

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICA

WELLINGTON LUIS DE ALMEIDA

Quantificação mineral das fases cristalinas de um Argissolo Amarelo pelo Método de
Rietveld

PONTA GROSSA

2015

WELLINGTON LUIS DE ALMEIDA

Quantificação mineral das fases cristalinas de um Argissolo Amarelo pelo Método de Rietveld

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre na Universidade Estadual de Ponta Grossa, no Programa de Pós-Graduação em Ciências, área concentração: Física

Orientador: Prof. Dr. André Maurício Brinatti

PONTA GROSSA

2015

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

A447 Almeida, Wellington Luis de
Quantificação mineral das fases
cristalinas de um Argissolo Amarelo pelo
Método de Rietveld/ Wellington Luis de
Almeida. Ponta Grossa, 2015.
81f.

Dissertação (Mestrado em Ciências -
Área de Concentração: Física),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. André Maurício
Brinatti.

1.Caulinita. 2.Quartzo. 3.Goethita.
4.Argissolo. 5.Quantificação. I.Brinatti,
André Maurício. II. Universidade Estadual
de Ponta Grossa. Mestrado em Ciências.
III. T.

CDD: 535.84

TERMO DE APROVAÇÃO

WELLINGTON LUIS DE ALMEIDA

“QUANTIFICAÇÃO MINERAL DAS FASES CRISTALINAS DE UM ARGISSOLO AMARELO PELO MÉTODO DE RIETVELD”

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



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



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



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

Ponta Grossa, 18 de maio de 2015.

Dedico à minha mãe, Margaret de Almeida

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus colegas de laboratório, professores e amigos, Adriano Brylak, Debora Chagas Lima, Jaqueline Aparecida Ribaski Borges, Jocenei Antonio Teodoro de Oliveira, Luis Valério Prandel, Luís Maurício Kihara, Luiz Fernando Pires, Sergio da Costa Saab, Victor Schnepfer Lacerda, Wellington Claiton Leite e tantos outros sempre dispostos a discutir ideias, conversar e também descontraír nos momentos oportunos.

Agradeço a minha família pelo apoio ao longo da vida. Aos meus irmãos, Diego Manosso, Luis Edson de Almeida Junior, Milena Manosso, e à minha mãe, Margaret de Almeida, que quaisquer que fossem as dificuldades sempre se esforçou para dar as melhores condições para os filhos.

Agradeço ao meu orientador, André Maurício Brinatti. O qual durante anos de trabalho, desde a graduação, ajudou na minha formação de pesquisador e também de professor, me deu conselhos e me ajudou sempre que precisei, até quando mal conseguia ligar para alguém. Mais que um orientador, o considero como amigo e nunca poderei retribuir toda ajuda que me deu.

Agradeço à CAPES pelo financiamento do projeto.

E por último queria agradecer aos laboratoristas do CLABMU, sempre disponíveis e atenciosos.

RESUMO

O Método de Rietveld é utilizado em estudos de solos, no entanto, há discussões sobre a confiabilidade dos resultados com métodos de quantificação mineralógica por meio da Difração de Raios X em geral. Em relação as estruturas cristalinas e obtenção da quantificação dos minerais pelo Método de Rietveld é de fundamental importância que a estrutura de partida utilizada seja próxima daquela estudada. Trabalhos realizados em solos com horizontes coesos mostraram que estes possuem poucas fases cristalinas, e como não são tão complexos em termos de sua mineralogia, tomou-se como hipótese que outros solos de horizonte coesos apresentassem poucas fases. Assim, foram analisadas amostras oriundas do horizonte coeso de um Argissolo Amarelo formado a partir de sedimentos não consolidados de natureza arenosa e areno-argilosa da Formação Barreiras, Clima – Ami, pela classificação de Köppen. A região de coleta deste solo está localizada na Fazenda Citropar II (coordenadas médias: 01° 48' 38" Sul, 47° 11' 38" Oeste), município de Capitão Poço, estado do Pará, região de grande importância na produção agrícola de citros. Este estudo foi realizado com a intenção se obter as estruturas previamente refinadas dos minerais Caulinita, Quartzo e Goethita para a quantificação mineral das frações granulométricas e da Terra Fina Seca ao Ar, e também, corroborar com trabalhos de mineralogia em solos brasileiros utilizando a Fluorescência de Raios X e o Método de Rietveld associado a Difração de Raios X. Para a efetivação do estudo, foram realizados os tratamentos químicos para obter frações com maiores concentrações dos minerais Caulinita, Quartzo e Goethita, análise elementar pela Fluorescência de Raios X nos modos semiquantitativo e quantitativo, coleta de dados de Difração de Raios X com radiação de Cu K α no modo de varredura passo a passo, com passo de 0,02 °, com tempo de amostragem de 10 s, na extensão de 2 θ i = 5,00° a 2 θ f=80° e o uso do Método de Rietveld. A partir das estruturas dos minerais previamente refinadas em amostras quimicamente tratadas foi possível verificar que o refinamento pelo Método de Rietveld com dados de Difração de Raios X tornou-se mais eficaz, para o solo estudado, quando comparado com o refinamento utilizando diretamente as estruturas da literatura.

Palavras-chave: Caulinita, Quartzo, Goethita, Argissolo, Quantificação, Difração de Raios X, Fluorescência de Raios X.

ABSTRACT

The Rietveld Method has been used in soil studies, however, there are some disputes about the reliability of results in soils through mineralogical quantification using X-ray diffraction in general. Regarding the refinement of crystalline structures and mineral quantification through the Rietveld Method, it is of great importance that the initial structure used is close to that under study. Studies carried out in hardsetting horizon soils revealed that they present few crystalline phases and, as they are not so complex in terms of mineralogy, it was hypothesized that other hardsetting horizon soils presented few phases. Thus, some samples coming from the hardsetting of a Hapludalf soil formed from non-consolidated sediments of sand and sand-clay nature from the Barreiras formation, with an Ami climate according to the Köppen classification were analyzed. The region where the soil was collected is located on the Farm Citropar II (average coordinates: 01° 48' 38" South, 47° 11' 38" West) in the city of Capitão Poço, State of Pará, which is a very important region for the citrus production. This study was carried out aiming to obtain the previously refined structures of the minerals Kaolinite, Quartz and Goethite for mineral quantification of the granulometric fractions and the air dried fine earth and also to corroborate with studies on the mineralogy of Brazilian soils using X-ray fluorescence and the Rietveld Method associated to the X-ray diffraction. In order to develop the study, chemical treatments were carried out to obtain fractions with higher concentrations of the minerals Kaolinite, Quartz and Goethite, semi- quantitative and quantitative X-ray fluorescence elemental analysis, X-ray diffraction with Cu K α radiation in the step by step scanning mode data collection, with 0,02 ° step and 10 s sampling time, in the extension $2\theta_i = 5,00^\circ$ to $2\theta_f = 80^\circ$ and the Rietveld Method. From the previously refined mineral structures in chemically treated samples, it was possible to verify that the Rietveld Method refinement with X-ray diffraction data was more efficient, for the soil under study, when compared to the refinement that directly employs the structures presented in the literature.

Key-words: Kaolinite, Quartz, Goethite, Hapludalf Soil, Quantification, X-ray Diffraction, X-ray fluorescence.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Modelo estrutural cristalino da Goethita. Estrutura gerada utilizando o programa VESTA a partir de (BELL et al, 2008). As esferas em vermelho representam os átomos de oxigênio e as em marrom os átomos de ferro. Fonte: O autor.	18
Figura 2. Modelo estrutural cristalino da Caulinita e sua estrutura de camadas as esferas em vermelho representam os átomos de oxigênio, as esferas sombreadas de marrom dentro dos tetraedros de oxigênio representam os átomos de silício e as sombreadas de cinza dentro dos octaedros de oxigênio representam os átomos de alumínio. Estrutura gerada utilizando o programa VESTA a partir de Bish e Drelle (1989) Fonte: O autor.	19
Figura 3. Modelo estrutural cristalino do Quartzo. As esferas marrons representam os átomos de silício e as esferas vermelhas os átomos de oxigênio, os átomos de silício estão dentro dos tetraedros de oxigênio. Estrutura gerada utilizando o programa VESTA a partir de Antao (2008). Fonte: O autor.	19
Figura 4. Modelos estruturais cristalinos dos óxidos de titânio. Em (a) tem-se a estrutura do Rutilo, e em (b) a estrutura de seu polimorfo, Anatásio As esferas em cinza sombreadas de azul representam os átomos de titânio e as em vermelho os átomos de oxigênio. Estrutura gerada utilizando o programa VESTA a partir de Meagher e Langer (1979); Scwedfeger e Meagher (1972). Fonte: O Autor.....	20
Figura 5. Ossos da mão direita da esposa de Röntgen (Bertha), com um anel no dedo médio. Fonte: Röntger (1896).....	23
Figura 6. Aparato experimental usado no experimento de interferência em cristais realizado por Max von Laue, Walter Friedrich e Paul Knipping em abril de 1912. Fonte: Eckert (2012).	23
Figura 7. Representação esquemática da câmera de Laue. Fonte: Cullity (1978).....	24
Figura 8. Um exemplo de uma figura de Laue. Fonte: Hammond (1997)	24
Figura 9. Representação do tubo para produção dos raios X. O filamento F é aquecido e emitem elétrons que são acelerados colidindo com o alvo A. Fonte: Borges (1982).	26
Figura 10. Espectros contínuos de raios X, emitidos por um filamento para diversas diferenças de potenciais. O aumento da diferença de potencial gera um aumento da intensidade de radiação emitida. FONTE: Borges (1982).....	26
Figura 11. Espectro de raios X emitido por um alvo metálico para uma dada diferença de potencial entre o filamento e alvo com duas linhas características que se sobrepõem ao espectro contínuo. Fonte: Borges (1982).	27
Figura 12. Transição eletrônica de elétrons da camada M e L que ocupam o lugar do elétron emitido pelo alvo após a colisão do elétron incidente. Fonte: Cullity (1978) (adaptado).	28
Figura 13. Representação de difração de raios X por um cristal e indicação do ângulo de Bragg, θ , e respectivos planos. Fonte: o autor.....	29
Figura 14. Efeitos produzidos pela passagem do raio X em uma substância. Fonte: Cullity (1978) (adaptado).	30
Figura 15. Emissão de raios X gerados pela excitação eletrônica. Aqui são mostrados os espectros da linha $K\alpha$ e $K\beta$, que surgem quando um elétron da camada principal L ocupa o lugar do elétron arrancado da camada K e quando um elétron da camada principal M ocupa o lugar do elétron arrancado da camada K . FONTE: Cullity (1978) (adaptado).....	33

