração argila não considerando (A) e considerando (B) as substituições isomórficas.

	Ka	Gt	An	Gb	Ha	Qz	Rt	Ca
ARG1A	61,83 (8)	4,6 (1)	2,49 (7)	6,1 (1)	20,3 (2)	3,54 (8)	1,06 (6)	-
ARG1B	60,37 (8)	5,4 (1)	2,67 (6)	6,7 (1)	20,9 (1)	3,17 (7)	0,80 (5)	-
ARG2A	61,66 (7)	6,80 (6)	7,6 (1)	3,4 (3)	17,3 (1)	1,96 (4)	0,27 (4)	1,09 (4)
ARG2B	57,35 (7)	10,14 (8)	2,47 (7)	13,7 (1)	13,1 (1)	2,32 (4)	0,43 (3)	0,47 (5)
ARG3A	46,5 (1)	1,55 (5)	3,4 (3)	7,79 (9)	38,5 (2)	5,94 (4)	0,51 (4)	1,06 (5)
ARG3B	55,35 (6)	1,90 (6)	2,35 (4)	13,4 (1)	24,28 (5)	1,26 (4)	0,46 (2)	0,77 (3)
ARG4A	66,06 (9)	2,10 (8)	4,2 (1)	5,6 (2)	16,9 (2)	1,70 (8)	1,49 (7)	1,84 (5)
ARG4B	62,04 (6)	3,98 (7)	4,43 (8)	4,9 (1)	18,5 (1)	2,21 (7)	1,96 (6)	1,98 (5)
ARG5A	63,91 (1)	-	3,29 (7)	1,64 (9)	22,64 (2)	2,60 (6)	0,99 (4)	1,59 (4)
ARG5B	64,87 (1)	-	9,42 (8)	0,48 (8)	15,72 (8)	1,55 (4)	0,51 (1)	1,70 (4)

Fonte: O autor.

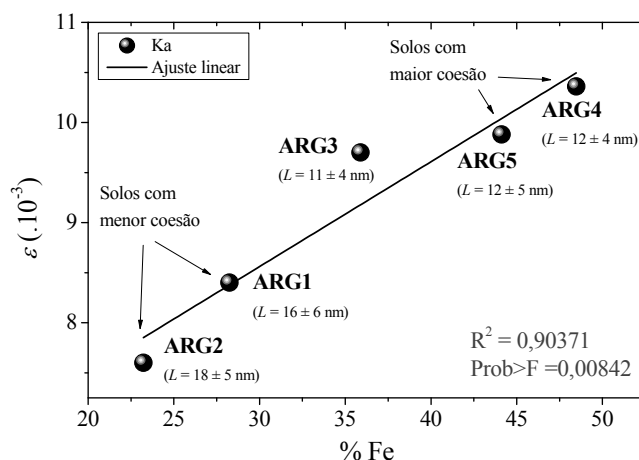
Pode-se afirmar que esse procedimento de quantificação é mais próximo da condição real do solo devido à melhora nos índices de refinamento e redução das curvas de diferença. Isso mostra que a porcentagem de alguns minerais foi alterada significativamente. Notou-se

um aumento nas porcentagens de Goethita de todas as argilas, enquanto as porcentagens de Halosita tiveram até 5 % de redução.

4.3.5 Análise do índice de cristalinidade de minerais nas frações argila

A partir dos resultados de microdeformações, tamanho médio de cristalitos e teor de substituição isomórfica, foi possível relacionar esses resultados a fim de analisar o grau de desordem estrutural e índice de cristalinidade das Caulinitas que compõem fração argila dos horizontes coesos como mostra a Figura 4.9 (PRANDEL et al., 2015).

Figura 4.9 – Correlação entre microdeformação e teor de substituição isomórfica por meio da porcentagem de Fe que ocupa a estrutura cristalina da Caulinita, substituído no lugar do Al. Os valores médios de microdeformações foram calculados a partir das famílias de planos {00l} da Caulinita.



Fonte: O autor.

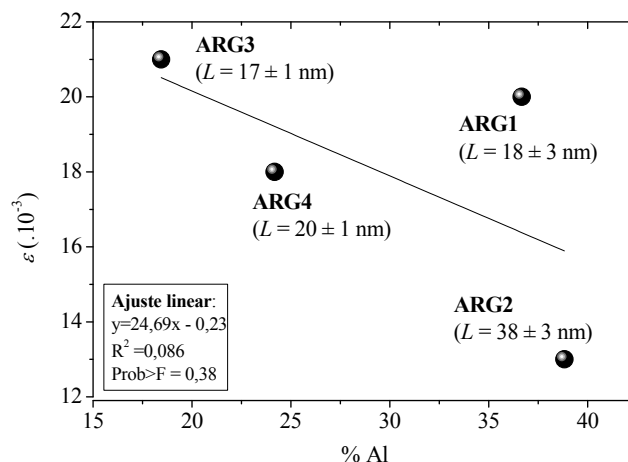
Essa correlação indicou que solos com maior teor de substituição isomórfica de Al por Fe na Caulinita são aqueles que possuem maiores valores médios de microdeformações e consequentemente, menores tamanhos médios de cristalito (PRANDEL et al., 2015). Além disso, os solos que apresentam maior microdeformação e substituição isomórfica são aqueles que possuem maior dureza e menor porosidade (LIMA NETO et al., 2009), revelando que o caráter coeso está relacionado com os diferentes teores de substituição isomórfica e baixa cristalinidade de minerais.

A partir desses resultados de microdeformações e teor de substituição isomórfica, foi possível obter também uma relação entre teores de substituição isomórfica e microdeformação média nos planos de reflexão mais comuns da Goethita, como mostra o gráfico da Figura 4.10. No caso desse mineral, a substituição isomórfica é de Fe por Al em seus sítios

octaédricos. A amostra ARG5 não aparece no gráfico devido à ausência de Goethita nesse solo.

Esses resultados mostram que por mais que o Latossolo Amarelo possua um maior teor de substituição isomórfica de Fe por Al, esse alto teor de Al na Goethita não aumenta o valor médio de microdeformação. Assim, esses resultados indicam que uma maior substituição isomórfica reduz o grau de cristalinidade apenas na Caulinita. Mesmo que exista um alto teor de Al ocupando os sítios octaédricos da Goethita das Argilas do Latossolo Amarelo, há uma alta representatividade do Fe nesses solos devido a maior porcentagem de Goethita.

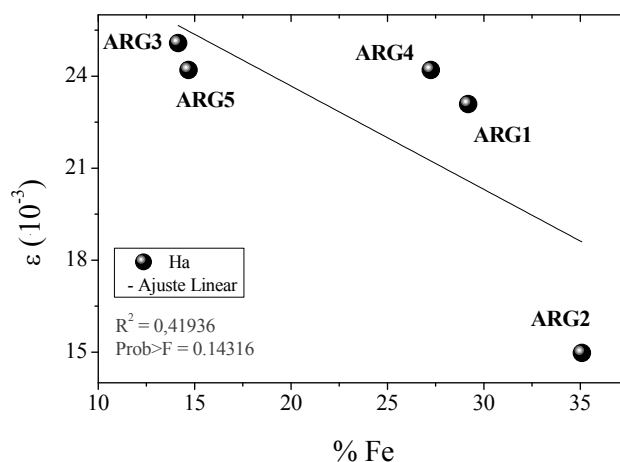
Figura 4.10 – Correlação entre microdeformação e grau de substituição isomórfica por meio da porcentagem de Al que ocupa a estrutura cristalina da Goethita. A amostra ARG5 não aparece no gráfico devido à ausência de Goethita nesse solo.



Fonte: O autor.

Por fim, como mostra o gráfico da Figura 4.11, foi obtida uma relação entre teores de substituição isomórfica de Al por Fe nos sítios octaédricos e microdeformações médias das Haloisitas dos solos coesos.

Figura 4.11 – Correlação entre microdeformação e teor de substituição isomórfica por meio da porcentagem de Fe que ocupa a estrutura cristalina da Haloisita. Os valores médios de microdeformações foram calculados a partir das famílias de planos $\{00l\}$ da Haloisita.



Fonte: O autor.

Por meio do gráfico da Figura 4.11 pode-se observar que a Haloisita não possui uma boa correlação, diferente da Caulinita. Outro fator importante que pode ser observado nos gráficos da Caulinita, Goethita e Haloisita (Figuras 4.9, 4.10 e 4.11) é que os valores de microdeformações são mais elevados nas Haloisitas ($\langle \epsilon \rangle$ entre 15 a 25×10^{-3}) e Goethitas (ϵ entre 13 a 21×10^{-3}) do que nas Caulinitas ($\langle \epsilon \rangle$ entre 7 a 11×10^{-3}). Isso mostra que as Caulinitas são minerais com maiores tamanhos de cristalitos e com menores microdeformações, justificando o fato que suas estruturas e suas morfologias podem ser melhores identificadas e observadas por técnicas microscópicas.

Esperava-se que a Haloisita possuísse um comportamento semelhante ao da Caulinita, onde o aumento do Fe substituinte causasse um aumento na microdeformação, porém esse comportamento mostrou-se contrário porque a maior presença de Fe substituinte reduziu significativamente os valores de microdeformações (Figura 4.11). Isso pode ser justificado pelo fato que as argilas com maiores porcentagens de Fe sofreram menores variações de parâmetros de cela unitária em comparação à estrutura de partida da Haloisita (MEHMEL, 1935). Para as Haloisitas das amostras ARG5 e ARG3, $c = 7,39$ e $7,37$ Å, respectivamente, enquanto a amostra ARG2, com menor microdeformação, $c = 7,43$ Å, que é o valor mais aproximado da estrutura de partida ($c = 7,57$ Å). Segundo Araújo et al. (2006) a variação do parâmetro de rede c é um dos termos essenciais para compreender graus de cristalinidade em minerais 1:1.

De maneira análoga, a substituição de Fe por Al nas Goethitas causou a redução dos valores médios de microdeformações e estão de acordo com os resultados obtidos por Corrêa et al. (2008c) que concluem que Goethitas com mais altas cristalinidades e grandes dimensões médias de cristalitos possuem alto teor de Al estrutural.

Analisando a maior parte dos minerais da fração argila de demais frações, - sendo que a Caulinita, a Halóisita e a Goethita foram analisadas em termos de substituição isomórfica, - foi comprovado que os minerais do Latossolo Amarelo (2) são os que apresentam, em média, menores valores de microdeformações e maiores tamanhos de cristalitos, enquanto o Argissolo Acinzentado (5) possui os minerais com maiores valores de microdeformações. Os demais Argissolos Amarelos possuem valores de microdeformações intermediários.

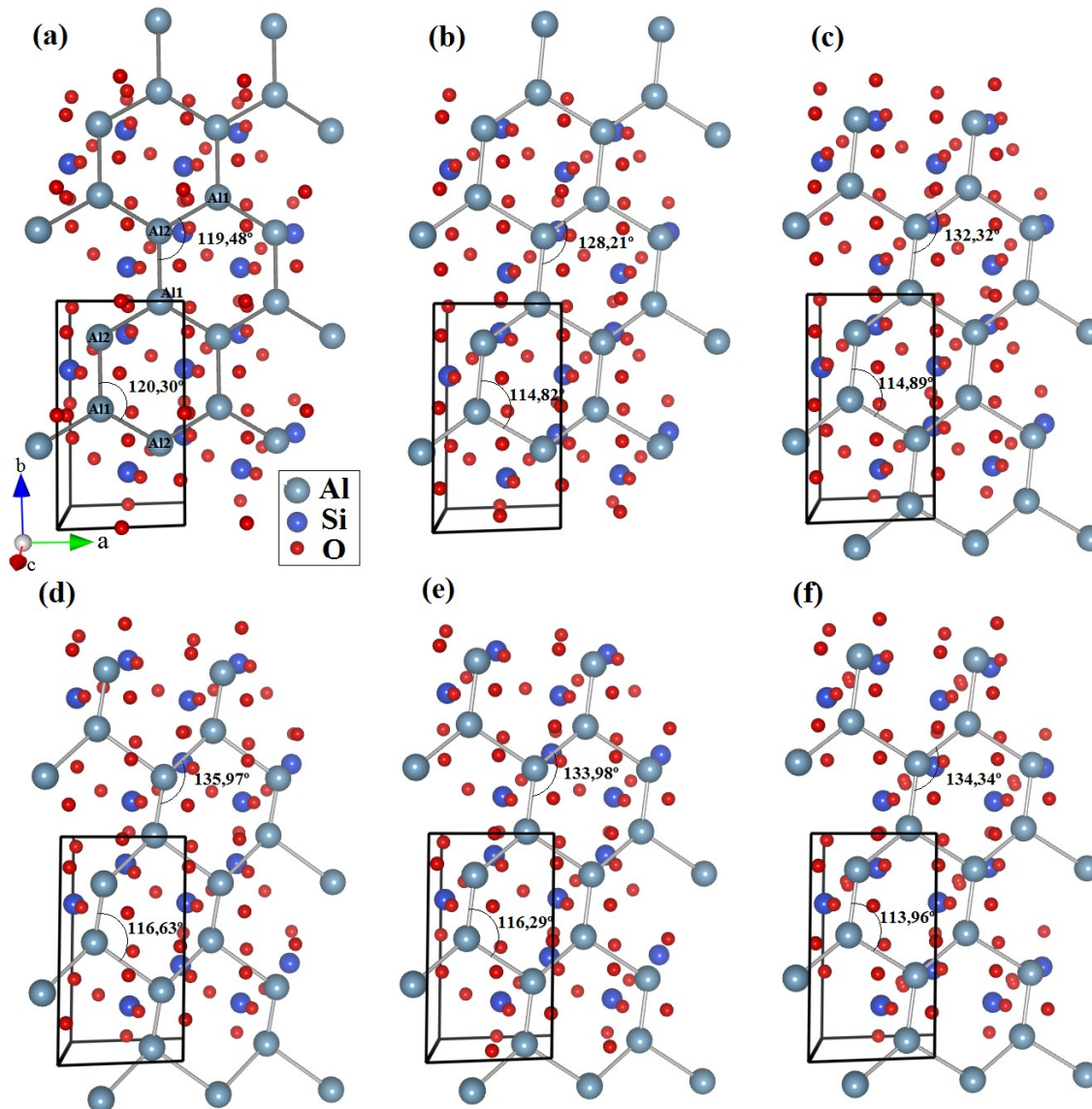
Segundo o que foi comprovado nos trabalhos de Lima Neto et al. (2009) e Corrêa et al. (2008a), os Argissolos Acinzentados apresentam maiores densidades globais nos horizontes coesos (de 1,54 a 1,68 g/cm³) que os Latossolos e Argissolos Amarelos (1,45 a 1,54 g/cm³) e consequentemente o Argissolo Acinzentado apresentou uma consistência extremamente dura, enquanto os Latossolos e Argissolos Amarelos apresentaram uma estrutura moderadamente coesa. Esses testes vão desde análises qualitativas de resistência e classificação pedológica a análises de porosidade e curvas de retenção (LIMA NETO et al., 2009).

Resultados mostraram que minerais com altos valores de microdeformação podem influenciar no aumento da coesão entre as partículas dos horizontes coesos. No caso da Caulinita, um maior grau de substituição isomórfica de Fe por Al causa um aumento de microdeformação nesse mineral.

A Figura 4.12 apresenta uma comparação entre a estrutura cristalina de partida da Caulinita com a Caulinita refinada de todas as argilas. Pode-se notar a distorção dos hexágonos entre os átomos de Al por meio das variações dos ângulos, mostrando que a redução de cristalinidade causa deslocamentos consideráveis dos átomos e variação dos parâmetros de rede.

A Figura 4.13 mostra distorções nas estruturas cristalinas das Caulinitas e isso pode ser observado no aumento das distâncias entre os átomos nas posições OH2 e OH3, ligados a um dos átomos de Al. A Figura 4.13 também mostra distorções dos tetraedros de Si comparados aos tetraedros da estrutura de partida (Figura 4.13a).

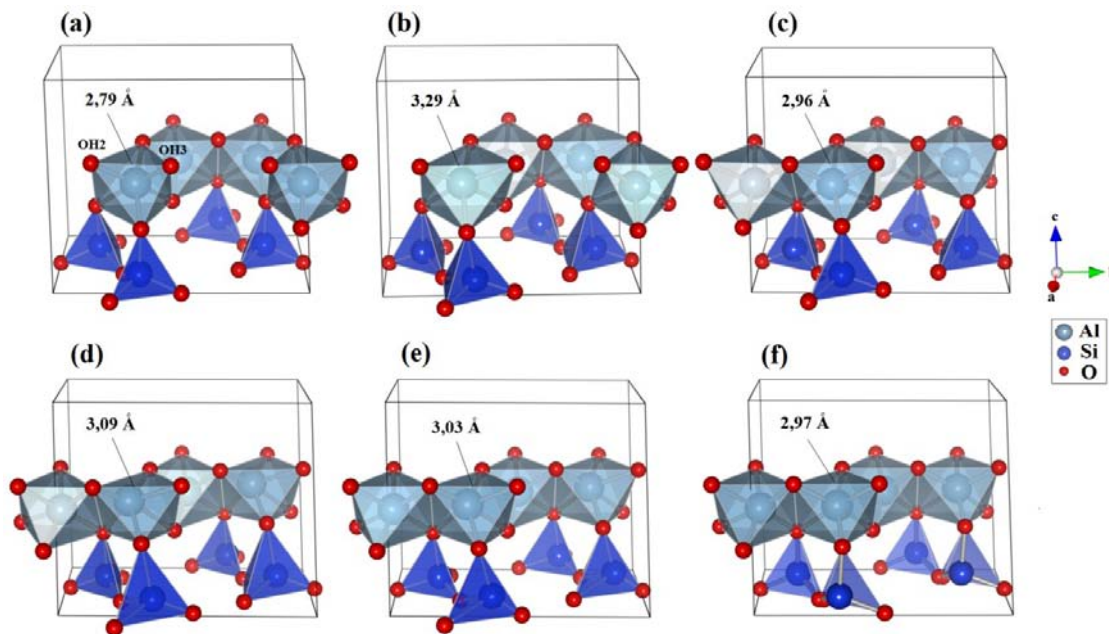
Figura 4.12 – Representações das estruturas cristalinas das Caulinitas (a) de partida e das amostras de argila: (b) ARG1, (c) ARG2, (c) ARG3, (d) ARG4 e (e) ARG3, destacando as celas unitárias monoclinicas (arestas de traços cheios), hexágonos formados por átomos de Al ao longo de [001], o ângulo entre os átomos Al1 – Al2 – Al1 e o ângulo entre os átomos Al2 – Al1 – Al2.



Fonte: O autor.

Nota: Representações geradas pelo programa computacional Vesta 2.1.5. Os dados da estrutura cristalina de partida da Caulinita foram gerados a partir de Bish e Dreele (1989).

Figura 4.13 – Representações das estruturas cristalinas da Caulinita obtidas a partir (a) dos dados cristalográficos de partida e do refinamento das argilas: (b) ARG1, (c) ARG2, (d) ARG3, (e) ARG4 e (f) ARG5; destacando os octaedros de Al e os tetraedros de Si em relação à cela unitária (arestas de traços cheios); as distâncias entre os átomos de O, ligados a átomos de H (OH2 e OH3); e em perspectiva do plano A ao longo de [100].



Fonte: O autor.

Nota: Representações geradas pelo programa computacional Vesta 2.1.5. Os dados da estrutura cristalina de partida da Caulinita foram gerados a partir de Bish e Dreele (1989).

As modificações das estruturas cristalinas da Caulinita (observadas nas Figura 4.12b-f e 4.13b-f) são causadas principalmente pela presença de Fe ocupando os sítios octaédricos no lugar do Al; como o Fe possui um raio iônico maior que do Al, este distorce a estrutura cristalina da Caulinita, reduzindo sua cristalinidade, aumentando sua área superficial e fazendo com que algumas posições octaédricas se tornem vazias.

Segundo Melo e Wypych (2009), o aumento da superfície específica de um argilomineral expõe maior quantidade de grupos OH responsáveis pela formação das cargas disponíveis na superfície, neste caso, da Caulinita, favorecendo a adsorção de íons e retenção de água, afetando assim na produção de plantas e na contaminação ambiental.

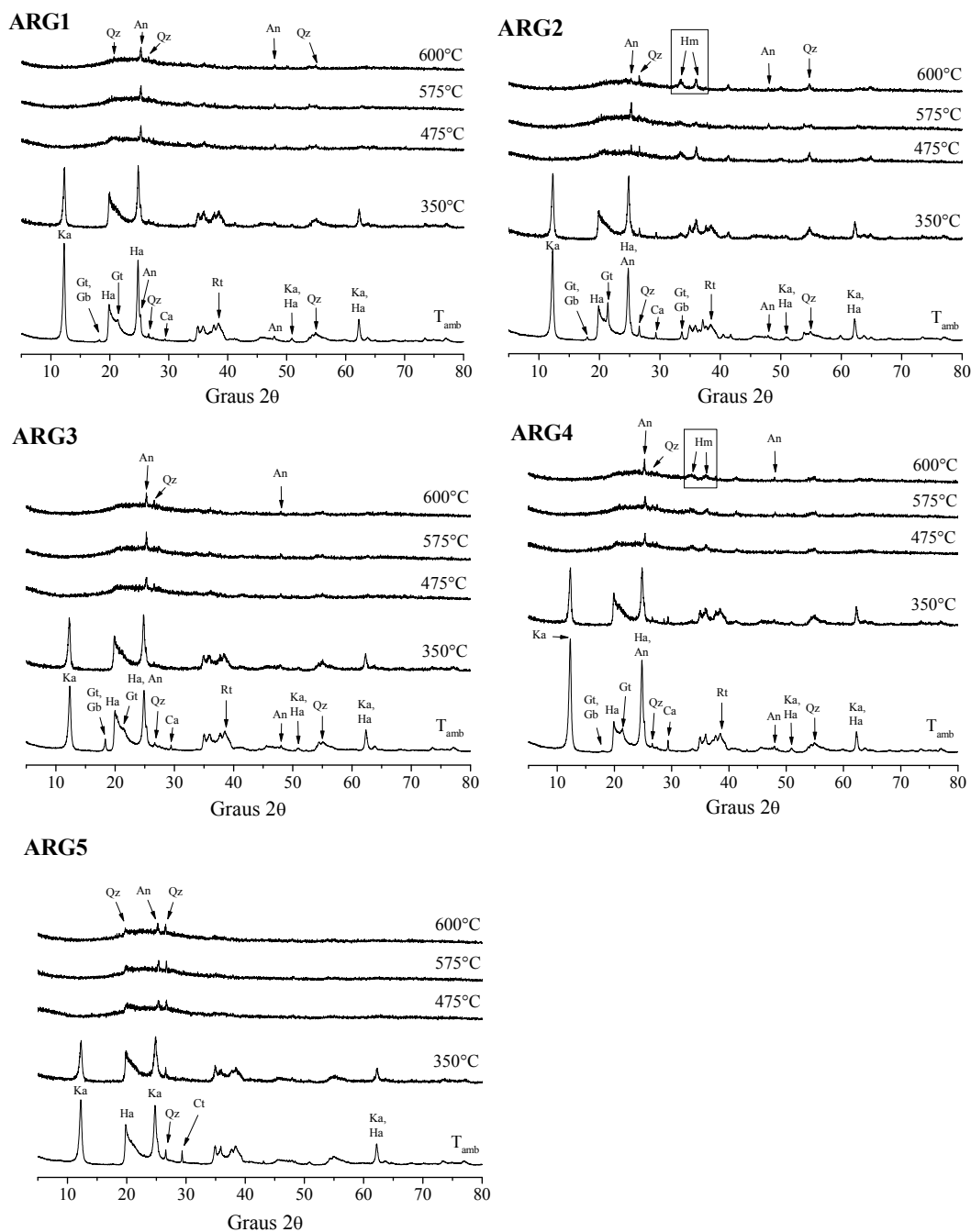
Assim, esse excesso de carga pode influenciar em uma maior ligação e empilhamento entre as camadas de caulinita ou outros argilominerais, formando também uma maior agregação entre a Caulinita e grãos de Quartzo, o que muitos trabalhos sobre horizontes coesos referem-se como “esqueleto de quartzo” preenchido por um “plasma caulínico”. Como a retenção de água é favorecida, essas ligações entre argilominerais podem se tornar enfraquecidas quando o solo é umedecido, tornando-se friável devido à quebra de ligações

causadas pelas moléculas de água entre as camadas. Essas ligações voltarão a ser intensas quando essas moléculas de água são retiradas a medida que o solo é seco, retomando o caráter coeso.

4.4 ANÁLISES TÉRMICAS

As amostras da fração argila foram submetidas às análises térmicas, aquecidas a temperaturas específicas, ocorrendo o desaparecimento de certos picos, o que indica a amorfização de alguns minerais presentes nas amostras, como indicam os gráficos da Figura 4.14. A 350°C observa-se desaparecimento dos picos da Gibbsita e a redução dos picos da Halosita e Caulinita. A 450°C os picos da Caulinita e Halosita desaparecem por completo. Acima dessa temperatura, restam apenas os picos do Quartzo e do Anatásio. Nas amostras ARG2 e ARG4, acima de 500°C aparecem os picos da Hematita (mostrando uma provável transformação de Goethita em Hematita (Hm)) (BRINATTI et al., 2010), sendo que nas demais amostras, estes picos não aparecem. Isto está de acordo com os resultados de FRX (Tabela 4.3), os quais os teores de Fe aparecem em maior quantidade nas amostras ARG2 e ARG4 (5,76 % e 3,92 %, respectivamente).

Figura 4.14 – Análise qualitativa de DRX em argilas de amostras de solos coesos nos ângulos de 3 a 80° (2 θ) pré-aquecidas a 350, 475, 575 e 600°C por duas horas.



Fonte: O autor.

Também, as amostras de argila foram submetidas a análises térmicas de DTA e TGA, a fim de investigar com mais detalhes os intervalos de temperatura aos quais ocorrem reações exotérmicas referentes aos processos de desidroxilação de minerais (Gibbsita e Caulinita) e relacioná-los com a amorfização destes mesmos minerais em argilas de solos

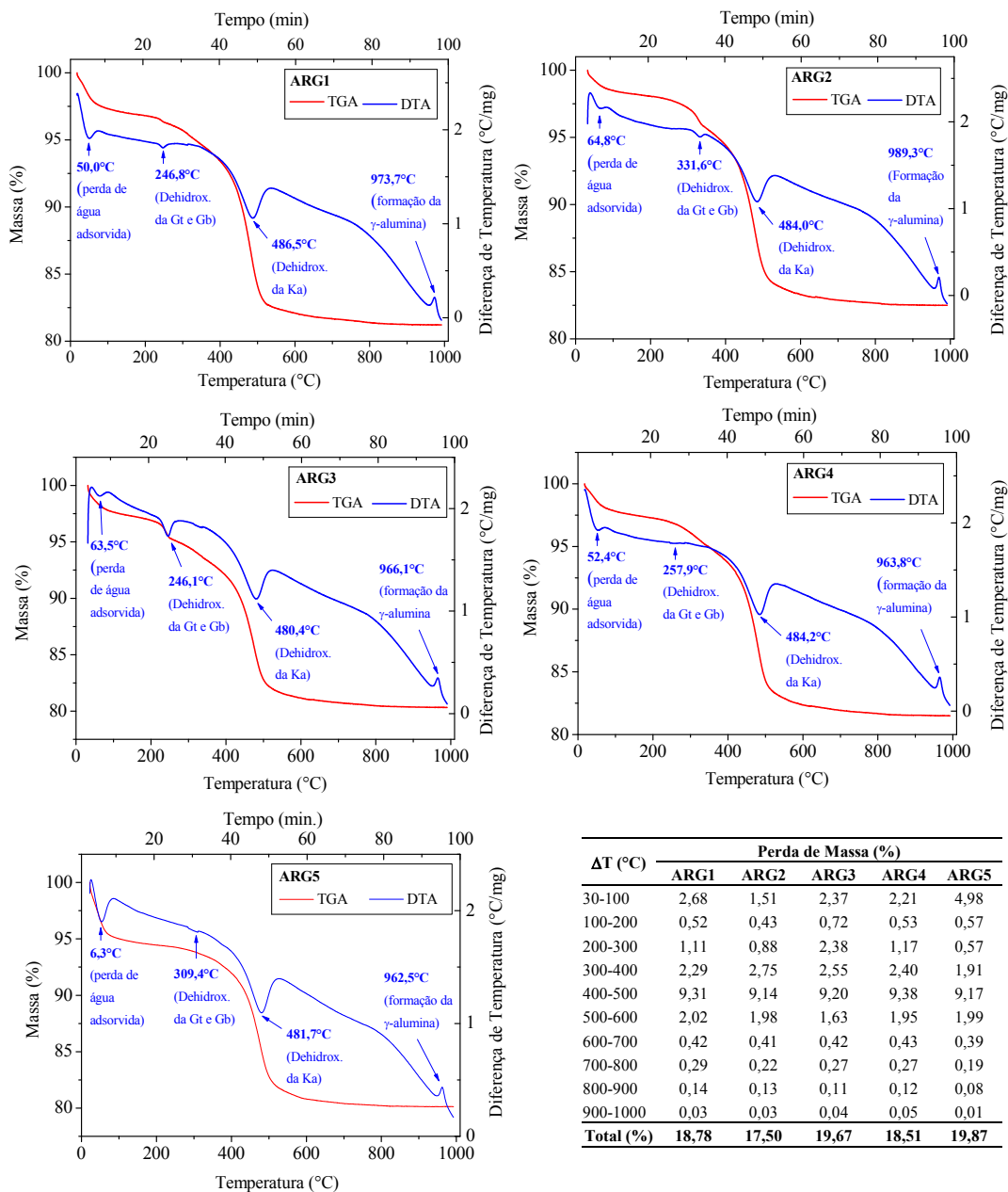
coesos. Sendo que o processo de aquecimento mostrado nos gráficos da Figura 4.14 foram realizados com temperaturas já propostas por Brinatti et al. (2010), Brinatti (2001) e Tan et al. (1986) em outros solos.

Nesses resultados, torna-se evidente o desaparecimento de certos picos a determinadas temperaturas devido à amorfização desses minerais. Torna-se evidente também, o desaparecimento dos picos da Goethita e a formação da Hematita nos solos que possuem maior teor de Fe. No fim do processo, restam apenas os picos referentes ao Quartzo, Anatásio e Rutilo, os quais deixam de ser cristalinos em temperaturas muito altas.