Figura 16. Janela de acesso para o refinamento dos parâmetros da função de ajuste da rugosidade no programa GSAS+EXPGUI. Como trata-se de um programa em língua inglesa, essa janela foi capturada da forma em que aparece na tela. Fonte: O autor.	36
Figura 17. Janela de acesso para refinamento das posições fracionárias dos átomos no programa GSAS+EXPGUI. Como trata-se de um programa em língua inglesa, essa foi capturada da forma em que aparece na tela. Fonte: O autor.	37
Figura 18. Janela de acesso para o refinamento dos parâmetros da função de ajuste de perfil, onde GU: termo gaussiano U, GV: termo gaussiano V, GW: termo gaussiano W, GP: contribuição gaussiana para tamanho de cristalito LX: contribuição lorentziana isotrópica para tamanho de cristalito, ptec: contribuição anisotrópica para tamanho de cristalito, eta: parâmetro de mistura, SXX, SYY, SZZ: alargamento anisotrópico de microdeformação Lorentzianos. Como trata-se de um programa em língua inglesa, essa janela foi capturada da forma em que aparece na tela. Fonte: O autor.	39
Figura 19. Janela de acesso para o refinamento dos termos <i>Clmn</i> no GSAS+EXPGUI. Como trata-se de um programa em língua inglesa, essa foi capturada da forma em que aparece na tela. FONTE: O autor.	41
Figura 20. Janela de acesso para o refinamento da radiação de fundo no programa GSAS+EXPGUI. Como trata-se de um programa em língua inglesa, essa foi capturada da forma em que aparece na tela. FONTE: O autor.	42
Figura 21. Esquema de preparação e separação das frações do solo estudado. FONTE: O autor.	44
Figura 22. Sequência utilizada para o refinamento da TFSA.	52
Figura 23. Comparação entre as repetições dos tratamentos químicos para remoção do óxido de ferro da FGA1. Diratogramas: FGA1, curva em preto, curva em vermelho o tratamento realizado duas vezes, em verde, o tratamento realizado quatro vezes e em azul o tratamento realizado oito vezes. As traços verticais representam a posição da reflexão de Bragg para a Goethita. Também é mostrada uma ampliação do difratograma de $2\theta=15^\circ$ à $2\theta=50^\circ$. FONTE: O autor.	55
Figura 24. Comparação entre os tratamentos químicos realizados para remoção do óxido de ferro. Na figura, a curva em azul é o difratograma do tratamento realizado oito vezes no bloco 1 e a curva em preto o tratamento realizado oito vezes no bloco 2. As traços verticais representam a posição da reflexão de Bragg para a Goethita. Também é mostrada uma ampliação do difratograma de $2\theta=15^\circ$ à $2\theta=50^\circ$. Fonte: o autor.	56
Figura 25. Algumas das amostras obtidas após os tratamentos para o bloco 1.	57
Figura 26. Difratogramas das frações finas das argilas. A curva em preto é o difratograma para a FF1, em vermelho para a FFA2 e em azul para a FFA3. Fonte: o autor.	57
Figura 27. Comparação dos difratogramas para o bloco 1 das amostras da fração grossa da argila (em preto) fração fina da argila (em azul) e o tratamento químico para concentração do óxido de ferro (em vermelho). Também é mostrada uma ampliação do difratograma de $2\theta=5^\circ$ à $2\theta=45^\circ$. Fonte: o autor.	58
Figura 28. Comparação dos difratogramas para o bloco 3 das amostras da fração grossa da argila (em preto) fração fina da argila (em azul) e o tratamento químico para concentração do óxido de ferro (em vermelho). Também é mostrada uma ampliação do difratograma de $2\theta=10^\circ$ à $2\theta=45^\circ$. Fonte: o autor.	59
Figura 29. Refinamento da amostra FFA1 CFe. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Goethita (Gt), Sodalita (Sd) Muscovita (Um) e Analcime (Ac) Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas	

representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. Fonte: O autor.	60
Figura 30. Refinamento da amostra FFA3 CFe. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Goethita (Gt) e Caulinita (Ca) Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {101} da Goethita sobreposto com {111} da Caulinita. Fonte: O autor.	61
Figura 31. Refinamento da amostra Areia 1. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para o mineral Quartzo (Qz) e Goethita (Gt). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {101} do Quartzo. Fonte: O autor.	61
Figura 32. Refinamento da amostra Areia 2. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para o mineral Quartzo (Qz). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {101} do Quartzo. Fonte: O autor.	62
Figura 33. Refinamento da amostra Areia 3. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para o mineral Quartzo (Qz) e Goethita (Gt). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {101} do Quartzo. Fonte: O autor.	62
Figura 34. Refinamento da amostra FGA1. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Caulinita (Ca), Goethita (Gt), Quartzo (Qz) e Anastásio (An). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {001} da Caulinita. FONTE: o autor.	63
Figura 35. Refinamento da amostra FGA2. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Caulinita (Ca), Goethita (Gt), Quartzo (Qz) e Anastásio (An). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {001} da Caulinita. Fonte: O autor.	64
Figura 36. Refinamento da amostra FGA3. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Caulinita (Ca), Goethita (Gt), Quartzo (Qz) e Anastásio (An). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {001} da Caulinita. Fonte: O autor.	64
Figura 37. Refinamento da amostra TFSA1. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Quartzo (Qz), Caulinita (Ca), Goethita (Gt), Anastásio (An) e Rutilo (Ru). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {001} da Caulinita e de {101} do Quartzo. Fonte: O autor.	65

Figura 38. Refinamento da amostra TFSA2. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Quartzo (Qz), Caulinita (Ca), Goethita (Gt) Anastásio (An) e Rutilo (Ru). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {001} da Caulinita e de {101} do Quartzo. Fonte: O autor.....66

Figura 39. Refinamento da amostra TFSA3. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Quartzo (Qz), Caulinita (Ca), Goethita (Gt) e Anastásio (An) e Rutilo (Ru). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {001} da Caulinita e de {101} do Quartzo. Fonte: O autor.....66

Figura 40. Refinamento da amostra TFSA1 Lit. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Quartzo (Qz), Caulinita (Ca), Goethita (Gt) e Anastásio (An) e Rutilo (Ru). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {001} da Caulinita e de {101} do Quartzo. Fonte: O autor.....67

Figura 41. Refinamento da amostra TFSA2 Lit. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Quartzo (Qz), Caulinita (Ca), Goethita (Gt) e Anastásio (An) e Rutilo (Ru). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {001} da Caulinita e de {101} do Quartzo. Fonte: O autor.....67

Figura 42. Refinamento da amostra TFSA3 Lit. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Quartzo (Qz), Caulinita (Ca), Goethita (Gt) e Anastásio (An) e Rutilo (Ru). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {001} da Caulinita e de {101} do Quartzo. Fonte: O autor.....68

Figura 43. Refinamento da amostra Silte1. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Quartzo (Qz), Caulinita (Ca), Anastásio (An) e Rutilo (Ru). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {101} do Quartzo. Fonte: O autor.68

Figura 44. Refinamento da amostra Silte2. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Quartzo (Qz), Caulinita (Ca), Anastásio (An) e Rutilo (Ru). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {101} do Quartzo. Fonte: O autor.69