Os resultados da Figura 4.15 indicam as análises térmicas das amostras de argila por DTA e TGA, mostrando as regiões que ocorrem os processos endotérmicos e exotérmicos os quais devido a desidroxilação dos minerais Gibbsita e Caulinita, e a formação da γ -alumina (TEMUJIN et al., 2004; TAN; HAJEK; BARSHAD, 1986), essa análise foi realizada por meio da redução da porcentagem de massa das amostras com o aumento de temperatura ao longo do tempo.

Tendo como base as temperaturas de desidroxilação, indicadas nas curvas de DTA, as amostras de argila foram submetidas à FTIR e MR-DRX em regiões próximas onde a desidroxilação da Goethita, Gibbsita e Caulinita ocorre.

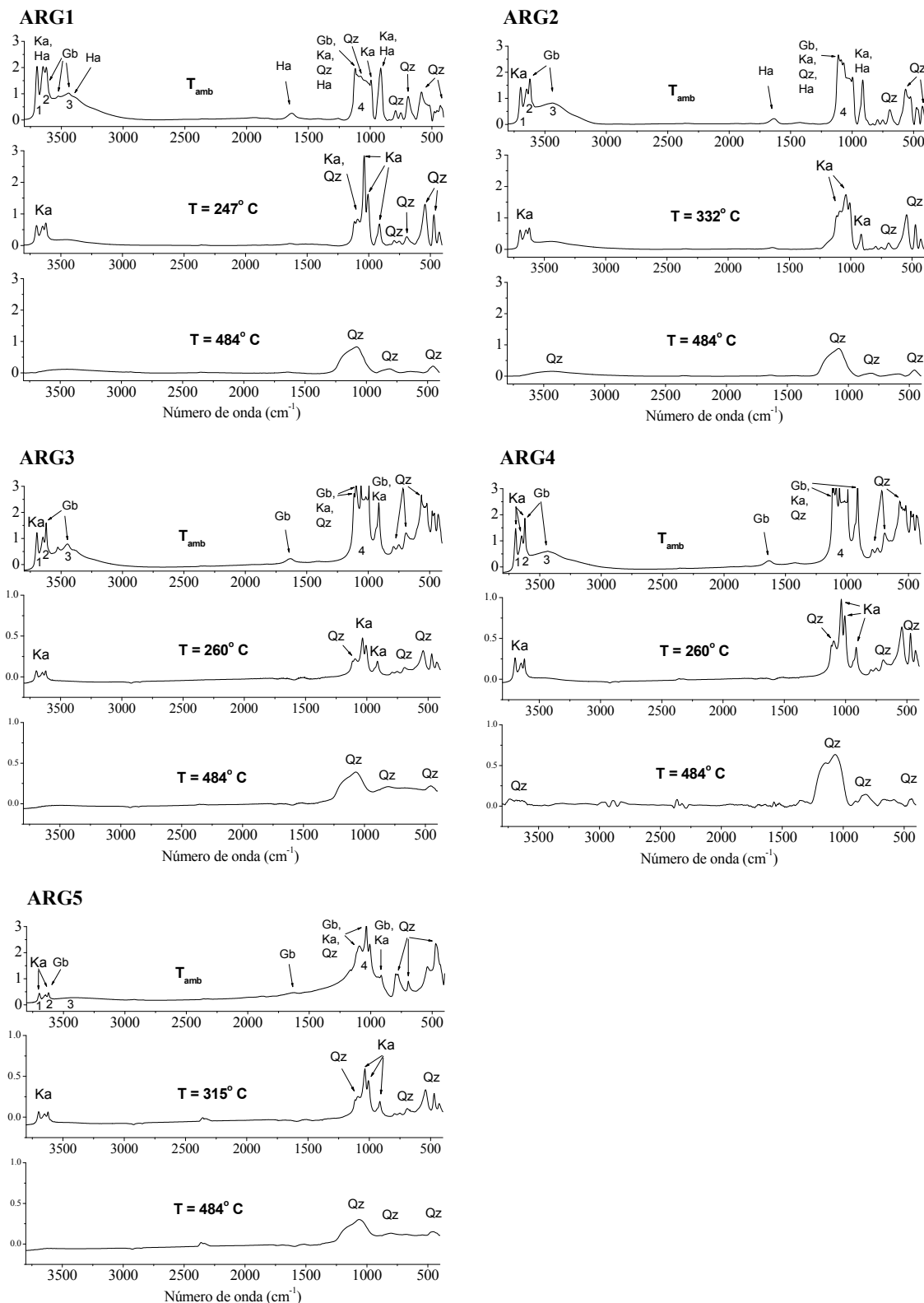
Figura 4.15 - Análise de TGA e DTA nas argilas dos solos coesos na faixa de 30 a 1000°C e tempo de análise. A tabela indica a perda de massa em certos intervalos de temperatura.



Fonte: O Autor.

Os resultados de FTIR para a fração argila aquecida nas respectivas temperaturas de DTA dos horizontes coesos dos solos são apresentados na Figura 4.16.

Figura 4.16 – Espectroscopia no FTIR das amostras de argila não aquecidas (T_{amb}) e aquecidas às temperaturas correspondentes.

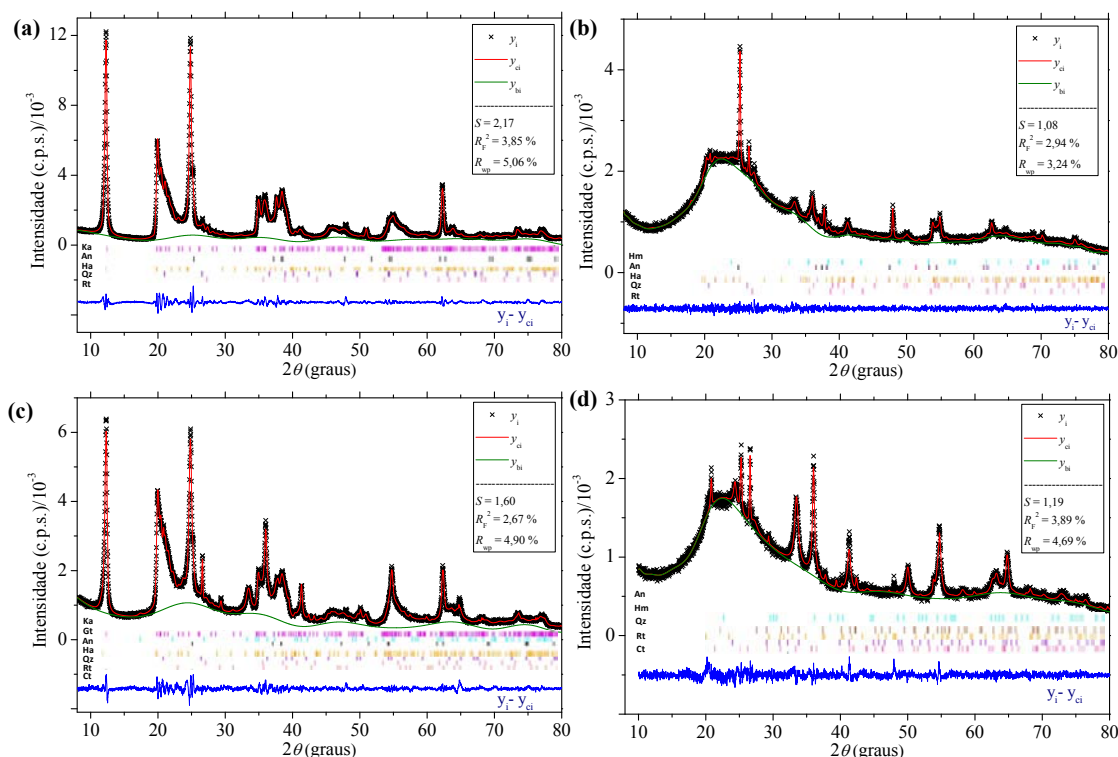


Fonte: Prandel et al. (2014c, 2013a).

Esses resultados revelaram a presença de bandas de absorção mais intensas na faixa de 3800 a 3300 cm^{-1} e 1200 a 400 cm^{-1} , as quais são características da Caulinita, Quartzo, Haloisita e Gibbsita (WHITE; ROTH, 1986). Quando essas amostras de argila foram aquecidas a temperaturas próximas a 246 e 332°C, a intensidade das bandas referentes à Gibbsita tornaram-se menos intensas a fração argila aquecida a 484°C predominaram apenas as bandas referentes ao Quartzo.

As análises pelo MR-DRX realizadas nas amostras da fração argila e relatadas por Prandel et al. (2014a) mostraram-se confiáveis por apresentarem índices de qualidade de refinamento baixos nos solos analisados. Deste modo, também foi possível obter resultados da quantificação dos minerais pelo MR-DRX da fração argila das amostras ARG1 e ARG2, aquecidos nas mesmas temperaturas da DTA, conforme mostrado na Figura 4.17 e Tabela 4.12, cuja tabela, também apresenta os resultados de Prandel et al. (2014a) com a finalidade de comparação.

Figura 4.17 – Gráficos dos refinamentos pelo MR-DRX nas amostras ARG1 aquecida à (a) 247°C, à (b) 484°C, e ARG2 aquecida à (c) 332°C e à (d) 484°C.



Fonte: Prandel et al. (2014c, 2013a).

Tabela 4.12 – Resultados de quantificação do refinamento pelo MR-DRX de minerais das amostras de ARG1 e ARG2 aquecidas em temperaturas pré-estabelecidas na DTA.

Mineral	ARG1			ARG2		
	T _{amb} (%)	247°C (%)	484°C (%)	T _{amb} (%)	332°C (%)	484°C (%)
Ka	55,4 (1)	56,67 (7)	-	58,1 (1)	63,71 (7)	-
Gt	1,4 (1)	-	-	7,27 (9)	7,08 (8)	-
An	1,56 (3)	5,70 (6)	31,11 (2)	1,33 (5)	10,07 (8)	7,42 (2)
Gb	3,00 (7)	-	-	2,59 (8)	-	-
Ha	37,3 (2)	35,70 (6)	39,70 (3)	25,8 (3)	14,53 (8)	-
Qz	0,65 (3)	0,92 (3)	5,43 (2)	4,1 (1)	2,11 (4)	10,68 (2)
Rt	0,35 (3)	1,01 (3)	7,52 (2)	0,21 (3)	1,43 (6)	13,43 (3)
Ct	0,34 (5)	-	-	0,53 (3)	1,08 (5)	0,89 (2)
Hm	-	-	16,89 (2)	-	-	67,58 (1)

Fonte: Adaptada por Prandel et al. (2014a, 2014c, 2013a).

Esses resultados indicaram a amorfização completa da Gibbsita em ambas as frações argila nas temperaturas de desidroxilação da Gibbsita mostradas na DTA. Também ocorreu a amorfização da Goethita (247 e 332°C) apenas na ARG1. Outras fases cristalinas não foram alteradas significativamente (Caulinita e Halosita), enquanto outras fases tiveram suas porcentagens aumentadas (Anatásio, Rutilo e Quartzo). Esse aumento está relacionado com a nova redistribuição de porcentagens devido à amorfização total ou parcial de alguns minerais Gibbsita e Caulinita, e à redução da sobreposição de alguns picos, os quais evidenciam os picos de menor intensidade dos minerais Anatásio, Rutilo e Quartzo, levando em consideração que a quantificação é somente em relação à porção cristalina da amostra.

É possível estabelecer uma relação entre temperaturas de desidroxilação e amorfização da Gibbsita e Caulinita, e diferenciação de temperatura de amorfização da Gibbsita entre duas amostras analisadas com o uso da DTA. Esses resultados são confirmados pela FTIR de forma qualitativa e pela quantificação dos minerais por DRX junto com o MR, nas respectivas temperaturas.

Os resultados da Tabela 4.12 estão consistentes com a afirmação de Jonas e Solymar (1970), que a substituição de Fe por Al aumenta a temperatura de transformação Goethita-Hematita. Isso foi comprovado com as diferentes temperaturas de desidroxilação da Goethita e formação da Hematita em dois solos horizontes coesos (ARG1 e ARG2).

A Caulinita em seu estado puro normalmente apresenta picos endotérmicos de desidroxilação de 500 a 600°C (TAN; HAJEK; BARSHAD, 1986), sendo que esse comportamento também foi observado nas Caulinitas de solos brasileiros (BRINATTI et al., 2010; FABRIS et al., 2009; BRINATTI, 2001). Porém, Ferreira et al. (2012) afirmam que as temperaturas de desidroxilação da Caulinita podem ocorrer abaixo dessa faixa de valores (< 500°C) para certos solos, podendo estar associado a defeitos estruturais desse mineral, e como já mostrado, esses defeitos estão relacionados com as substituições isomórficas. Com isso, é

comprovado, em termos de análises térmicas, que as Caulinitas de horizontes coesos apresentam um comportamento diferenciado, possuindo menor estabilidade térmica, onde o processo de desidroxilação ocorre em todos os solos à temperaturas consideravelmente inferiores (entre 480 e 486 °C).

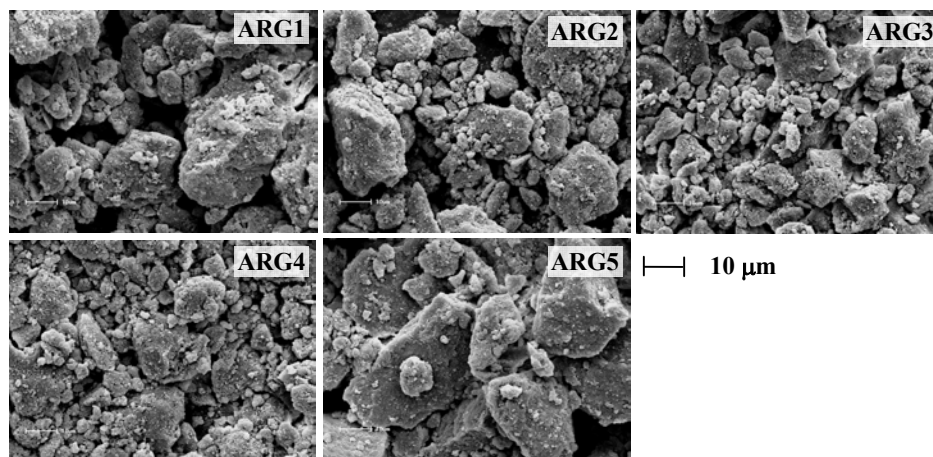
4.5 ANÁLISES MICROSCÓPICAS

As análises microscópicas foram realizadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia de Força Atômica (AFM) a fim de comparação com as técnicas de MR-DRX, FRX e FTIR.

4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Resultados obtidos a partir da MEV indicam a diferença aparente nos tamanhos de grãos entre as amostras de fração argila da Figura 4.18, as quais estão relacionadas com os diversos graus de coesão e a variação considerável da proporção de minerais presentes nas amostras indicados no MR-DRX. As partículas de tamanhos maiores são compostas de grandes agregados de argilominerais como Caulinita, Halosita, Goethita e Anatásio (MELO et al., 2002a).

Figura 4.18 – Micrografias por MEV de ARG dos solos coesos na ordem de 10 μm (aumento de 1000 vezes).

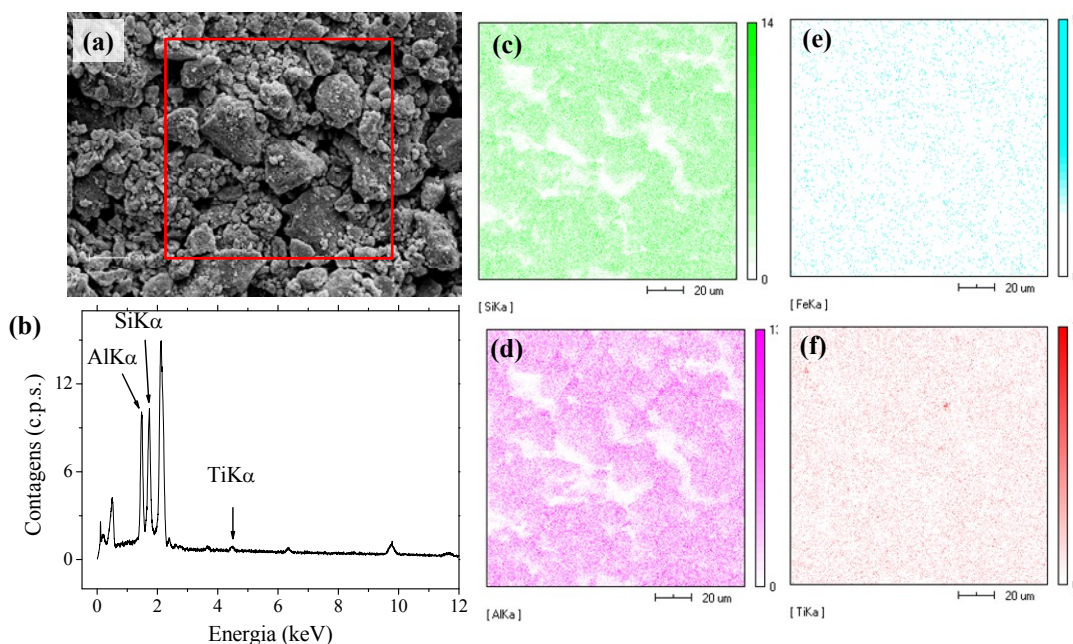


Fonte: O Autor.

O mapeamento por EDS de uma das amostras de argila, mostrado na Figura 4.19, indicam a distribuição uniforme de Si e Al em grande quantidade [46,7 % (Figura 4.19c) e 39,9 % (Figura 4.19d), respectivamente], devido ao predomínio da Caulinita e Halosita. Os

elementos Fe e Ti também são observados, porém, em baixa quantidade [3,5 % (Figura 4.19e) e 4,9 % (Figura 4.19f), respectivamente], devido a presença de Goethita, Anatásio e Rutilo. As porcentagens dos elementos mais abundantes nas amostras são semelhantes às obtidas em FRX em modo semiquantitativo e quantitativo. Deve-se salientar que o mapeamento por EDS é realizado em uma pequena região da superfície da amostra, enquanto a FRX é realizada em uma área muito maior e com a amostra na forma de pó.

Figura 4.19 – Micrografia por MEV da ARG1 com mapeamento por EDS na ordem de 20 μm . (a) Imagem de MEV; (b) Espectro de EDS; Mapeamento dos elementos presentes ao longo da superfície da amostra: (c) Si (46,7 %), (d) Al (39,9 %), (e) Fe (8,5 %) e (f) Ti (4,9 %).



Fonte: O Autor.

Resultados a partir da MEV (Figura 4.20) indicam a semelhança de microestrutura dos grãos de quartzo na fração areia grossa de todas as amostras, diferente da fração argila (Figura 4.18). Também, outra característica comum entre as frações areia dos solos analisados é a predominância dos grãos de quartzo e seus formatos de arredondados a subangulares, característica marcante em solos com intenso processo de intemperismo (LIMA NETO et al., 2010; MELO et al., 2002a).

O mapeamento por EDS em um dos grãos de Quartzo (Figura 4.21) indicam que além da distribuição uniforme do elemento Si [97,6 % (Figura 4.21c)], o que era esperado, foi encontrado uma porcentagem considerável de Al [2,4 % (Figura 4.21d)]. Isso pode estar relacionado com a substituição isomórfica de Si por Al nos sítios tetraédricos do quartzo, ou

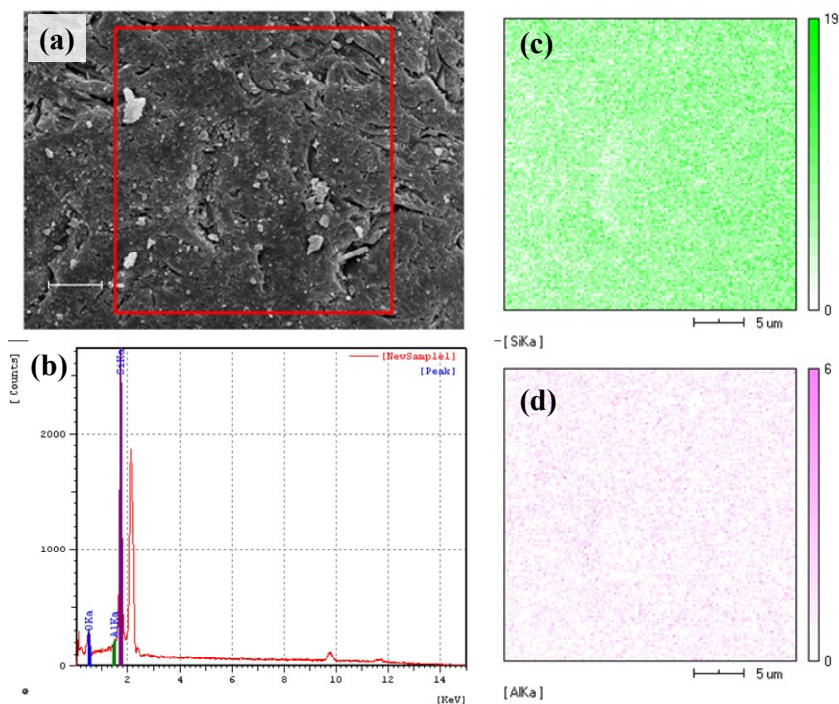
argilominerais impregnados na superfície dos grãos de quartzo, as quais atuam como agentes cimentantes (LIMA NETO et al., 2010).

Figura 4.20 – Micrografias por MEV de AG dos solos coesos na ordem de 100 μm .

100 μm

Fonte: O Autor.

Figura 4.21 – Micrografias por MEV da AG1 com mapeamento por EDS na ordem de 5 μm sobre a superfície do Quartzo. (a) Imagem de MEV; (b) Espectro de EDS; Mapeamento dos elementos presentes ao longo da superfície da amostra: (c) Si (97,6 %), (d) Al (2,4 %).



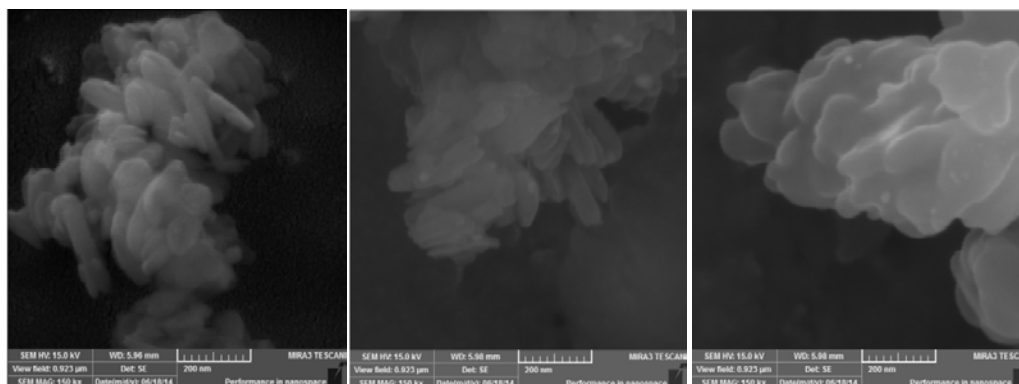
Fonte: O Autor.

Há grande probabilidade que minerais da fração argila tenham ficado retidos na fração areia grossa durante o processo de dispersão e separação física das amostras. Outra característica que pode também ser observada é a semelhança dos diâmetros desses aglomerados de partículas impregnadas na superfície do Quartzo com os diâmetros de partículas das amostras de argila das Figuras 4.18 e 4.19.

Essas análises não apresentaram resolução suficiente para observar os argilominerais do solo de forma mais detalhada, a qual pode revelar possíveis formatos e hábitos de alguns cristalitos. Consequentemente, com o uso do FEG foi possível aumentar a resolução das imagens para escala nanométrica (~ 200 nm), como mostra a Figura 4.22 da análise de FEG nas amostras ARG2, ARG3 e ARG5. Uma maior presença de aglomerados e empilhamentos das partículas foi devido ao processo de preparação e fixação diretamente no porta-amostra. Não foi possível obter imagens semelhantes nas amostras ARG1 e ARG4 devido a presença de muitos aglomerados em todos os pontos do porta-amostra.

Pode-se observar que as partículas apresentam-se em diversos formatos para cada solo. Isso pode ser justificado pelo fato que cada amostra apresenta minerais com teores variados. As argilas que apresentaram partículas com formatos mais variados foram as amostras ARG2 e ARG3, e como comprovado nos resultados pelo MR-DRX. Essas amostras, além de apresentar altos teores de Caulinita e Halosita, contém teores consideráveis de Goethita, que possui formatos alongados, Gibbsita, Anatásio e Rutilo, os quais geralmente possuem formatos tubulares ou formas indefinidas. A ARG5 apresenta apenas altos teores de Caulinita e Halosita, e quantidades consideráveis de Anatásio, portanto, há baixa variabilidade das formas das partículas na amostra ARG5 (Figura 4.22).

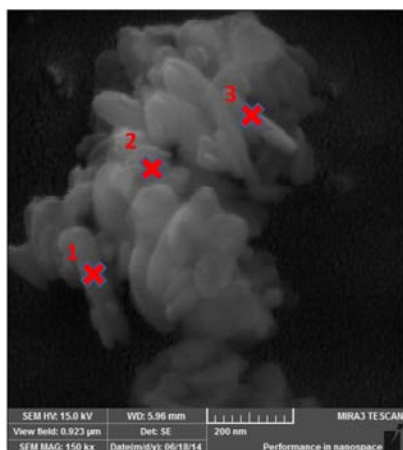
Figura 4.22 – Micrografias por MEV-FEG das amostras de argila em escala de 200 nm.



Fonte: O autor.

Também foi possível analisar por meio do EDS o valor médio da porcentagem de elementos químicos presentes em cada ponto da amostra como é apresentado na Figura 4.23. Esses resultados mostram maiores porcentagens para o Si e Al, e menor teor de Fe, como era esperado, os quais estão de acordo com os resultados de FRX já apresentados. Nas demais amostras esses resultados foram semelhantes.

Figura 4.23 – Micrografias por MEV-FEG em ARG1 e estimativa da porcentagem em peso de elementos químico por EDS em três pontos da amostra.



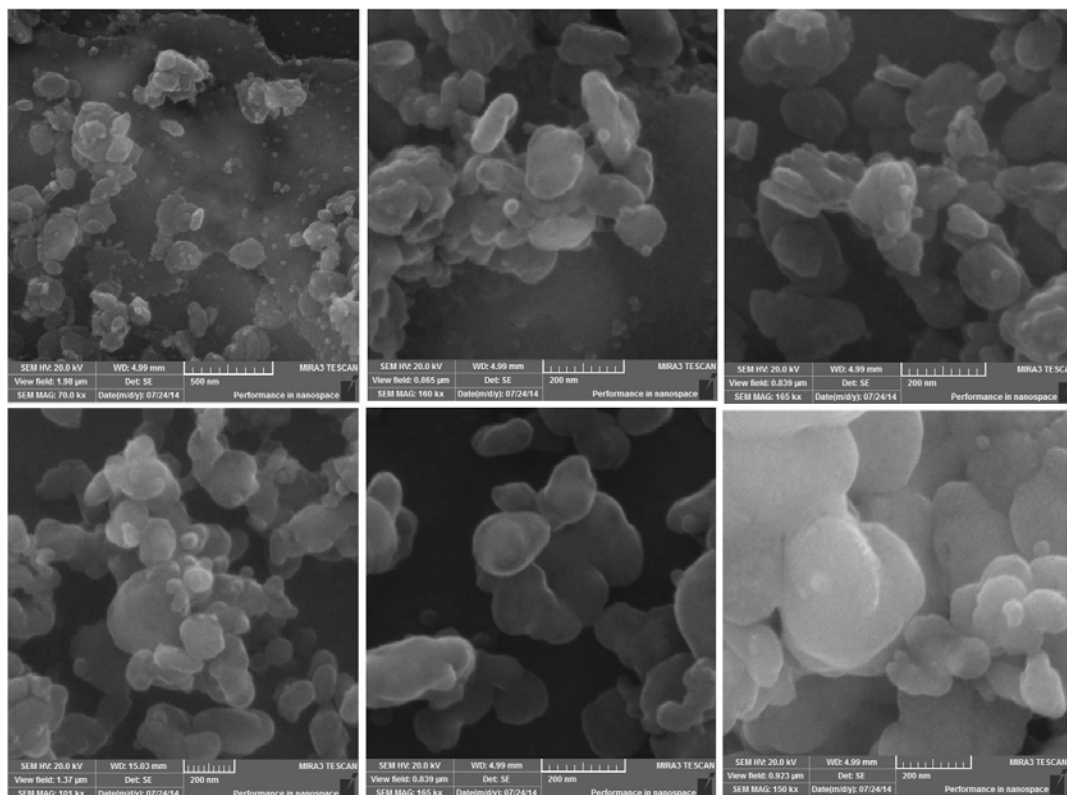
Elemento	Porcentagem por amostra		
	1	2	3
Al	36 (2)	37 (1)	40 (2)
Si	54 (2)	53 (1)	60 (2)
Fe	11 (3)	11 (2)	-

Fonte: O autor.

A desvantagem dessas primeiras análises foram que as amostras em pó, depositadas diretamente nos porta-amostras, resultaram em imagens com muitos aglomerados de partículas. Assim, os resultados seguintes são referentes ao segundo método de preparação de amostras para MEV-FEG.

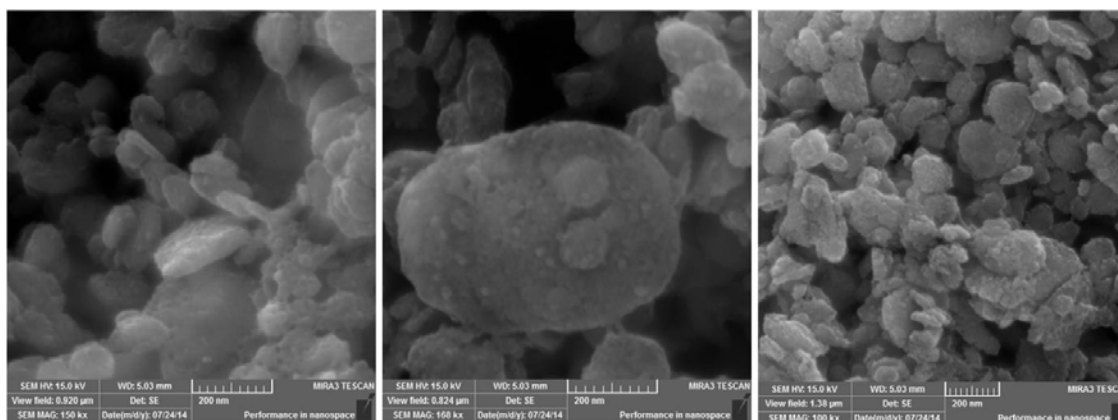
Os resultados das Figuras 4.24 e 4.25 indicaram a presença de partículas mais isoladas nas amostras ARG1 e ARG2, respectivamente, podendo ser observados seus contornos com maior clareza. Devido ao fato das amostras terem sido depositadas diretamente no substrato de Al, não foi possível obter o teor de elementos químicos por EDS, já que a porcentagem de Al tornou-se predominante.