Figura 45. Refinamento da amostra Silte3. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Quartzo (Qz), Caulinita (Ca), Anastásio (An) e Rutilo (Ru). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença,

respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {101} do Quartzo. Fonte: O autor.	69
Figura 46. Refinamento da amostra AreiaF 1. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Quartzo (Qz), Caulinita (Ca), Anastásio (An) e Rutilo (Ru). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {101} do Quartzo. Fonte: O autor.	70
Figura 47. Refinamento da amostra AreiaF 2. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Quartzo (Qz), Caulinita (Ca), Anastásio (An) e Rutilo (Ru). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {101} do Quartzo. Fonte: O autor.	70
Figura 48. Refinamento da amostra AreiaF 3. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Quartzo (Qz), Caulinita (Ca), Anastásio (An) e Rutilo (Ru). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {101} do Quartzo. Fonte: O autor.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Nomenclatura adotada para as amostras obtidas.....	45
Tabela 2. Tamanho de partícula das amostras obtidas.....	46
Tabela 3. Análise elementar da TFSA para os três blocos do solo estudado. Os desvios estão indicados em parênteses. Fonte: O autor.	53
Tabela 4. Resultados da FRX semiquantitativas para as frações. Fonte: O autor	54
Tabela 5. Índices de ajustes. Fonte: O autor.....	72
Tabela 6. Parâmetros de rede para as estruturas cristalinas. Fonte: o autor. Os desvios são indicados entre parênteses	73
Tabela 7. Quantificação mineralógica dos minerais (fases cristalinas) nas frações granulométricas e na TFSA. Os desvios são indicados entre parênteses. Fonte: O autor.....	74

LISTA DE SIGLAS

Areia1	Areia Grossa do bloco 1 (partículas retidas na peneira de 53 μ m)
Areia2	Areia Grossa do bloco 2 (partículas retidas na peneira de 53 μ m)
Areia3	Areia Grossa do bloco 3 (partículas retidas na peneira de 53 μ m)
AreiaF1	Fração Areia Fina do bloco 1 separada por sedimentação
AreiaF2	Fração Areia Fina do bloco 2 separada por sedimentação
AreiaF3	Fração Areia Fina do bloco 3 separada por sedimentação
DRX	Difração de Raios X
FFA1	Fração Fina da Argila do bloco 1
FFA1 CFe	Fração Fina da Argila do bloco 1 com tratamento químico para concentração do óxido de ferro
FFA2	Fração Fina da Argila do bloco 2
FFA3	Fração Fina da Argila do bloco 3
FFA3 CFe	Fração Fina da Argila do bloco 1 com tratamento químico para concentração do óxido de ferro
FGA1	Fração Grossa da Argila do bloco 1
FGA1 RFe	Fração Grossa da Argila do bloco 1 com tratamento químico para remoção do óxido de ferro
FGA2	Fração Grossa da Argila do bloco 2
FGA2 RFe	Fração Grossa da Argila do bloco 2 com tratamento químico para remoção do óxido de ferro
FGA3	Fração Grossa da Argila do bloco 3
FGA3 RFe	Fração Grossa da Argila do bloco 3 com tratamento químico para remoção do óxido de ferro
FRX	Fluorescência de Raios X
MR	Método de Rietveld
MR-DRX	Método de Rietveld com dados de Difração de Raios X
Silte1	Fração Silte do bloco 1 separada por sedimentação
Silte2	Fração Silte do bloco 2 separada por sedimentação
Silte3	Fração Silte do bloco 3 separada por sedimentação
TFSA	Terra Fina Seca ao Ar
TFSA 2	Terra Fina Seca ao Ar do bloco 2
TFSA 3	Terra Fina Seca ao Ar do bloco 3
TFSA1	Terra Fina Seca ao Ar do bloco 1
TFSA1 Lit	Terra Fina Seca ao Ar do bloco 1 refinada utilizando a estrutura da literatura
TFSA2 Lit	Terra Fina Seca ao Ar do bloco 2 refinada utilizando a estrutura da literatura
TFSA3 Lit.	Terra Fina Seca ao Ar do bloco 3 refinada utilizando a estrutura da literatura

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. TÉCNICAS DE RAIOS X UTILIZADAS	22
2.1 Um breve histórico	22
2.2 Produção de raios X: radiação branca e característica.....	25
2.3 Difração de Raios X.....	28
2.4 Fluorescência de Raios X	32
3. MÉTODO DE RIETVELD	34
3.1 O Método de Rietveld.....	34
3.1.1 Funções de ajuste da <i>y_{calc}</i> utilizadas no GSAS+EXPGUI.....	35
4. MATERIAL E MÉTODOS	43
4.1 Amostras e preparação	43
4.1.1 Separação das frações granulométricas	45
4.1.2 Centrifugação da suspensão da fração argila.....	47
4.1.3 Concentração dos óxidos de ferro	48
4.1.4 Remoção dos óxidos de ferro.....	49
4.2 Coleta, condições de análise e processamento dos dados	49
4.2.1 Fluorescência de Raios X	50
4.2.2 Difração de Raios X.....	50
4.3 Condições e protocolo para o refinamento pelo Método de Rietveld.....	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1 Análise elementar preliminar	53
5.2. Análises das FFA e FGA por DRX	55
5.3 Resultados dos refinamentos pelo MR	59
6. CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS	75
6.1 Conclusão.....	75
6.2 Trabalhos Futuros	75
REFERÊNCIAS.....	77

1. INTRODUÇÃO

As partículas sólidas minerais constituintes do solo apresentam-se em quantidade e dimensão bastante variadas. Em geral, são divididas em cascalho, areia, silte e argila, sendo o cascalho constituído de partículas de maior dimensão e a argila as de menor, e ainda, os limites entre uma e outra podem variar de acordo com as classificações brasileira, americana e internacional (TROEH; THOMPSON, 2007; FERREIRA, 2010).

As propriedades físicas e químicas do solo sofrem influência direta principalmente dos seus constituintes argilominerais que compõem a fração argila. As partículas que compõem os solos podem ser classificadas segundo os seus tamanhos como: Fração Areia Grossa (2-0,2 mm), Fração Areia Fina (0,2 - 0,05 mm), Fração Silte (0,05 - 0,002 mm) e Fração Argila (< 0,002 mm), segundo a Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (SBCS) e Fração Areia Grossa (2 - 0,2 mm), Fração Areia Fina (0,2 - 0,02 mm), Fração Silte (0,02 - 0,002 mm) e Fração Argila (< 0,002 mm), segundo a Sociedade Internacional de Ciência do Solo (sigla em inglês:ISSS) (FERREIRA, 2010). Das frações citadas, a fração argila tem maior atividade, a qual está relacionada ao pequeno tamanho de suas partículas que lhe confere algumas propriedades coloidais: superfície altamente reativa na qual se inclui uma grande capacidade de troca iônica; atividade catalítica e plasticidade, quando umedecida; afinidade pela água e por elementos químicos que nela estão dissolvidos, consequência do alto grau de subdivisão (elevada superfície específica); existência de cargas elétricas na superfície dessas partículas. Em solos tropicais, a fração argila é constituída, predominantemente, pelas argilas silicatadas 1:1 e óxidos de ferro e alumínio (NOVAIS; MELLO, 2007; ALLEONI et al., 2009).

Com os processos de intemperismo que atuam sobre o solo e estudo de sua gênese é possível fazer previsões dos processos mineralógicos acontecidos com a rocha mãe, e também as possíveis transformações que ainda podem ocorrer nos minerais (MOORE; REYNOLDS, 1989; RESENDE et al., 2005). Conhecimentos de pedologia, fertilidade do solo, nutrição de plantas e o estudo da mineralogia podem fornecer informações sobre fontes potenciais de nutrientes para as plantas, e isso pode auxiliar na identificação de áreas que necessitam de tratamentos para melhorar o plantio. Na agricultura, o conhecimento dos minerais se faz necessário também para

entender a estrutura do solo como um todo. Assim, a mineralogia do solo é de extrema importância, sendo então, necessário conhecer alguns aspectos relacionados aos seus minerais constituintes.

A utilização da técnica de caracterização elementar por Fluorescência de Raios X (FRX) e a técnica de caracterização mineralógica por Difração de Raios X (DRX) são ferramentas importantes para o estudo dos minerais em solos, sendo a última de grande importância principalmente para o estudo dos argilominerais por serem partículas muito pequenas (RESENDE et al., 2005).

Kahle et al. (2002) apresentam uma discussão sobre a confiabilidade dos resultados obtidos em solos com métodos de quantificação mineralógica por meio da DRX, dentre esses métodos discutidos inclui-se o Método de Rietveld (MR). Porém, no refinamento de estruturas cristalinas e obtenção da quantificação dos minerais pelo MR é de fundamental importância que a estrutura de partida utilizada seja próxima daquela estudada.