Figura 4.24 – Micrografias por MEV-FEG da ARG1, detalhando os contornos de suas partículas.



Fonte: O autor.

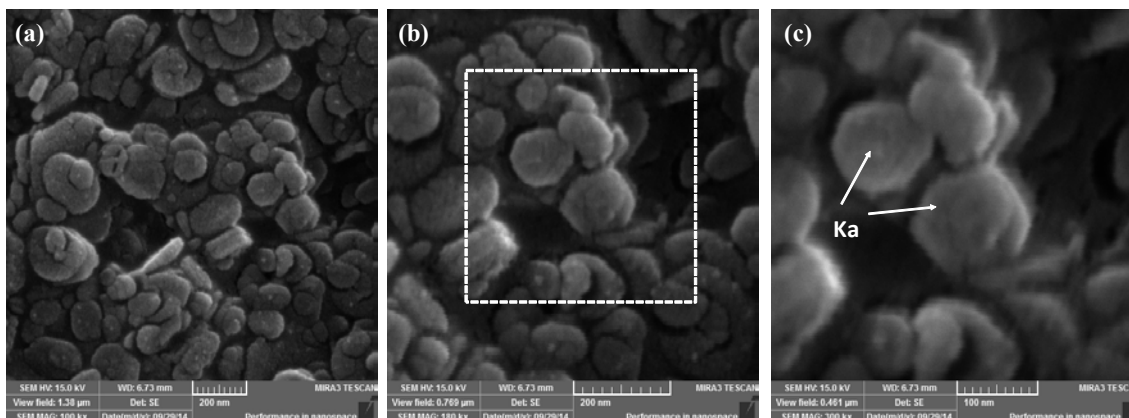
Figura 4.25 – Micrografias por MEV-FEG da ARG2, detalhando os contornos de suas partículas.



Fonte: O autor.

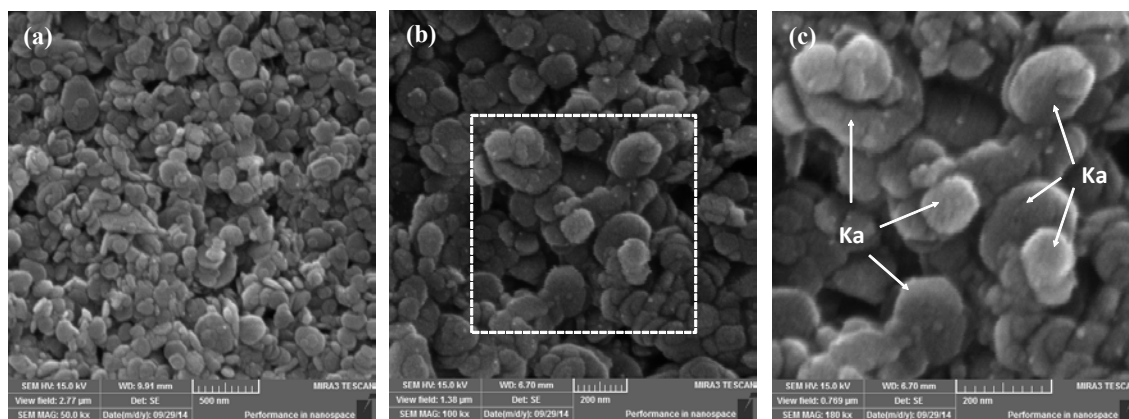
Os resultados seguintes mostram micrografias por MEV-FEG utilização de amostras de argila, preparadas de acordo com o terceiro procedimento. As Figuras 4.26 a 4.30 mostram as principais imagens de MEV-FEG, para as cinco amostras de argila, indicando os argilominerais mais prováveis de acordo com suas morfologias.

Figura 4.26 – Micrografias por MEV-FEG da ARG1 com aumento de (a) 100.000 vezes, (b) 180.000 vezes e (c) 300.000 vezes, identificado Caulinita de acordo com sua morfologia.



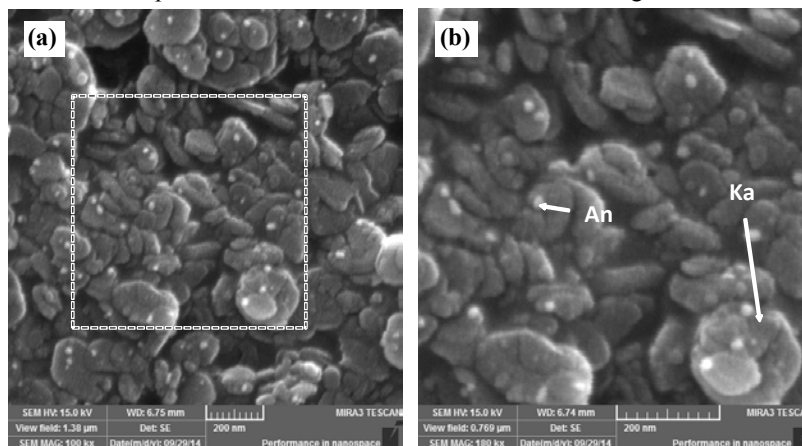
Fonte: Adaptada de Prandel et al. (2015).

Figura 4.27 – Micrografias por MEV-FEG da ARG2 com aumento de (a) 50.000 vezes, (b) 100.000 vezes e (c) 180.000 vezes, identificado os possíveis minerais de acordo com suas morfologias.



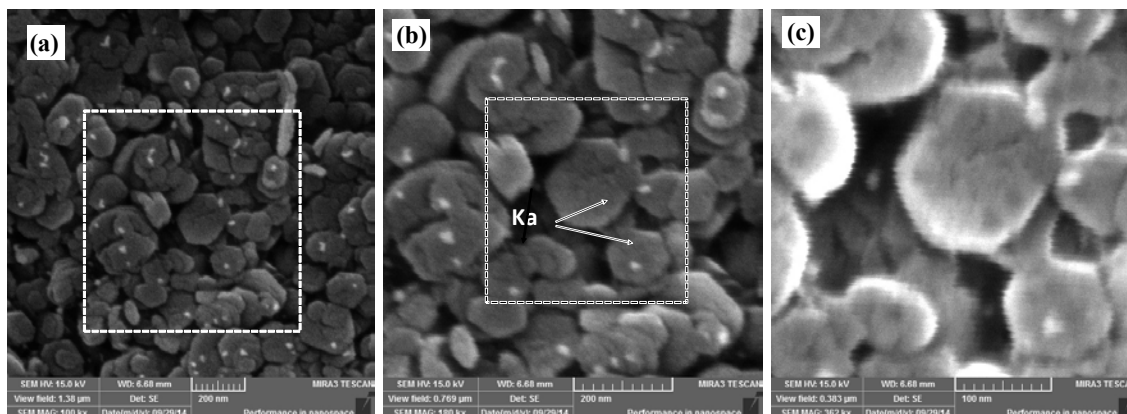
Fonte: Adaptada de Prandel et al. (2015).

Figura 4.28 – Micrografias por MEV-FEG da ARG3 com aumento de (a) 100.000 vezes e (b) 180.000 vezes, identificado os possíveis minerais de acordo com suas morfologias.



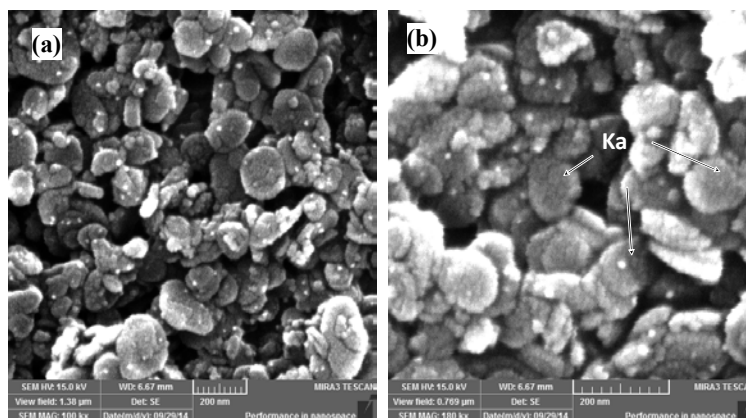
Fonte: Adaptada de Prandel et al. (2015).

Figura 4.29 – Micrografias por MEV-FEG da ARG4 com aumento de (a) 100.000 vezes, (b) 180.000 vezes e (c) 362.000 vezes, identificado os possíveis minerais de acordo com suas morfologias.



Fonte: Adaptada de Prandel et al. (2015).

Figura 4.30 – Micrografias por MEV-FEG da ARG5 com aumento de (a) 100.000 vezes e (b) 180.000 vezes, identificado os possíveis minerais de acordo com suas morfologias.



Fonte: Adaptada de Prandel et al. (2015).

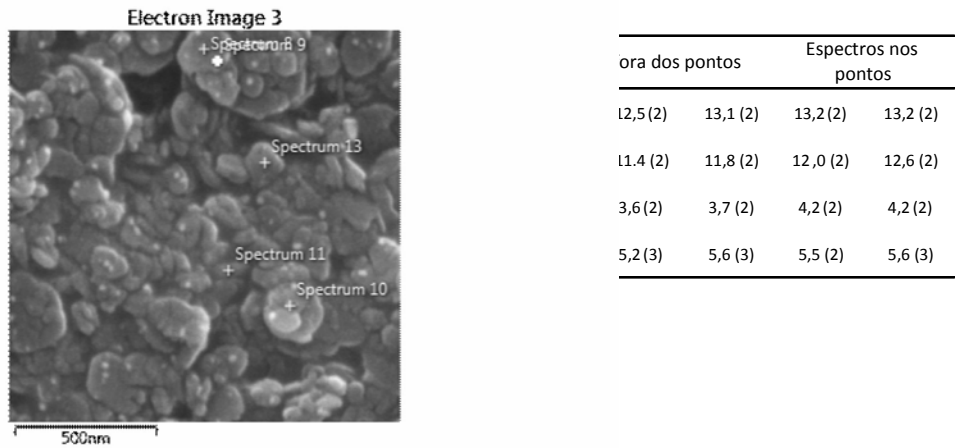
As imagens referentes às argilas com maiores microdeformações (ARG4 e ARG5 das Figuras 4.29 e 4.30, respectivamente) apresentam com menor frequência partículas com formatos hexagonais quando observadas em [001], diferente das demais argilas. Isso comprova por meio de MEV uma diferença entre argilas de horizontes coesos com diversos graus de microdeformações e substituições isomórficas.

As partículas em formatos esféricos em tamanhos menores que a Caulinita encontradas em todas as argilas das imagens por MEV estão associadas às Halóisitas esferoidais, não encontrando-se em nenhuma das imagens Halóisitas tubulares (MELO; WYPYCH, 2009) e isso está de acordo com o que foi observado por Adamo et al. (2001) que maiores teores de Fe estão associados às Halóisitas esféricas. Assim, como foi mostrado nos resultados de teores de substituição isomórfica (Tabela 4.10), todas as Halóisitas de

horizontes coesos apresentam altas porcentagens de Fe por substituição, justificando seus formatos esféricos.

Supõe-se que a grande quantidade de partículas claras impregnadas nas partículas maiores do ARG3 (Figura 4.28) seja de Anatásio, já e que os resultados de EDS sobre essas partículas evidenciaram uma maior porcentagem de Ti como mostra a Figura 4.31.

Figura 4.31 – Micrografias por MEV-FEG e EDS da ARG3 em cinco regiões dessa amostra, indicando a estimativa da porcentagem dos principais elementos químicos.

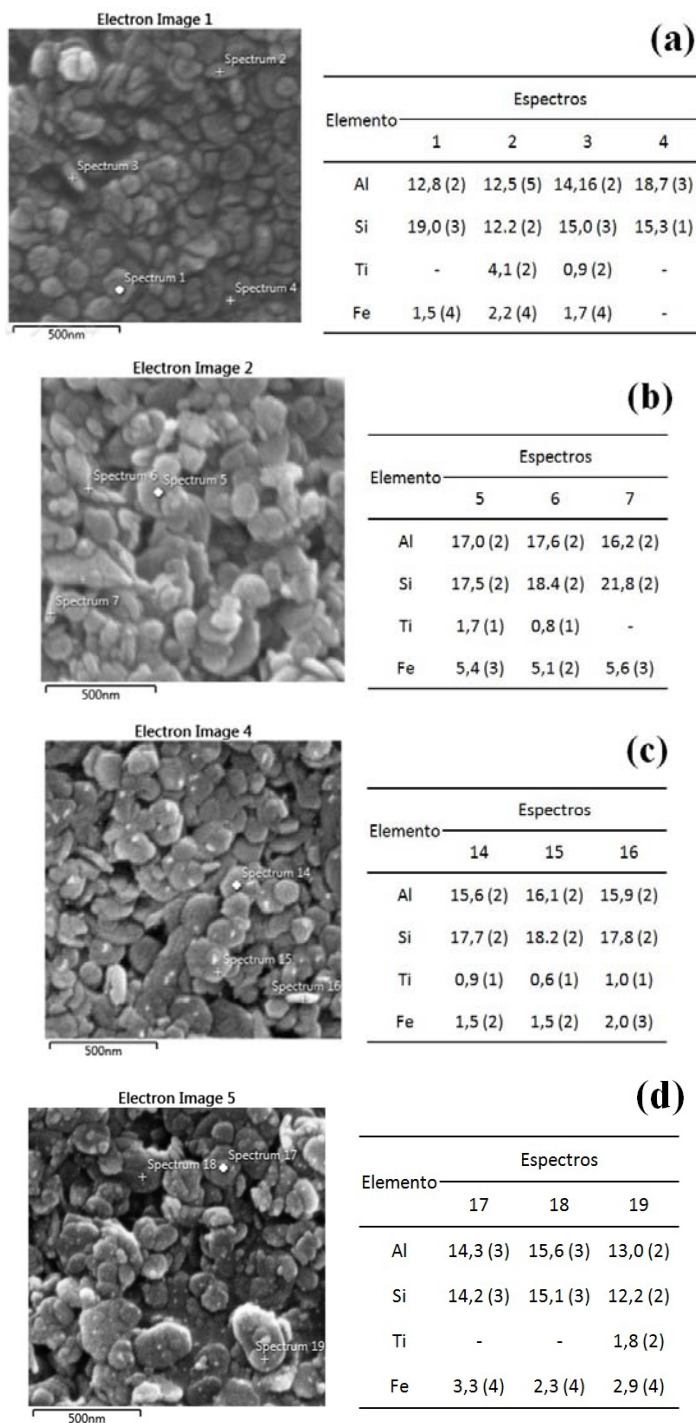


Fonte: O autor.