Na literatura, há trabalhos que relatam à caracterização e quantificação mineralógica por meio da quantificação dos minerais presentes em solos brasileiros pelo MR com dados de DRX (MR-DRX): Fritsch et al. (2005) estudaram o amarelecimento de solos de uma região de Manaus devido ao conteúdo e características dos óxidos de ferro; Viana et al. (2006) fizeram um estudo dos óxidos de ferro da fração grosseira do solo; Alves et al. (2007) avaliaram a melhor forma de preparação de argilas desferrificadas de solos para a quantificação; Corrêa et al. (2008) investigaram as características químicas e cristalográficas de óxidos de ferro de Latossolos Vermelho Amarelos em ambiente de tabuleiros costeiros, Corrêa et al. (2008) estudaram características de Caulinitas e da fração argila de solos de tabuleiros costeiros; Alves et al. (2008) compararam as quantificações de Caulinita e Gibbissita da fração argila sem ferro obtidas com a técnica de calorimetria de varredura diferencial; Nitzsche et al. (2008), estudaram Latossolos contendo variados teores de óxido de ferro para auxiliar no sensoriamento remoto; Alves e Omotoso (2009) avaliaram a quantificação mineralógica pelo método usando um software específico; Brinatti et al. (2010) realizaram a quantificação mineralógica de um Latossolo Vermelho e também verificaram se o método foi adequado; Martins (2010) utilizou o MR para o refinamento das frações de vários Cambissolos; Prandel et al. (2014) estudaram a mineralogia da fração argila de vários solos coesos e Dias et al. (2013)

caracterizaram a fração argila de Latossolo quantitativamente e suas partículas constituintes morfológicamente.

Dentre os trabalhos citados anteriormente, existem trabalhos em solos da formação Barreiras, formação essa da qual o solo estudado nesse trabalho é oriundo, que realizaram o estudo pelo MR-DRX como Corrêa et al. (2008), Corrêa et al. (2008) e Prandel et al. (2014). Além desses, há trabalhos que realizaram a análise mineralógica por DRX nos solos dessa formação, como de Silva et al. (2012), Neto et al. (2009), Demattê et al. (1994).

Levando em consideração que o ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, os óxidos de ferro, em geral, quando misturados com demais componentes do solo são dificilmente identificáveis com DRX, mesmo em material derivado de rochas básicas, cujos teores de óxidos de ferro chegam a 10-40 %. Destes óxidos, a Goethita é o mineral mais comum em solos sendo formada a partir de rochas com baixa concentração de ferro (MELO, 2009). Ao contrário dos argilominerais, técnicas que promovem a orientação preferencial não intensificam os máximos difratados, não auxiliando, portanto, na identificação dos óxidos de ferro. Além disso, o ferro ainda pode ser substituído por outros elementos, mas a principal substituição é realizada por alumínio. A dificuldade de identificação dos óxidos de ferro resulta da sua baixa cristalinidade associada à baixa concentração nos solos e sedimentos (SCHWERTMANN, 1991).

Assim, a remoção dos óxidos de ferro, como Goethita, permite a concentração de outros minerais de interesse como Caulinita, Vermiculita, Ilita e Gibbsita favorecendo a orientação preferencial dos mesmos quando submetidos à DRX (SCHWERTMANN, 1991). Trabalhos como os de Alves et al. (2007), Corrêa et al. (2008), Corrêa et al. (2008), Alves et al. (2008) e Alves e Omotoso (2009) realizaram a desferrificação do solo afim de obter uma fração livre de óxidos de ferro o que melhorou a identificação dos outros minerais.

De outra forma, como os óxidos de ferro são difíceis de ser identificados, como dito anteriormente, é possível superexpressá-los removendo os filossilicatos como a Caulinita. Caso essa remoção seja bem sucedida, então é possível estudar a estrutura dos óxidos de ferro com maior confiabilidade, verificando de maneira mais fácil também a substituição de alumínio por ferro, por exemplo (JÚNIOR; KÄMPF, 2003).

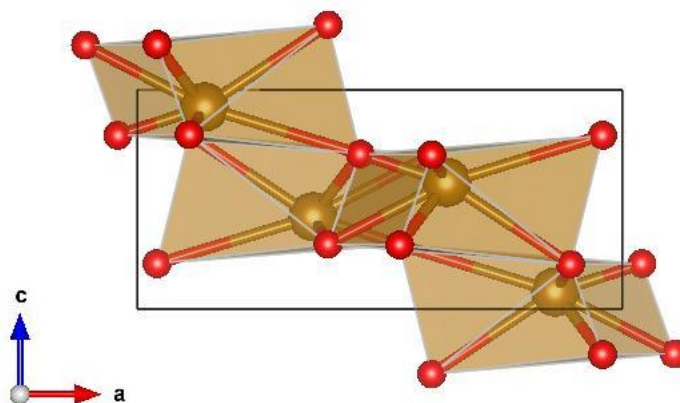
Diante do que foi exposto ante aqui, a principal dificuldade na utilização do MR-DRX em solos está no fato deles serem muito complexos em termos de

variedades de minerais, sendo necessário realizar tratamentos químicos para obtenção de amostras com menos fases em suas frações granulométricas (ALVES et al., 2007; CORRÊA et al., 2008; CORRÊA et al., 2008; ALVES et al., 2008; ALVES e OMOTOSO, 2009). Então, para o presente trabalho, foi escolhido um solo que não é tão complexo em termos de sua mineralogia, com características semelhantes ao estudados por Corrêa et al. (2008), Corrêa et al. (2008), Silva et. al (2012), Neto et al. (2009), Demattê et al. (1994) e Prandel et al. (2014), ou seja, solos da formação Barreiras, e cuja composição mineral basicamente é dada pelos minerais: Quartzo, Caulinita, Goethita, Rutilo e Anatásio.

Assim sendo, na sequência, descreve-se algumas características estruturais dos minerais que constituem o solo em estudo.

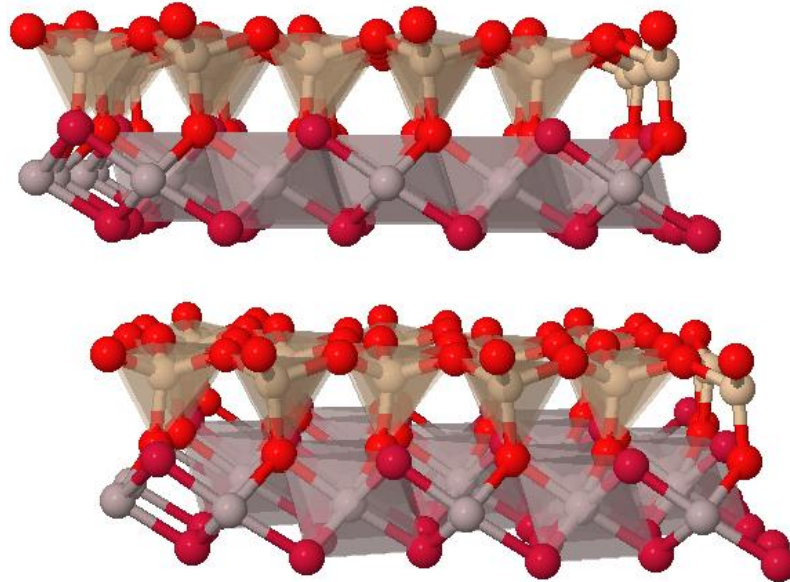
Um dos óxidos de ferro mais presentes nos solos é a Goethita. A composição química elementar deste mineral é basicamente Fe, O e H, e sua presença no solo tem grande influência em sua cor (COSTA; BIGHAM, 2009). A Figura 1 mostra o modelo estrutural cristalino da Goethita.

Figura 1. Modelo estrutural cristalino da Goethita. Estrutura gerada utilizando o programa VESTA a partir de (BELL et al, 2008). As esferas em vermelho representam os átomos de oxigênio e as em marrom os átomos de ferro. Fonte: O autor.



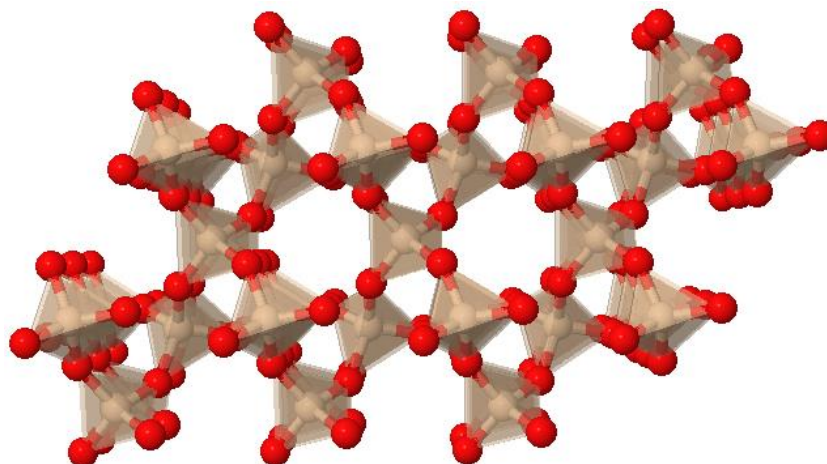
Das argilas silicatadas presentes em solos, um dos argilominerais principais é a Caulinita. Os minerais do grupo Caulim incluem todos os silicatos dioctaedrais, sua estrutura cristalina é triclínica, e foi identificada primeiramente por Brindley e Robinson (BRINDLEY e BROWN, 1980 apud BRINDLEY e ROBINSON, 1945, 1946). A Figura 2 mostra o modelo estrutural cristalino da Caulinita.

Figura 2. Modelo estrutural cristalino da Caulinita e sua estrutura de camadas as esferas em vermelho representam os átomos de oxigênio, as esferas sombreadas de marrom dentro dos tetraedros de oxigênio representam os átomos de silício e as sombreadas de cinza dentro dos octaedros de oxigênio representam os átomos de alumínio. Estrutura gerada utilizando o programa VESTA a partir de Bish e Drelle (1989) Fonte: O autor.



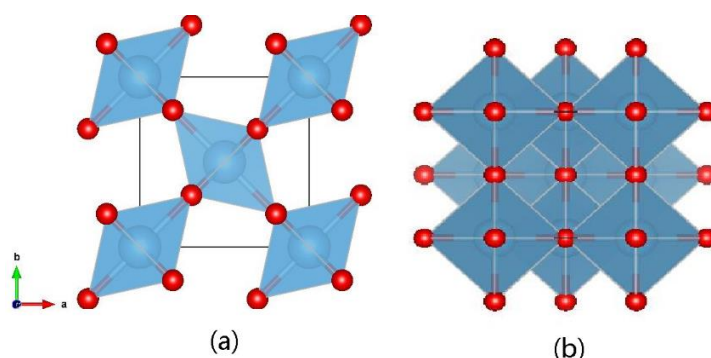
O Quartzo é um óxido de silício que se apresenta em grande quantidade em solos. Uma vez que os óxidos de silício constituem o segundo grupo mineral em abundância na crosta terrestre, os quais são originados tanto em ambientes ígneos em alta temperatura, quanto em ambientes húmidos de baixa temperatura (MELO, 2009). Nos solos, o Quartzo normalmente se apresenta em grãos de forma arredondados, não refletindo sua estrutura interna. Na Figura 3 é apresentado o modelo estrutural cristalino do α -quartzo (quartzo em baixa temperatura).

Figura 3. Modelo estrutural cristalino do Quartzo. As esferas marrons representam os átomos de silício e as esferas vermelhas os átomos de oxigênio, os átomos de silício estão dentro dos tetraedros de oxigênio. Estrutura gerada utilizando o programa VESTA a partir de Antao (2008). Fonte: O autor.



Tem-se ainda os óxidos de titânio, os quais se apresentam nos solos em baixas quantidades na maioria dos solos e também em solos com horizontes coesos, essa característica também é do solo em estudo nesse trabalho. Esses minerais são originados a partir de rochas ígneas e metamórficas e praticamente não tem efeitos sobre a capacidade de adsorção nos solos (KAMPF; CURI; MARQUES, 2009). Os óxidos de titânio mais comuns são o Rutilo e Anatásio, estes constituídos por grupos octaédrais de átomos de oxigênio em torno de átomos de titânio. A Figura 4 mostra os modelos estruturais cristalinos do Rutilo (Figura 4a) e Anatásio (Figura 4b), respectivamente.

Figura 4. Modelos estruturais cristalinos dos óxidos de titânio. Em (a) tem-se a estrutura do Rutilo, e em (b) a estrutura de seu polimorfo, Anatásio. As esferas em cinza sombreadas de azul representam os átomos de titânio e as em vermelho os átomos de oxigênio. Estrutura gerada utilizando o programa VESTA a partir de Meagher e Langer (1979); Scwdfeger e Meagher (1972). Fonte: O Autor



Por fim, lembrando que nos trabalhos de Alves et al. (2007), Corrêa et al. (2008), Corrêa et al. (2008), Alves et al. (2008) e Alves e Omotoso (2009) foram realizados os estudos pelo MR-DRX em amostras desferrificadas da fração argila para diminuir a complexidade da composição da mesma e sabendo que o solo em estudo nesse trabalho tem características semelhantes ao estudados por Corrêa et al. (2008), Corrêa et al. (2008) e Prandel et al. (2014). E sabendo que em todos os casos, a quantificação não foi realizada na Terra Fina Seca ao Ar (TFSA) e sim em suas frações granulométricas. O presente trabalho, tem como objetivo a obtenção da estrutura cristalina dos minerais Caulinita, Quartzo e Goethita, e utilização dessas como estruturas de partidas para o refinamento da Terra Fina Seca ao Ar (TFSA). E como objetivos específicos buscou-se separar as frações argila, silte e areia, realizar a análise elementar por meio da FRX, identificar os minerais por meio da DRX e refinar suas estruturas por meio do MR-DRX e, usando essas, quantificar os minerais presentes na TFSA MR-DRX comparando com os resultados da quantificação

utilizando diretamente as estruturas da literatura. E assim, verificar a hipótese de que os refinamentos e quantificação mineral da TFSA realizados por meio MR-DRX com estruturas cristalinas de partida dos minerais refinadas a partir das frações granulométricas desse solo serão facilitados e com melhores resultados.

2. TÉCNICAS DE RAIOS X UTILIZADAS

Como mencionado no Capítulo 1 desta dissertação, as técnicas de FRX e DRX empregadas no estudo da mineralogia dos solos são importantes e, por isso, no presente Capítulo, serão apresentados aspectos gerais relacionados aos raios X, fluorescência e difração.

2.1 Um breve histórico

Em 1895 Wilhelm Röntgen se deparou com uma radiação penetrante de natureza até então desconhecida quando elétrons incidiam na matéria (RÖNTGEN, 1896). Primeiramente, Röntgen se interessou pelos raios catódicos, estudados por Lenard e Hertz, conforme aparece na narrativa a seguir:

Eu estava trabalhando com um tubo de Crookes coberto por uma blindagem de papelão preto. Um pedaço de papel com platino-cianeto de bário estava lá na mesa. Eu tinha passado uma corrente pelo tubo, e notei uma linha preta peculiar no papel (MARTINS, 1998 *apud* DAM 1896, p. 410)

E trabalhando com o tubo de Crookes, Röntgen acabou notando a existência dos raios “X”, estes chamados assim por ele (RÖNTGEN, 1895). Sendo que o nome dado por ele foi mantido por simplicidade.

Logo percebeu-se que raios X não eram afetados por campos elétricos ou magnéticos, deixavam marcas em chapas fotográficas e que causavam a fluorescência de materiais. Esses raios, diferentemente da luz visível, são extremamente penetrantes e podem atravessar o tecido humano, metais finos e outros objetos opacos à luz visível. A primeira utilização dos raios X foram as radiografias, onde poderia se distinguir nelas materiais mais densos como ossos (menor penetração dos raios X) de materiais menos densos como pele, por exemplo. Para ilustrar esse fato, tem-se na Figura 5 a clássica chapa fotográfica obtida por Röntgen com exposição da mão de sua esposa aos raios X.

Figura 5. Ossos da mão direita da esposa de Röntgen (Bertha), com um anel no dedo médio. Fonte: Röntger (1896).



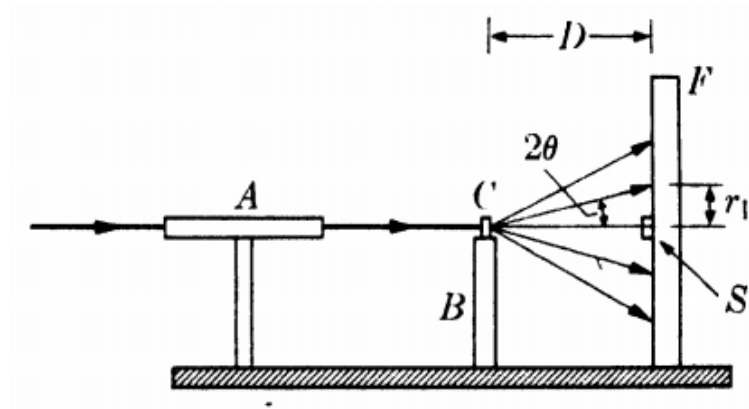
Em 1912 Max von Laue realizou o primeiro experimento sobre interferência de raios X passando por cristais (ECKERT, 2012). A Figura 6 mostra o aparato experimental usado na descoberta.

Figura 6. Aparato experimental usado no experimento de interferência em cristais realizado por Max von Laue, Walter Friedrich e Paul Knipping em abril de 1912. Fonte: Eckert (2012).



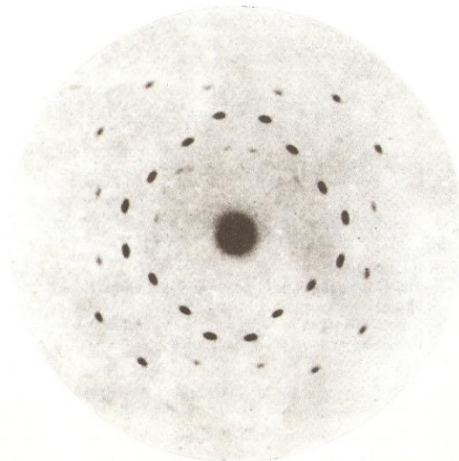
Para as primeiras experiências, Laue, Friedrich e Knipping utilizaram um cristal de sulfato de cobre, que não forneceu resultados muito bons, uma vez que este é um cristal do sistema triclinico, com pouca simetria, o que dificultou a interpretação dos resultados. Em seguida, foram feitas experiências com blenda, halita e galena, os quais apresentaram melhores resultados e foi possível determinar a simetria dos cristais a partir das chapas fotográficas e verificar que pequenas variações na posição do cristal tinham grande consequência para as figuras que apareciam nas chapas (CULLITY, 1978; BORGES, 1982; MOORE; REYNOLDS, 1989). A Figura 7 mostra a representação esquemática da câmara de Laue.