As porcentagens dos elementos químicos por EDS também foram obtidas em outros pontos pré-estabelecidos das demais amostras como é apresentado nas imagens da Figura 4.32.

Resultados revelam grandes porcentagens de Al e Si e com valores equilibrados nas supostas regiões onde há formatos hexagonais e que consequentemente pertençam ao mineral Caulinita. A Figura 4.32b indica maiores teores de Fe comparados com as demais amostras. Isso confirma os altos teores de Fe (obtidos por FRX), maior porcentagem de Goethita (obtida pelo MR-DRX).

Figura 4.32 – Micrografias por MEV-FEG e EDS da amostra de argila dos demais solos, indicando a estimativa da porcentagem dos principais elementos químicos: (a) ARG1, (b) ARG2, (c) ARG4 e (d) ARG5.



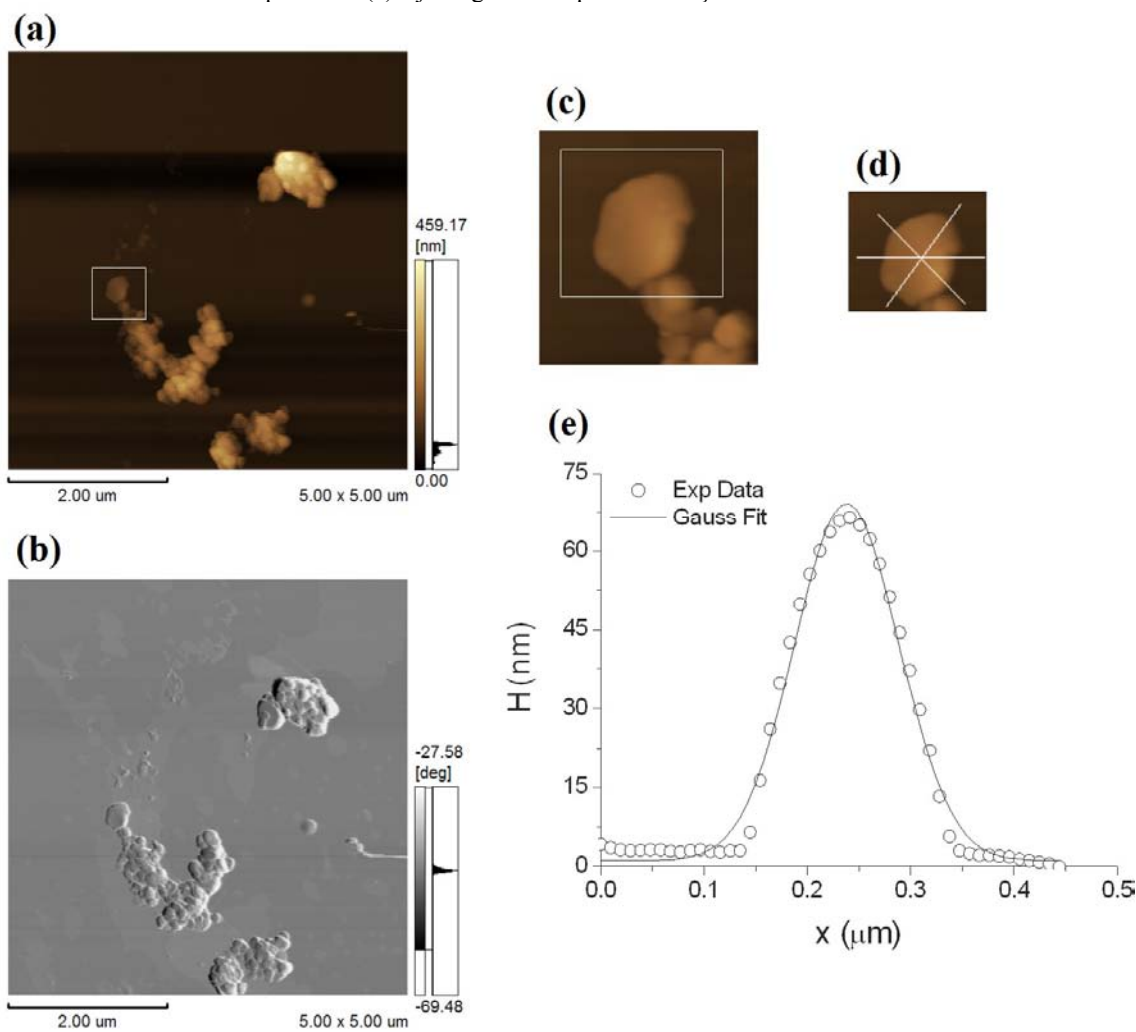
Fonte: O autor.

4.5.2 Microscopia de força atômica

As análises de MEV possibilitaram detalhar e comparar com MR-DRX importantes características de argilominerais, porém, essas análises não puderam fornecer informações de como as lâminas octaédricas e tetraédricas dos argilominerais estão empilhadas e como um valor médio de empilhamentos de camadas pode ser obtido. Para isso foram realizadas análises por AFM às quais fornecem a topografia de amostras.

A Figura 4.33 mostra as imagens AFM das partículas na concentração de 10 mg, o modo de obtenção das transecções e o ajuste gaussiano para estimar a largura das partículas.

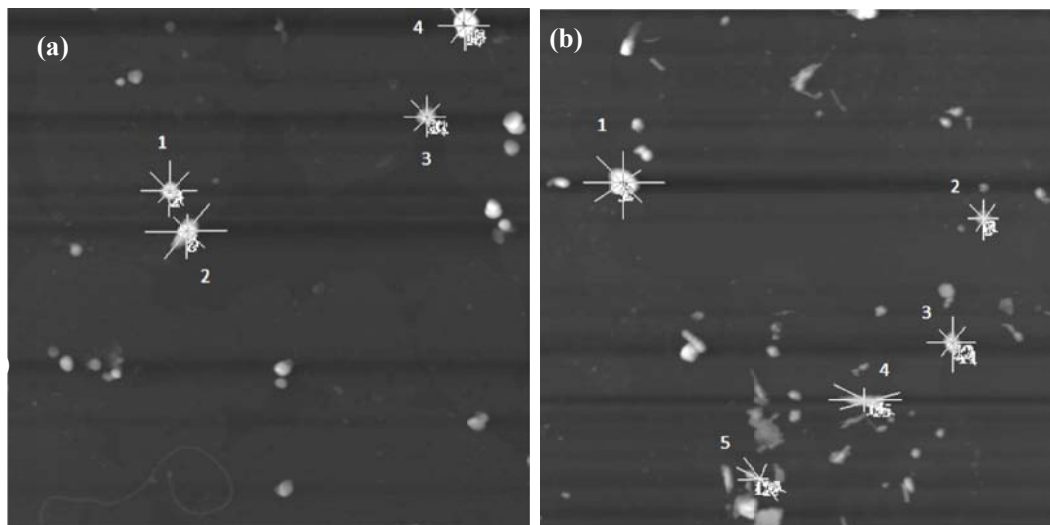
Figura 4.33 – Imagem de AFM das partículas de argilominerais da ARG1 em uma área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. (a) Imagem da altura. (b) Imagem de fase. (c) Imagem destacando uma das partículas analisadas. (d) Transecções cruzadas sobre uma das partículas analisadas para análise da altura (H) e da FWHM média dessa partícula. (e) Ajuste gaussiano para a obtenção da FWHM.



Fonte: O autor.

A Figura 4.34 mostra as imagens AFM das partículas nas concentrações de 20 e 30 mg e suas respectivas transecções.

Figura 4.34 - Imagem topográfica por AFM das partículas de ARG1, impregnadas em mica, nas concentrações de (a) 20 mg e (b) 30 mg em uma área de $5\mu\text{m}^2$.

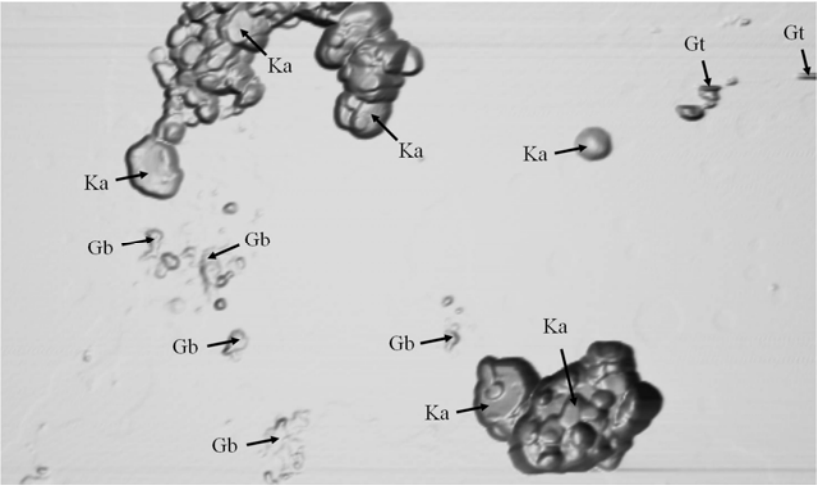


Fonte: O autor.

Detalhes da imagem da Figura 4.33a é mostrada na Figura 4.35, destacando os formatos das partículas. Como já mostrado, formatos euedrais com hábitos hexagonais são referentes à Caulinita, os quais estão localizados em regiões de maiores aglomerados e empilhamentos; as partículas alongadas estão associados à Goethita; e os formatos irregulares, geralmente estão associados ao mineral Gibbsita (DIAS et al., 2013). As partículas euedrais com hábitos hexagonais tendendo para formatos esféricos podem estar associados a presença de Halosita (MELO; WYPYCH, 2009).

A partir das imagens da Figuras 4.33 e 4.34, foram obtidos os diâmetros das partículas em diversos pontos das imagens como é mostrado na Tabela 4.13. Fazendo-se uma comparação entre as 3 imagens das Figuras 4.33 e 4.34 e os resultados da Tabela 4.13, as maiores concentrações (20 e 30 mg) resultaram em maiores aglomerados e empilhamento de camadas de argilo-minerais com alturas máximas de 146 nm para 20 mg e 131 nm para 30 mg. Empilhamentos menores foram encontrados na amostra de menor concentração (10 mg), sendo observadas alturas médias de 67 nm. Nenhuma imagem de AFM foi detectada nas amostras de 5 mg de concentração, mostrando que a essa concentração, partículas de argila dispersas em 100 ml de água, raramente são adsorvidos pela mica.

Figura 4.35 - Detalhe da imagem topográfica por AFM das partículas de ARG1, na concentração de 10 mg, indicando os formatos das partículas associados a cada argilomineral.



Fonte: O autor.

Tabela 4.13 – Alturas (H) e larguras a meia altura calculadas manualmente (LMA) e a partir de ajuste gaussiano (FWHM) das partículas selecionadas nas imagens de AFM em três concentrações (10 mg, 20 mg e 30 mg) para ARG1. Para cada partícula analisada foram traçadas 3 a 4 transecções cruzadas (T1, T2, T3 e T4). Os valores indicados nos parênteses representam a covariância (CV).

Concentrações		10 mg			20 mg			30 mg		
Partículas		1	2	3	2	3	4	1	2	3
T1	H (nm)	90	69	63	100	95	142	129	57	107
	LMA (μm)	0,26	0,14	-	0,25	0,11	0,23	0,22	0,13	0,17
	FWHM (μm)	0,26	0,12	0,08	0,24	0,10	0,20	0,19	0,10	0,14
T2	H (nm)	68	68	62	97	100	142	137	59	104
	LMA (μm)	0,31	0,14	-	0,16	0,13	0,21	0,22	0,13	0,12
	FWHM (μm)	0,29	0,12	0,08	0,14	0,13	0,19	0,20	0,10	0,11
T3	H (nm)	68	68	64	106	94	139	128	58	108
	LMA (μm)	0,31	0,14	-	0,20	0,13	0,23	0,24	0,12	0,14
	FWHM (μm)	0,29	0,12	0,08	0,17	0,11	0,20	0,21	0,11	0,12
T4	H (nm)	82	67	-	96	97	146	130	56	109
	LMA (μm)	0,24	0,13	-	0,16	0,13	0,19	0,27	0,11	0,12
	FWHM (μm)	0,21	0,12	-	0,15	0,12	0,17	0,24	0,10	0,11
Média (CV)	H (nm)	78	67	63	100	96	142	131	58	107
		(13%)	(3%)	(2%)	(5%)	(3%)	(2%)	(3%)	(2%)	(2%)
	Número de camadas de Ka	106	97	88	-	-	-	-	-	-
	LMA (μm)	0,28	0,14	-	0,19	0,13	0,22	0,24	0,12	0,14
		(13%)	(2%)	-	(22%)	(7%)	(9%)	(9%)	(8%)	(16%)
	FWHM (μm)	0,26	0,12	0,08	0,17	0,11	0,19	0,21	0,10	0,12
		(15%)	(3%)	(0%)	(24%)	(10%)	(8%)	(10%)	(4%)	(14%)
Número estimado de cristalitos		9	5	3	-	-	-	-	-	-

Fonte: O autor.

Esses resultados indicam que a utilização de maiores concentrações de argila no processo de preparação das amostras corroboraram para maiores alturas (H), ou seja, maiores

empilhamento de minerais, enquanto as larguras LMA e FWHM independem das concentrações.

As larguras das partículas estão na faixa de 0,08 a 0,28 μm (ou seja, 80 a 280 nm) e esses valores estão na mesma ordem de grandeza do diâmetro das partículas observadas nas micrografias de MEV-FEG (mostradas nas Figuras 4.22 a 4.32).

4.5.3 Relação entre AFM e MR-DRX

De acordo com as imagens das Figuras 4.33 e 4.34, as alturas médias dos empilhamentos de partículas impregnadas na mica estão na faixa de 58 a 142 nm. Essa grande variabilidade nas alturas é devido o fato que em algumas regiões da imagem surgiram maiores aglomerados de partículas, dependendo das concentrações de argilas (10 a 30 mg). A partir das alturas, disposição dos empilhamentos, largura e morfologia das partículas adsorvidas, juntamente com a estimativa da porcentagem de minerais que aparecem em maior quantidade pelo MR-DRX e FTIR, é possível estimar a que mineral se refere as imagens.

Pressupõe-se que a maior parte de partículas impregnadas na mica seja do mineral Caulinita por apresentar uma morfologia eudral com alta circularidade (DIAS et al., 2013; ZBIK et al., 2010) a qual está relacionada a formas hexagonais quando visto de [001] (Figura 4.12), devido ao empilhamento de camadas de Caulinita, enquanto, minerais com baixa circularidade aparecem com menos frequência nas imagens (Figuras 4.33 e 4.35) para concentrações de 10 mg. Também, a presença majoritária da Caulinita nessa fração (acima de 60 %) (Tabela 4.12) e suas bandas mais intensas na FTIR (Figura 4.2) comprovam tais resultados.

Uma vez que a Caulinita é composta por camadas, as quais são empilhadas ao longo de [001] com distância basal d ($\approx 7,15 \text{ \AA}$), pode-se estimar por meio dos valores de H , na concentração de 10 mg, que os empilhamentos sejam compostos de 88 a 106 camadas de Caulinita. Esses empilhamentos, os quais geram as imagens na AFM, mostraram-se muito maiores do que na argila de outro solo, com 18 % de Caulinita perquisado por Dias et al. (2013), cujos empilhamentos foram no máximo de 15 nm de altura para aglomerados de Caulinita e em torno de 21 camadas. No entanto, a morfologia observada no referido trabalho é semelhante ao observado no presente estudo, indicando que a partícula observada é Caulinita.