Figura 7. Representação esquemática da câmara de Laue. Fonte: Cullity (1978).



Na chapa fotográfica, Laue observou que se formava um padrão de difração, o que comprovava a natureza ondulatória dos raios X. Esse padrão de difração ficou conhecido como figuras de Laue. A Figura 8 mostra uma dessas figuras de Laue.

Figura 8. Um exemplo de uma figura de Laue. Fonte: Hammond (1997)



Em novembro de 1912 W. L. Bragg publicou um trabalho que corroborou com o de Laue e apresentou o que hoje é conhecida como a Lei de Bragg. Seu pai, W. H. Bragg, acreditava que os raios X tinham natureza corpuscular, e realizara um experimento onde os raios X ionizavam, propriedade característica dos corpúsculos, mas também eram refletidos pelos planos cristalinos, sendo essa uma propriedade de ondas (MOORE; REYNOLDS, 1989). A Lei de Bragg, está descrita em maiores detalhes na seção 2.3.

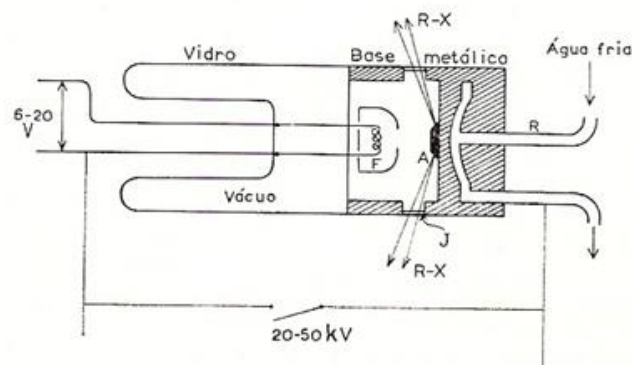
É sabido que antes de 1920 o estudo dos minerais era feito apenas do ponto de vista da análise elementar. Em 1925, Thiebaud fez a primeira tentativa de relacionar a composição argilomineral com a rocha de origem e com Ross e Shannon iniciou-se uma série de trabalhos sobre os argilominerais. Logo em seguida, iniciou-se o estudo das argilas e argilominerais utilizando a difração de raios X (MOORE; REYNOLDS, 1989).

2.2 Produção de raios X: radiação branca e característica

Logo após a descoberta dos raios X, a teoria eletromagnética previu que uma partícula carregada produz radiação quando é rapidamente desacelerada. Os raios X são produzidos no ponto de impacto e são irradiados em todas as direções. A energia que o elétron atinge o alvo é igual ao valor de sua energia cinética ($K = \frac{1}{2}mv^2$), e a maior parte dessa energia é transformada em calor, menos de um por cento é transformada em raios X (CULLITY, 1978; BORGES, 1982; WHITTIG; ALLARDICE, 1986; MOORE; REYNOLDS, 1989).

Na produção dos raios X é usado um tubo de vidro com filamento metálico (catodo) o qual quando submetido a uma diferença de potencial é aquecido emitindo elétrons, os quais colidem com um alvo (anodo) também metálico produzindo assim os raios X. Porém, não há produção de raios X quando a diferença de potencial não atinge um valor mínimo (CULLITY, 1978; BORGES, 1982; MOORE; REYNOLDS, 1989; RESENDE et al., 2005). A Figura 9 mostra um esquema de tubo onde os raios X são produzidos.

Figura 9. Representação do tubo para produção dos raios X. O filamento F é aquecido e emitem elétrons que são acelerados colidindo com o alvo A. Fonte: Borges (1982).

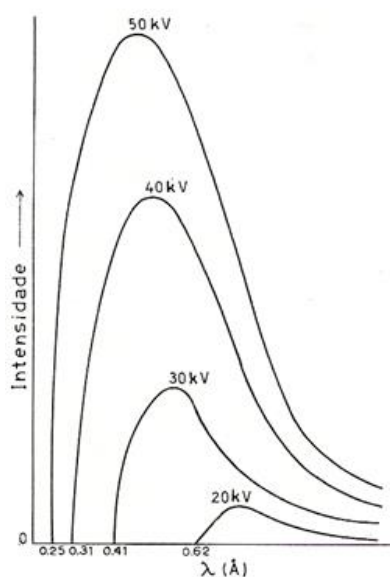


Para que o espectro característico seja emitido é preciso que o potencial de aceleração da radiação incidente seja maior que a energia de ligação dos elétrons nas camadas eletrônicas. A diferença de potencial (em kV) mínima V_{min} pode ser dada em função do comprimento de onda mínimo λ_{min} e expressa na relação dada pela Equação 1,

$$V_{min} = \frac{12400}{\lambda_{min}} , \quad (1)$$

caso a diferença de potencial não seja atingida será emitido pelo alvo o chamado espectro contínuo, mostrado na Figura 10.

Figura 10. Espectros contínuos de raios X, emitidos por um filamento para diversas diferenças de potenciais. O aumento da diferença de potencial gera um aumento da intensidade de radiação emitida. FONTE: Borges (1982).



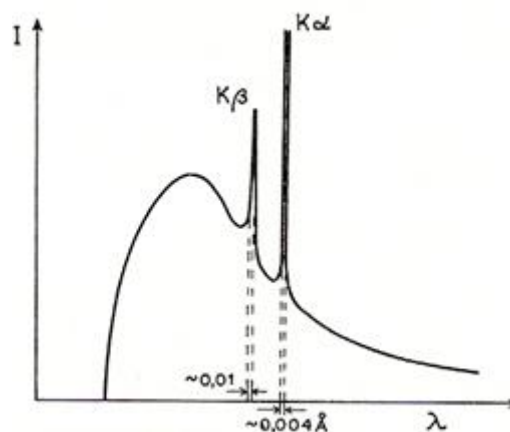
A intensidade da energia emitida pelo alvo após a colisão é proporcional a área abaixo da curva na Figura 10, e depende do número atômico Z do alvo, e da corrente i que passa pelo tubo. Dessa forma, a intensidade total dos raios X é dada pela Equação 2,

$$I_{\text{espectro contínuo}} = AiZV_{\min}^m, \quad (2)$$

onde A é uma constante de proporcionalidade e m é uma constante cujo valor é em torno de 2 (CULLITY, 1978; MOORE; REYNOLDS, 1989).

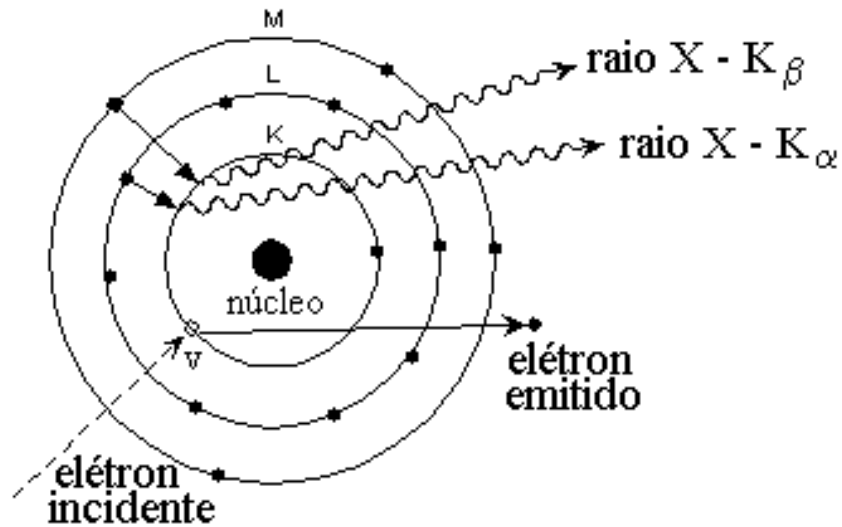
Quando a diferença de potencial aplicada no tubo é superior a $V_{\min}$, característico do material que constitui o alvo, conforme a Equação 1, intensidades máximas bem definidas surgem superpostas ao espectro contínuo devido a transição eletrônica entre elétrons de camadas superiores que ocupam o espaço deixado por elétrons de camadas mais internas, uma vez que esses são arrancados do material pelo elétron proveniente do catodo (RESENDE et al., 2005). Assim, como o comprimento de onda dessas intensidades máximas são bem definidos e dependem do material do alvo, essas linhas são chamadas de linhas características e são mostradas na Figura 11.

Figura 11. Espectro de raios X emitido por um alvo metálico para uma dada diferença de potencial entre o filamento e alvo com duas linhas características que se sobrepõem ao espectro contínuo. Fonte: Borges (1982).



Essas linhas são oriundas da transição eletrônica do elétron da camada de maior energia e ocupa o lugar do elétron que foi ejetado. Na Figura 12 é representado esse fenômeno.

Figura 12. Transição eletrônica de elétrons da camada M e L que ocupam o lugar do elétron emitido pelo alvo após a colisão do elétron incidente. Fonte: Cullity (1978) (adaptado).



A intensidade da linha característica K depende da corrente i aplicada no tubo e da diferença de potencial que ultrapassa V_{min} , sendo que tal dependência pode ser determinada de acordo com a Equação 3,

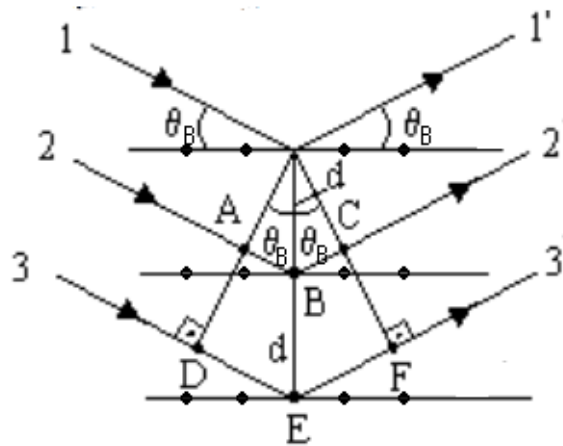
$$I_K = Bi(V_{min} - V_K)^n, \quad (3)$$

onde B é uma constante de proporcionalidade, V_K é a tensão de excitação para linha K e n é uma constante de valor aproximado 1,5.

2.3 Difração de Raios X

A Figura 13 mostra uma representação de difração de raios X por um cristal. As linhas com setas indicam a direção do feixe de raios X incidente e difratado, sendo a direção indicada pelo ângulo de Bragg θ_B , e respectivos planos de reflexão presentes em um cristal, esses representados pelas linhas horizontais cujos índices de Miller são hkl .

Figura 13. Representação de difração de raios X por um cristal e indicação do ângulo de Bragg, θ_B , e respectivos planos. Fonte: o autor.



Para que haja uma interferência construtiva dos raios X, o caminho que a onda deve percorrer de $AB + BC$ deve ser igual a um múltiplo inteiro n do comprimento de onda λ para que a onda 1 esteja em fase com a onda 2, após ocorrer a difração, na representação (Figura 13), onda 1' e onda 2', ou seja,

$$AB + BC = n\lambda, \quad \text{onde } n = 1, 2, 3 \dots$$

e sabendo que $AB = BC$, então,

$$2BC = n\lambda$$

e como

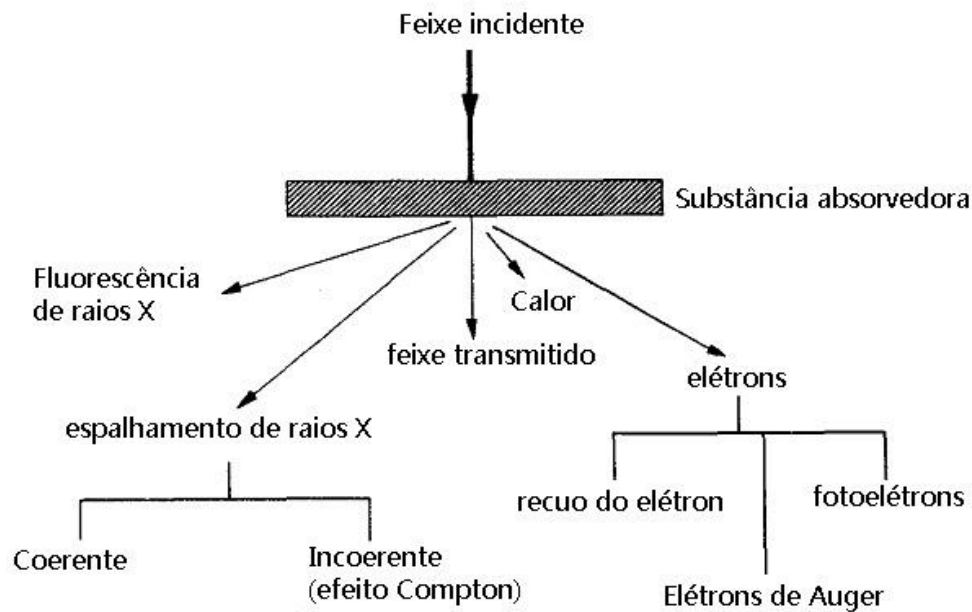
$$BC = d \sin(\theta_B)$$

logo, considerando as expressões anteriores, chega-se na Lei de Bragg expressa pela Equação 4,

$$n\lambda = 2d \sin(\theta_B) . \quad (4)$$

Os detectores captam as intensidades das ondas $I(hkl)$, relativas às direções e respectivos planos que satisfazem a condição de Bragg. Após a difração, porém, a intensidade, dada pela Equação 3, não é a mesma que a medida pelos detectores. Essa diferença de intensidade ocorre porque os raios X ao atravessarem um material vários efeitos acontecem. A título de exemplo, a Figura 14 traz alguns desses efeitos.

Figura 14. Efeitos produzidos pela passagem do raio X em uma substância. Fonte: Cullity (1978) (adaptado).



Alguns fatores influenciam na medida da intensidade do feixe de raios X transmitido após a ocorrência do fenômeno da difração por um cristal, registrada em um detector, são: fator de absorção, fator de estrutura relacionado à estrutura cristalina, fator multiplicidade, fator de polarização, fator de Lorentz e de deslocamento térmico.

Para a compreensão do fator de absorção, deve-se considerar raios X atravessando o cristal, sendo parte deles transmitidos e partes absorvidos. Sabe-se que a intensidade de radiação que passa por um material depende do seu coeficiente de absorção linear μ , e da sua espessura x , que o feixe atravessa, ou seja, a absorção é dada lei expressa na Equação 5,

$$I_x = I_0 e^{-\mu x} . \quad (5)$$

A expressão anterior pode ser escrita em termos do coeficiente de absorção mássico μ/ρ , sendo dada pela Equação 6,

$$I_x = I_0 e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho x} . \quad (6)$$

A intensidade do feixe difratado também é afetada pelo o fator de estrutura F . Esse fator é o espalhamento das ondas devido a todos os átomos do cristal, ou seja, é a amplitude da onda espalhada pelo cristal em uma determinada direção onde é satisfeita a Lei de Bragg (Equação 4).

O fator de estrutura F descreve o arranjo dos átomos, é dependente das posições atômicas u_j, v_j, w_j e fatores de espalhamento atômicos f dos n átomos, em uma determinada direção onde é satisfeita a Lei de Bragg relacionada à família de planos de reflexão hkl , indicada por $\{hkl\}$, sendo expresso pela Equação 7,

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)} , \quad (7)$$

sendo F um número complexo e o seu módulo ao quadrado proporcional a intensidade do feixe espalhado.

Um outro fator que interfere na intensidade das linhas de difração é o fator multiplicidade. Em uma difração é possível ter reflexão de $\{hkl\}$, onde cada um desses planos da família contribui de forma igual com a respectiva intensidade de reflexão. Desta forma, o fator multiplicidade é o número de planos que contribui para essa mesma reflexão para um certo ângulo de Bragg θ_B . Geralmente, o fator multiplicidade é indicado pela por p .

Deve-se considerar também alguns fatores geométricos que influenciam na intensidade do feixe refletido. O fator de Lorentz, pode ser representado pela Equação 8 (CULLITY, 1978; BORGES, 1982; MOORE; REYNOLDS, 1989),

$$Fator\ de\ Lorenz = \frac{1}{4\sin^2(\theta) \cos(\theta)} , \quad (8)$$

que combinado com o fator de polarização, dado pela Equação 9 (CULLITY, 1978; BORGES, 1982; MOORE; REYNOLDS, 1989),

$$Fator\ de\ polarização = \frac{1}{2}(1 + \cos^2(2\theta)) \quad (9)$$

fornece o fator Lorentz-polarização Lp , expresso pela Equação 10 (CULLITY, 1978; BORGES, 1982; MOORE; REYNOLDS, 1989).

$$Lp = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2(2\theta) \cos(\theta)} \quad (10)$$

Por último deve-se mencionar o efeito do aumento da temperatura na amostra, causando um deslocamento atômico nas posições atômicas. Esse deslocamento gera três efeitos indesejáveis: variação do espaçamento interplanar, variando assim as posições das reflexões de Bragg; diminuição da intensidade das linhas e aumento da radiação de fundo (CULLITY, 1978). O deslocamento atômico é dado por $2u$ onde u é a média do deslocamento do átomo em relação a sua posição. A contribuição na variação da estrutura pode ser representada por

$$f = f_0 e^{-M} \quad (11)$$

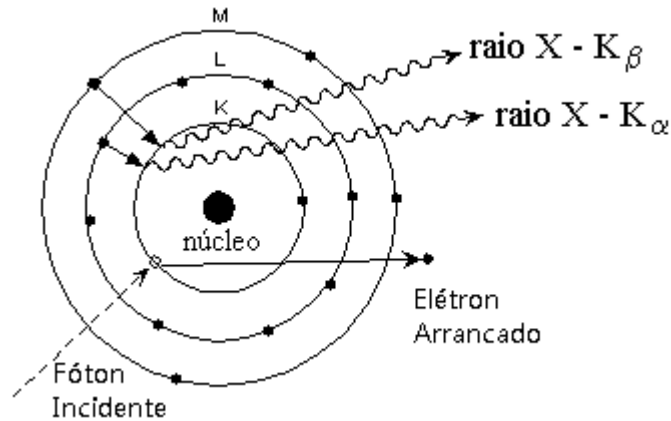
onde f é o fator de espalhamento atômico devido ao deslocamento atômico e f_0 representa o espalhamento para o átomo em repouso. Porém, a intensidade do espalhamento depende do quadrado do fator de espalhamento, dessa forma a exponencial é de $2M$, onde M é uma quantidade que depende tanto da amplitude de vibração térmica u quando do ângulo de espalhamento, e é representado por: (CULLITY, 1978):

$$M = 2\pi^2 \left(\frac{\overline{u^2}}{d^2} \right) \quad (12)$$

2.4 Fluorescência de Raios X

A fluorescência de raios X acontece quando um feixe de raios X incide sobre a matéria e há excitação eletrônica (BEISER, 1995). Elétrons presentes nas camadas inferiores são arrancados com a mesma energia mínima dada pela Equação 3, fenômeno do efeito fotoelétrico, e elétrons presentes nas camadas de maior energia ocupam seus lugares o que acaba gerando uma energia de raios X característicos (JONES, 1982). A Figura 14 mostra o esquema de emissão de raios X.