Um maior aglomerado de partículas e empilhamentos de Caulinita pode estar relacionado com presença de Fe por substituição isomórfica nos sítios octaédricos em argilas

de horizonte coeso do solo gerem um excesso de carga na superfície desse e outros minerais e consequentemente uma maior adsorção entre camadas e/ou na superfície da mica.

O valor médio do tamanho de cristalitos de 15 (6) nm e o valor médio das microdeformações aparentes de $8 (3) \times 10^{-3}$, considerando todas as reflexões possíveis da Caulinita entre 3 e 80° em 2 θ , são baixo e alto, respectivamente na amostra ARG1. Tais características são referentes a presença de Caulinita de baixa cristalinidade em solos (BRINDLEY; CHIH-CHUN KAO; HARRISON, 1986; HERBILLON et al., 1976). A presença de Fe estrutural resultante de substituições isomórficas é um fator determinante na redução da cristalinidade da Caulinita, uma vez que o Fe substitucional ocupa volume maior que o Al, deforma consideravelmente a estrutura cristalina e produz um aumento do volume de cela unitária, V .

Pelo MR-DRX foi possível estimar a dimensão média de cristalito da Caulinita de 29 (4) nm, considerando apenas {00 l }, perpendiculares à [001] (as três primeiras famílias de planos são mostradas na Tabela 4.8) onde há mais probabilidade de ocorrer os empilhamentos das camadas de Caulinita. Comparado com os resultados da FWHM e LMA por AFM (Tabela 4.13), e sabendo que o crescimento dos cristalitos ocorrem no plano C, ou seja, {00 l }, as partículas de Caulinita analisadas possuem um diâmetro médio entre 0,08 a 0,28 μm e, portanto, possuem entre 3 a 9 cristalitos, respectivamente.

Na Figura 4.34 pode ser observado a presença de partículas com formas indefinidas, baixa circularidade e diâmetros menores: o empilhamento desses minerais possuem alturas médias de 58 a 142 nm e larguras médias compreendidas entre 0,10 a 0,24 μm com altos valores de desvios padrões (Tabela 4.13). Todas essas características não podem ser correspondentes à Caulinita (DIAS et al., 2013; ZBIK et al., 2010) e sim de minerais alongados como a Goethita (KOSMULSKI et al., 2004) e irregulares como a Gibbsita (NAGY et al., 1999). Isso ocorre do fato que a uma maior concentração de amostra (20 e 30 mg), a probabilidade de outros minerais como Goethita, Gibbsita, Anatásio, Rutilo e Halosita serem adsorvidos pela mica seja maior, por mais que esses estejam presentes na argila em menor quantidade, como mostram os resultados pelo MR-DRX e FTIR.

CONCLUSÃO

Pelo MR-DRX confirmou-se a presença de minerais encontrados na FTIR, e identificou outros minerais presentes nas frações, os quais encontravam-se em pequenas quantidades. Além disso, pelo MR-DRX foi possível quantificar os minerais (Caulinita, Goethita, Anatásio, Gibsita, Halosita, Quartzo, Rutilo, Calcita e Muscovita), mostrando que uma das principais características que diferenciam um solo coeso são os teores de minerais encontrados em cada fração.

Com as análises elementares (FRX e EDS por MEV) estabeleceram-se de forma eficaz e com maior acurácia (no caso da FRX, modo quantitativo) o teor de elementos químicos, os quais foram comparados com as porcentagens minerais obtidas pelo MR-DRX em todas as frações granulométricas. Esses resultados foram relevantes para atribuir importantes características físico-químicas e mineralógicas de solos com horizontes coesos.

As técnicas de análises térmicas mostraram que as Caulinitas de solos intemperizados são susceptíveis a desidroxilação a menores temperaturas (abaixo de 500 °C). As micrografias por MEV e MEV-FEG revelaram os formatos típicos dessas partículas e esses resultados foram confirmados por meio da AFM que estimou a quantidade de cristalitos que são agrupados em partículas e o número médio de empilhamento das camadas de Caulinita na fração argila em um dos solos estudados (ARG1), muito superior em relação a outros solos. Consequentemente, esses maiores empilhamentos podem ser causados pelo alto grau de microdeformações e substituições isomórficas, podendo assim, corroborar para uma maior coesão entre as partículas.

A maior parte das partículas observadas nas técnicas microscópicas foi atribuída a Caulinita, sendo que suas características micromorfológicas puderam ser comparadas com tamanho de cristalitos e microdeformações obtidos pelo MR-DRX, mostrando que essas técnicas foram associadas de maneira satisfatória.

Foi comprovado também que alguns minerais como Caulinita, Goethita e Halosita que compõem a fração argila apresentam porcentagens consideráveis de substituição isomórfica em suas estruturas cristalinas, sendo que esse parâmetro, afeta diretamente essas estruturas, reduzindo seus graus de cristalinidade. Assim, a correlação entre microdeformação e substituição isomórfica nas Caulinitas, bem como maiores valores de microdeformações em

outros minerais, vêm a ser importantes critérios para explicar o grau de coesão dos horizontes desses solos.

Uma comparação dos graus de cristalinidade dos minerais foi realizada em todas as frações dos cinco solos estudados, mostrando de maneira geral que o Latossolo Amarelo (TFSA2) possui minerais com menores índices de microdeformações, Caulinitas com menores porcentagens de substituição de Al por Fe e, com base na literatura, um menor grau coesão em seus horizontes. O Argissolo Acinzentado (TFSA5) possui o inverso dessas características e os Argissolos Amarelos (TFSA1, 3 e 4) apresentam essas características em valores intermediários.

Assim, com base nos resultados das análises espectroscópicas, microscópicas, térmicas e de difração de raios X pelo método de Rietveld foi possível compreender os diversos graus de cristalinidade dos minerais que compõem as frações granulométricas de horizontes coesos. Foi mostrado por meio de valores de microdeformações e tamanhos de cristalitos, obtidos pelo MR-DRX, que cada solo estudado nessa tese apresenta em média um grau específico de cristalinidade que estão diretamente associados com os diversos graus de coesão que esses horizontes apresentam.

TRABALHOS FUTUROS

- Obter porcentagem de fases amorfas pelo MR-DRX;
- Obter mais detalhes sobre as estruturas cristalinas dos minerais dos horizontes coesos em outros solos brasileiros;
- Refinamento pelo MR-DRX das TFSA para quantificação mineralógica e comparar com resultados desta tese;
- Relacionar as micrografias de MEV-FEG que mostram os diâmetros e ângulos das partículas com os dados cristalográficos das Caulinitas encontradas neste estudo para verificação das deformações causadas por substituições isomórficas;
- Estudar pela técnica de RMN as frações físicas dos solos com horizontes coesos, para identificação da estrutura cristalina dos minerais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMO, P.; VIOLANTE, P.; WILSON, M. J. Tubular and spheroidal halloysite in piroclastic deposits in the area of the Roccamonfina volcano (Southern Italy). **Geoderma**, v. 99, p. 295-316, 2001.

ALBUQUERQUE FILHO, M. R. et al. Soils with latosolic morphology and cambic properties in Governador Valadares, middle Rio Doce River, Minas Gerais region, Brazil: genesis and micromorphology. **Revista Brasileira de Ciência dos Solos**, v. 32, n. 1, p. 259-270, 2008.

ANDRADE, A.V.C. de. **Análises estrutural, nanoestrutural, e quantitativa de fases em materiais cerâmicos de interesse tecnológico, utilizando difração de raios X pelo método do pó**. 2003, 151 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.

BALAN, E; LAZZERI, M.; MORIN, G.; MAURI, F. First-principles study of the OH-stretching modes of gibbsite. **American Mineralogist**, v. 91, p. 115-119, 2006.

BALZAR, D.; POPA, N.C. Analyzing microstructure by Rietveld refinement. **The Rigaku Journal**, v. 22, p. 16-25, 2005.

BARROS, H.C. et al. **Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Rio de Janeiro e Distrito Federal**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura, SNPA-Boletim Técnico, 1958. 350 p.

BINNING, G.; QUATE, C. F.; GERBER, Ch. Atomic Force Microscope. **Physical Review Letters**, v.56, p. 930, 1986.

BISH, D. L. Quantitative X-ray diffraction analysis of soils. In: AMONETTE, J.E.; ZELAZNY, L.W.; LUXMOORE, R. J. **Quantitative methods in soil mineralogy**. Soil Madison: Science Society of America, 1994. p. 267-295.

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.; DREELE, R. B. Rietveld Refinement of Non-Hydrogen Atomic Positions in Kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, v. 37, n. 4, p. 289-296, 1989.

BRINATTI, A. M. **Espectroscopias e Difração de Raios X Aplicados a Solos**. 2001, 300 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2001.

BRINATTI, A. M.; MASCARENHAS, Y. P.; PEREIRA, V. P.; PARTITI, C. S. M.; MACEDO, A. Mineralogical characterization of a highly-weathered soil by the Rietveld Method. **Scientia Agricola**, v. 67, n. 4, p. 454-464, 2010.

BRINDLEY, G. W.; CHIH-CHUN KAO; HARRISON, J. L. Relation between the structural disorder and other characteristics of kaolinites and dickites. **Clays and Clay Minerals**, v. 34, p. 233-249, 1986.

BROWN, M. E. **Introduction to thermal analysis – Techniques and applications**. Berlin: Kluwer Academic Publishers, 2001. 284 p.

CHADWICK, O. A.; HENDRICKS, D. M.; NETTLETON, W. D. Silica in duric soils: I. A depositional model. **Soil Science Society of America Journal**, v. 51, p. 975-982, 1987.

CHRISTENSEN, B. T. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates. **Advances in Soil Science**, v. 20, p. 1-90, 1992.

COD. **Crystallography Open Database**. Disponível em: <<http://www.crystallography.net>>. Acesso em Dez. / 2011.

COMELLO, V. Process Monitoring with “Smart” RGAs. **R&D Magazine**, v.1, p. 24, 1993.

CORRÊA, M. M. et al. Caracterização física, química, mineralógica e micromorfológica de horizontes coesos e fragipãs de solos vermelhos e amarelos do ambiente Tabuleiros Costeiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 1, p. 297-313 2008a.

_____. Propriedades Cristalográficas de Caulinitas de solos do ambiente Tabuleiros Costeiros, Amazônia e Recôncavo Baiano. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 1872-1872, 2008b.

_____. Caracterização de óxidos de ferro de solos do ambiente Tabuleiros Costeiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 1017-1031, 2008c.

CORRÊA, M. M. **Gênese de horizontes coesos e fragipãs de solos do ambiente Tabuleiros Costeiros**. 2005, 194 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005.

COSTA, A. C.; BIGHAM, J. M. VIII – Óxidos de Ferro. In: MELO, V. F; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo**. 1.ed. Viçosa, MG: SBCS, 2009. Cap 8. p. 506-572.

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

CURI, N. **Vocabulário de ciência do solo**. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do solo, 1993. 99 p.

DIAS, N. M. et al. Morphological characterization of soil clay fraction in nanometric scale. **Powder Technology**, v. 241, p. 36-42, 2013.

DOLLASE, W. A. Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model. **Journal of Applied Crystallography**, v. 19, 247-250, 1986.

DOWNS, R. T.; HALL-WALLACE, M. American mineralogist crystal structure database. **American Mineralogist**, v. 88, p. 247–250, 1993.

DREELE, R. B. V. Quantitative texture analysis by Rietveld refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 30, p. 517-525, 1997.

DUARTE, F. C. **Microscópio de Tunelamento com Varredura (STM) e Microscópio de Força Atômica (AFM)**. Disponível em: <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/STM_AFM.pdf>. Acesso em: 16 de nov. 2010.

DURÁN, N; MATTOSO, L. H. C.; de MORAIS, P. C. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicações**. São Paulo: Artliber Editora. 2006. 208 p.

ELLIOTT, N. A Redetermination of the Carbon - Oxygen Distance in Calcite and the Nitrogen - Oxygen Distance in Sodium Nitrate. **Journal of the American Chemical Society**, v. 59, p. 1380-1382, 1937.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2.ed. Rio de Janeiro, 2006. 306p.

_____. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Rio de Janeiro, 1999. 412p.

_____. **Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Levantamento de reconhecimento dos solos do estado do Espírito Santo**. Rio de Janeiro, 1978. 461p.

FABRIS, J. D. et al. Métodos Físicos de Análises em Mineralogia do Solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e Mineralogia do Solo: Parte 1 – Conceitos básicos**. 1.ed. Viçosa: SBCS, 2009. p.611-695.

FERREIRA, A. F. D. C. et al. Transformações mineralógicas e cristalográficas decorrentes dos ensaios termais em argilas caulínicas ferruginosas. **Cerâmica**, v. 58, p. 105-110, 2012.

FERREIRA, A. A. P.; YAMANAKA, H. Microscopia de força atômica aplicada em imunoensaios. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 137-142, 2006.

FERREIRA, B. A. et al. Óxidos de ferro das frações areia e silte de um Nitossolo desenvolvido de basalto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 405-413, 2003.

FRANZMEIER, D. P.; CHARTRES, C. J.; WOOD, J. T. Hardsetting soils in Southeast Australia: Landscape and profile processes. **Soil Science Society of America Journal**, v. 60, p. 1178-1187, 1996.

FRANZMEIER, D. P.; NORTON, L. D.; STEINHARDT, G. C. Fragipans formation in loess of the Midwestern United States. In: SMECK, N.E.; CIOLKOSZ, E.J. **Fragipans: Their occurrence, classification, and genesis**. 1 ed. Wisconsin: SSSA, 1989. Cap 5. p.69-97.

FYSH, S. A.; CASHION, J. D.; CLARK, P. E. Mössbauer effect studies of iron in kaolin I. Structural iron. **Clays and Clay Minerals**, v. 32, p. 285-292, 1983.

GADSDEN, J. A. **Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds**. Chichester: Butterworth, 1975. 277 p.

GEE, G. W.; BAUDER, J. W., Particle-size Analysis. In: KLUTE, A., **Methods of Soil Analysis. Part 1: Physical and Mineralogical Methods**. 1 ed. Madison: American Society of Agronomy, 1986. Cap 15. p. 383–411.

GIAROLA, N. F. B. et al. Mineralogia e cristalografia da fração argila de horizontes coesos de solos nos tabuleiros costeiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 33-40, 2009.

_____. Similaridades entre o caráter coeso dos solos e o comportamento hardsetting: estudo de caso. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, p. 239-247, 2001.

GIAROLA, N.F.B. **Similaridades entre solos coesos e hardsetting**: Caracterização do comportamento físico. 2002, 65 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2002.

GIESSIBL, F. J. Advances in atomic force microscopy. **Reviews of Modern Physics**, v. 75 (3), p. 949-983, 2003.

GILFRICH, J. V. New horizons in X-ray fluorescence analysis. **X-ray Spectrom**, v. 19, p. 45-51, 1990.

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, 176 f. Dissertação (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.

GREENE, R. S. B.; EGGLETON, R. A.; RENGASAMY, P. Relationships between clay mineralogy and the hardsetting properties of soils in the Carnarvon horticultural district of Western Australia. **Applied Clay Science**, v. 20, p. 211-223, 2002.

GUALTIERI, A. F.; VENTURELLI, P. In situ study of the goethite-hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction. **American Mineralogist**, v. 84, p. 895-904, 1999.

HAMMOND, C. **The basics of Crystallography and Diffraction**. New York: Oxford University Press, 1998. 249 p.

HERBILLON, A. J. et al. Iron in kaolinite with special reference to kaolinite from tropical soils. **Clay Minerals**, v. 11, p. 201-220, 1976.

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

HILL, R. J.; HOWARD, C. J. J. Quantitative Phase Analysis from Neutron Powder Diffraction Data Using the Rietveld Method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, p. 467-474, 1987.

HORN, M.; SCHWERDTFEGER, C. F.; MEAGHER, E. P. Refinement of the structure of anatase at several temperatures. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 136, n. 3-4, p. 273-281, 1972.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS - IPT. **Certificado de material de referência nº 1770-103**: Argila (São Simão) IPT 42, 2011a.

_____. **Certificado de material de referência nº 1923-103**: Refratário Silico-Aluminoso (55 % SiO_2 – 40% Al_2O_3) IPT 51, 2011b.

_____. **Certificado de material de referência nº 1919-103**: Refratário Aluminoso (70 % Al_2O_3) IPT 57, 2011c.

_____. **Certificado de material de referência nº 1922-103**: Refratário Silicoso (96 % SiO_2) IPT 63, 2011d.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY - IAEA. **PTXRFIAEA/04**. Seibersdorf, 2007.

JONAS, K.; SOLYMAR, K. Preparation, X-ray-derivatographic and infrared study of aluminium-substituted goethites. **Acta Chimica of Academy of Sciences of Hungary**, v. 66, p. 383-394, 1970.

JURY, W.; HORTON, R. **Soil Physics**. New York: John Wiley & Sons, 2004. 390 p.

KLEIN, C.; HURLBUT JR, C. S. **Manual of Mineralogy**. New York: John Wiley & Sons, 1999. 681 p.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous substances**. New York: Wiley, 1954. 992 p.

KOSMULSKI, M. et al. Morphology of synthetic goethite particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 271, p. 261-269, 2004.

LAL, R.; SHUKLA, M. K. **Principles of Soil Physics**. New York: Marcel Dekker, 2004. 682 p.

LARSON, A. C.; DREELE, R. B. V. **GSAS – General Structure Analysis System**. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 1994. 224 p.

LEITE, W. C. **Qualidade do refinamento do método de Rietveld em amostras de solo**. 2012, 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências / Física) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2012.

LEVIEN, L.; PREWITT, C. T.; WEIDNER, D. J. Structure and elastic properties of quartz at pressure. **American Mineralogist**, v. 65, p. 920-930, 1980.

LIMA NETO, J. A. et al. Caracterização e gênese do caráter coeso em latossolos amarelos e argissolos dos Tabuleiros Costeiros do Estado de Alagoas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 1001-1011, 2009.

LIMA, H.V. et al. Identificação e caracterização de solos coesos no estado do Ceará. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p. 467-476, 2004.

_____. Micromorphology and image analysis of a hardsetting Ultisol (Argissolo) in the State of Ceará (Brazil). **Geoderma**, v. 132, p. 416-426, 2006.

MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Disponível em: <http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em: 25 de ago. 2013.

MARCH, A. Mathematische theorie der regelung nach der korngestat bei affner deformation. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 81, p. 285-297, 1932.

MARTINS, T. et al. Soil organic matter humification under different tillage managements evaluated by Laser Induced Fluorescence (LIF) and C/N ratio. **Soil & Tillage Research**, v. 111, p. 231-235, 2011.

MATERECHERA, S. A. Aggregation in a surface layer of a hardsetting and crusting soil as influenced by the application of amendments and grass mulch in a South African semi-arid environment. **Soil & Tillage Research**, v. 105, p. 251-259, 2009.

MEAGHER, E. P.; LAGER, G. A. Polyhedral thermal expansion in the TiO₂ polymorphs: Refinement, of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature, Sample at 25 degrees C. **The Canadian Mineralogist**, v. 17, p. 77-85, 1979.

MEHMEL, M. Über die Struktur von Halloysit und Metahalloysit. **Zeitschrift Fur Kristallographie**, v. 90, p. 34-43, 1935.

MELO, V. F.; WYPYCH, F. VII – Caulinita e Haloisita. In: MELO, V. F; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo**. 1.ed. Viçosa, MG: SBCS, 2009. Cap 7. p. 427-504.

MELO, V. F. et al. Propriedades químicas e cristalográficas da caulinita e dos óxidos de ferro em sedimentos do Grupo Barreiras no município de Aracruz, estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 53-64, 2002a.

_____. Mineralogia das frações areia, silte e argila de sedimentos do Grupo Barreiras no município de Aracruz, estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 29-41, 2002b.

MENDELOVICI, E.; YARIV, S. H.; VILLALBA, R. Iron-bearing kaolinite in Venezuelan laterites: I. Infrared spectroscopy and chemical dissolution evidence. **Clay Minerals**, v. 14, n. 4, p. 323-331, 1979.

MINERALOGY Database. Disponível em: <<http://webmineral.com/>>. Acesso em: 31 mar. 2014.

MOREAU, A. M. S. S. et al. Gênese de horizonte coeso, fragipã e duripã em solos do Tabuleiro Costeiro do sul da Bahia. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 30, p. 1021-1030, 2006.

MULLER, J. P.; BOCQUIER, G. Dissolution of kaolinites and accumulation of iron oxides in lateritic-ferruginous nodules: Mineralogical and microstructural transformations. **Geoderma**, v. 37, p. 113-136, 1986.

MULLINS, C.E. Hardsetting. In: LAL, R. et al. **Methods for assessment of soil degradation**. 1. ed. New York: CRC Press, 1997. cap. 6. p.109-128.

NAGY, K. L. et al. Gibbsite growth kinetics on gibbsite, kaolinite, and muscovite substrates: atomic force microscopy evidence for epitaxy and an assessment of reactive surface area. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 63, p. 2337-2351, 1999.

OLIVEIRA, J. B.; JACOMINE, P. K. T.; CAMARGO, M. N. **Classes Gerais de Solos do Brasil**: Guia Auxiliar para o seu Reconhecimento. Jaboticabal: FUNEP, 1992. 201 p.

PANTENBURG, F. J. et al. The fundamental parameter method applied to X-ray fluorescence analysis with synchrotron radiation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. B68, p. 125-132, 1992.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to spectroscopy**. Bellingham, Washington, 1996. 511 p.

PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. New York: Springer, 2005. 713 p.

PITSCHKE, W.; HERMANN, H.; MATTERN, N. The influence of surface roughness on diffracted X-ray intensities in Bragg–Brentano geometry and its effect on the structure determination by means of Rietveld analysis. **Powder Diffraction**, v. 8, p. 74-83, 1993.

PONTE, C. M.; RIBEIRO, L. P. **Estudo da gênese de horizontes coesos em uma toposequência na área do Candéal**. Salvador: IGEO, UFBA, 1990.

PRANDEL, L. V. et al. Analysis of kaolinite isomorphic substitution and microdeformation in hardsetting soils horizons through x-ray diffraction and the Rietveld method. In: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CRYSTALLOGRAPHY [Blucher Physics Proceedings, v.1, n.3], 2014, Fortaleza. **Anais...** São Paulo: Blucher, 2015. p. 65.

_____. Mineralogical analysis of clays in hardsetting soil horizons, by X-ray fluorescence and X-ray diffraction using Rietveld method. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 95, p. 65-68, 2014a.

_____. Mineralogical analysis of Hardsetting soils by spectroscopy techniques, X-Ray Diffraction and Rietveld Method. In: XXXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2014, Costa do Sauípe. **Anais eletrônicos...** Costa do Sauípe: SBF. Disponível

em: <<https://sec.sbfisica.org.br/eventos/enfmc/xxxvii/sys/resumos/R0190-1.pdf>>. Acesso em 20 de nov. 2014b.

_____. Infrared Spectroscopy and X-Ray Diffraction techniques on clays of Hardsetting soils horizons submitted to thermal analysis. In: XXXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2014, Costa do Sauípe. **Anais eletrônicos...** Costa do Sauípe: SBF. Disponível em: <<https://sec.sbfisica.org.br/eventos/enfmc/xxxvii/sys/resumos/R0190-2.pdf>>. Acesso em 20 de nov. 2014c.

_____. Análise mineralógica da fração argila de horizontes coesos por espectroscopia do infravermelho, difração de raios x e análise térmica diferencial. In: XXXIV CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 2013, Florianópolis. **Anais eletrônicos...** Florianópolis: SBCS, 2013. Disponível em: <<http://cbcs2013.hospedagemdesites.ws/anais/arquivos/1075.pdf>>. Acesso em 10 out. 2013a.

_____. Análises mineralógicas e elementar das frações granulométricas de horizontes de solos coesos por técnicas espectroscópicas, difração de Raios X e método de Rietveld. In: I ENCONTRO DE FÍSICOS DO SUL, 2013, Curitiba. **Anais...** Curitiba: UFPR, 2013b. p. 56-57.

PREVEDELLO, L. C. **Física do Solo com problemas resolvidos**. Curitiba: Sallesward-Discovery, 1996. 446 p.

REICHARDT, K. **Processos de Transferências no Sistema Solo-Planta-Atmosfera**. Campinas: Fundação Cargil, 1985. 445 p.

RESENDE, M. et al. **Mineralogia de solos brasileiros: interpretações e aplicações**. Lavras: UFLA, 2011. 201 p.

RESENDE, M. **Mineralogy, chemistry, morphology and geomorphology of some soils of the Central Plateau of Brazil**. 1976, 237 f. Tese de Doutorado – Purdue University, West Lafayette, 1976.

REZENDE, J.O. **Solos coesos dos tabuleiros costeiros: limitações agrícolas e manejo**. Salvador: Série Estudos Agrícolas, 2000. 117 p.

RIBEIRO, L.P. Evolução da cobertura pedológica dos tabuleiros costeiros e a gênese dos horizontes coesos. In: WORKSHOP COESÃO EM SOLOS DOS TABULEIROS COSTEIROS, 2001, Aracaju. **Anais...** Aracaju: EMBRAPA Tabuleiros Costeiros, 2001. p.93-121.

_____. **Os Latossolos Amarelos do Recôncavo Baiano: gênese, evolução e degradação**. Salvador: Secretaria de Planejamento e Tecnologia, 1998. 99 p.

_____. Gênese, evolução e degradação dos solos amarelos coesos dos tabuleiros costeiros. In: REUNIÃO TÉCNICA SOBRE SOLOS COESOS DOS TABULEIROS COSTEIROS, 1996, Cruz das Almas. **Anais...** Aracaju: Embrapa-CPATC, 1996. p.27-35.

RICHARDSON, S. M.; RICHARDSON, J. W. Crystal structure of a pink muscovite from Archer's Post, Kenya: Implications for reverse pleochroism in dioctahedral micas. **American Mineralogist**, v. 67, p. 69-75, 1982.

RIETVELD, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65-71, 1969.

_____. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, p. 151-152, 1967.

SCHULZE, D. G. The influence of aluminum on iron oxides VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. **Clays Clay Miner.**, v. 32, p. 36-44, 1984.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. 2003. 660 p.

SDT 2960. **Simultaneous DSC-TGA - TA Instruments**. Disponível em: <http://www.chem.pku.edu.cn/instlab/pdf/ONLINETRAIN/SDT2960-DSC2010-3.pdf>>. Acesso em: 14 de jul. 2014.

SCANNING ELECTRON MICROSCOPE – SEM. **MIRA 3 FEG-SEM: Instruction for Use**, 2011. 41 p.

SHIMADZU. **Energy-dispersive X-ray Fluorescence Spectrometers: EDX-700/800 - Principle and Applications**. 6 p.

SILVA, M. S. L. et al. Adensamento subsuperficial em solos do semi-árido: Processos geológicos e, ou, pedogenéticos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 6, p. 314-320, 2002.

SILVA, L. S.; CAMARGO, F. A. O.; CERETTA, C. A. Composição da fase sólida orgânica do solo. In: MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. 1.ed. Porto Alegre: Genesis, 2000. cap. 3. p.45-62.

SOUZA, L.S.; SOUZA, L.D.; CALDAS, R.C. Identificação da coesão com base em atributos físicos convencionais em solos dos Tabuleiros Costeiros. In: WORKSHOP COESÃO EM SOLOS DOS TABULEIROS COSTEIROS, 2001, Aracaju. **Anais...** Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2001. p.169-190. 275 p.

STEPHENS, P. J. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 281-289, 1999.

TAN, K. H.; HAJEK, B. F.; BARSHAD, I. Thermal Analysis Techniques. In: KLUTE, A. (Ed.). et al. **Methods of Soil Analysis: Part 1 – Physical and Mineralogical Methods**. 2.ed. Madison: American Society of Agronomy, 1986. Cap 7. p. 151-183.

TEMUJIN, J. et al. Characterization of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia). **Ceramics International**, v. 30, p. 251-255, 2004.

TERTIAN, R.; CLAISSE, F. **Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis**. London: Heyden, 1982. 385 p.

TILLEY, R. J. D. **Cristalografia**: cristais e estruturas cristalinas. Tradução de Fábio R. D. de Andrade. 1. ed. São Paulo: Pioneira, 2014. 272 p.

TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, p. 210-213, 2001.

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

VIEIRA, J. M. et al. Contribuição de material amorfo na gênese de horizontes coesos em Argissolo dos Tabuleiros Costeiros do Ceará. **Revista Ciência Agronômica**, v. 43, p. 623-632, 2012.

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

WILES, D. B.; YOUNG, R. A. A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns. **Journal of Applied Crystallography**, v. 14, p. 149-151, 1981.

WILL, G. **Powder Diffraction: The Rietveld Method and Two-Stage Method**. Bonn: Springer, 2006. 224 p.

WILLIAMS, K. L. **Introduction to X-ray Spectrometry**. London: Allen & Unwin, 1987. 370 p.

WHITE, J. L.; ROTH, C. B. Infrared Spectrometry. In: BARTELS, J. M., BIGHAM, J. M.; DANE, J. H. et al. **Methods of Soil Analysis: Part 1 – Physical and Mineralogical Methods**. 2.ed. Madison: American Society of Agronomy, 1986. p.291-330.

YALAMANCHILI, M. R. et al. Use of atomic force microscopy in particle science and technology research. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 133, p. 77-88, 1998.

YONG, R. N.; WARKENTIN, B. P. **Introduction to soil behavior**. New York: Macmillan Co., 1966. 451 p.

YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. New York: Oxford University Press, 2002. 298 p.

ZBIK, M. S. et al. Kaolinite platelet orientation for XRD and AFM applications. **Applied Clay Science**, v. 50, n. 3, p. 299-304, 2010.

ZBIK, M. S.; SMART, R. C. Dispersion of kaolinite and talc in aqueous solution: nano-morphology and nano-bubble entrapment. **Minerals engineering**, v. 15, n. 4, p. 277-286, 2002.

ZOLOTOYABKO, E. Determination of the degree of preferred orientation within the March-Dollase approach. **Journal of Applied Crystallography**, v. 42, p. 513-518, 2009.