Figura 15. Emissão de raios X gerados pela excitação eletrônica. Aqui são mostrados os espectros da linha K_α e K_β , que surgem quando um elétron da camada principal L ocupa o lugar do elétron arrancado da camada K e quando um elétron da camada principal M ocupa o lugar do elétron arrancado da camada K . FONTE: Cullity (1978) (adaptado).



A energia do fóton de raios X emitidos depende da diferença de energia entre a energia do elétron no orbital que foi arrancado e a energia do elétron no orbital da camada mais externa que ocupou seu lugar. Essa energia é representada pela Equação 13,

$$E = \frac{hc}{\lambda} , \quad (13)$$

onde h é a constante de Plank, c é a velocidade de luz e λ é o comprimento de onda. O comprimento de onda característico λ é então inversamente proporcional a energia, e a intensidade da emissão dos fótons depende da quantidade do elemento presente na amostra (VINADÉ E VINADÉ, 2005).

A técnica FRX por energia dispersiva consiste em excitar todos os elementos na amostra simultaneamente, e o detector de energia dispersiva combinado com um analisador multicanal é usado para coletar a radiação fluorescente emitida da amostra e separar as energias das diferentes radiações características dos diferentes elementos contidos na amostra.

3. MÉTODO DE RIETVELD

Existem trabalhos na literatura que mencionam o uso do Método de Rietveld em estudos de solos brasileiros conforme apresentado na introdução desta dissertação. Portanto, neste capítulo serão apresentados o Método de Rietveld e seu uso por meio do programa “General Structure Analysis System” (GSAS) (LARSON; VON DREELE, 2004) plataforma interface EXPGUI (TOBY, 2001).

3.1 O Método de Rietveld

O Método de Rietveld foi desenvolvido por Hugo Rietveld na década de 60, sendo o primeiro artigo publicado em 1967. O MR trata-se de um ajuste do padrão de difração calculado a partir de estruturas cristalográficas de partida com o padrão obtido experimentalmente. Esse ajuste é feito por meio de uma função minimização da soma dos quadrados das diferenças entre as intensidades observadas e calculadas, conforme expressão dada pela Equação 14, (YOUNG, 2002; LARSON; VON DREELE, 2004),

$$S_y = \sum_i w_i (y_{obs} - y_{calc})^2 , \quad (14)$$

onde

$w_i = 1/\sqrt{y_{obs}}$, função peso;

y_{obs} , intensidade observada no i-ésimo passo;

y_{calc} , intensidade calculada no i-ésimo passo.

O cálculo da intensidade calculada y_{cal} é feito por meio da Equação 15 (YOUNG, 2002; LARSON; VON DREELE, 2004),

$$y_{cal} = S_R \sum_p S_p A_b \sum_k |F(hk)|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) A_s L_k P_k + y_{BKG} , \quad (15)$$

onde

S_R é a função de ajuste dos efeitos de rugosidade de superfície da amostra;

S_p é a função de ajuste de escala pra cada fase p;

Ab é a função de ajuste do fator de absorção;

$F(hkl)$ é o fator de estrutura;

$\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ é a função de ajuste do perfil;

As é a função de ajuste de assimetria de perfil;

L_k contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade;

P_k é a função de ajuste de orientação preferencial;

y_{BKG} é a contribuição da radiação de fundo.

3.1.1 Funções de ajuste da y_{calc} utilizadas no GSAS+EXPGUI

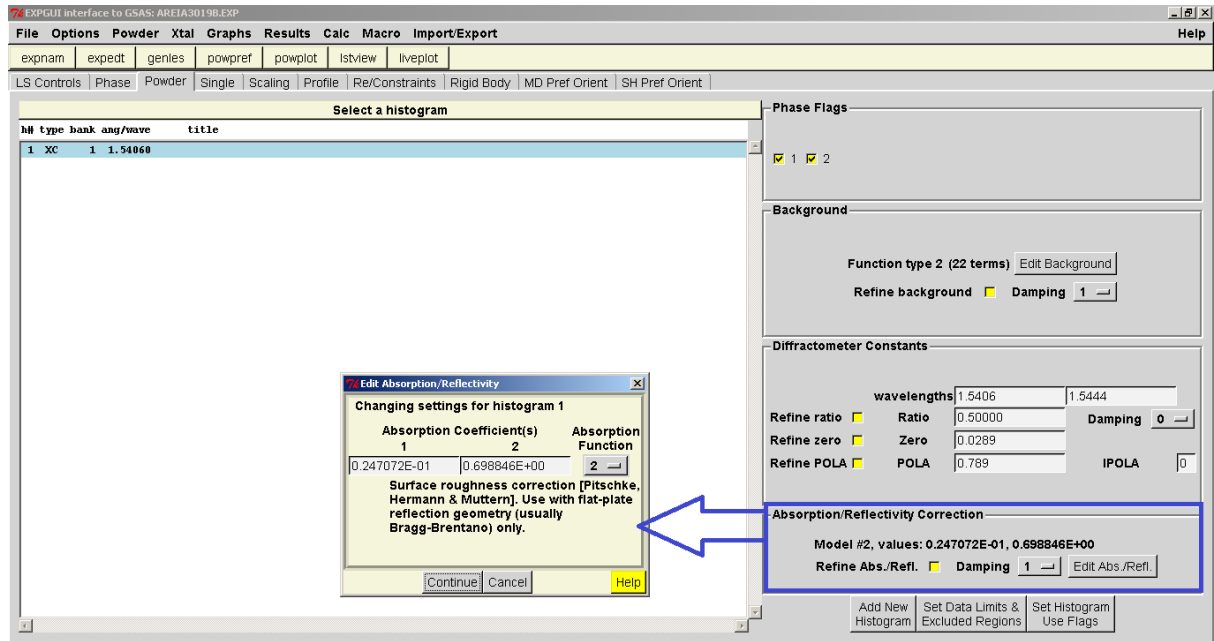
No programa GSAS+EXPGUI (LARSON; VON DREELE) são implementadas as funções para o ajuste da intensidade calculada, Equação 15, e que serão descritas na sequência.

A função para ajuste da rugosidade utilizada foi proposta por Pitschke et al. (1993a, 1993b), e dada pela Equação 16 (LARSON; VON DREELE, 2004),

$$S_R = \frac{1 - A_1(\sin\theta^{-1} - A_2\sin\theta^{-2})}{1 - A_1 + A_1A_2}, \quad (16)$$

onde A_1 e A_2 são os termos refináveis. Na Figura 16 é mostrada a janela do programa GSAS+EXPGUI para acesso ao refinamento desses parâmetros.

Figura 16. Janela de acesso para o refinamento dos parâmetros da função de ajuste da rugosidade no programa GSAS+EXPGUI. Como trata-se de um programa em língua inglesa, essa janela foi capturada da forma em que aparece na tela. Fonte: O autor.



A função de ajuste da absorção está implementada na função de ajuste do deslocamento das posições dos picos de reflexão é expressa a seguir pela Equação 17 (YOUNG, 1995; LARSON; VON DREELE, 2004),

$$(2\theta)' = 2\theta + \sum_i \frac{f_i A_s}{tg(2\theta)} + S_s \cos(\theta) + T_s \sin(2\theta), \quad (17)$$

onde o fator de absorção Ab está contido no termo de transparência T_s , o qual está relacionado à absorção efetiva da amostra μ_{ef} , dado pela equação 18 (YOUNG, 1995; LARSON; VON DREELE, 2004) apresentada a seguir,

$$T_s = -\frac{9000}{\pi R \mu_{ef}}, \quad (18)$$

onde R é o raio do difratômetro, S_s é um fator de correção da posição da amostra em relação à fonte de raios X e o detector, A_s é o termo de assimetria que será explorado na sequência e f_i dependerá da magnitude de A_s .

Lembrando que o fator de estrutura $F(hkl)$, já foi descrito na seção 3.3, porém é apresentado a seguir, Equação 19, para maior comodidade na leitura,

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)} , \quad (19)$$

onde

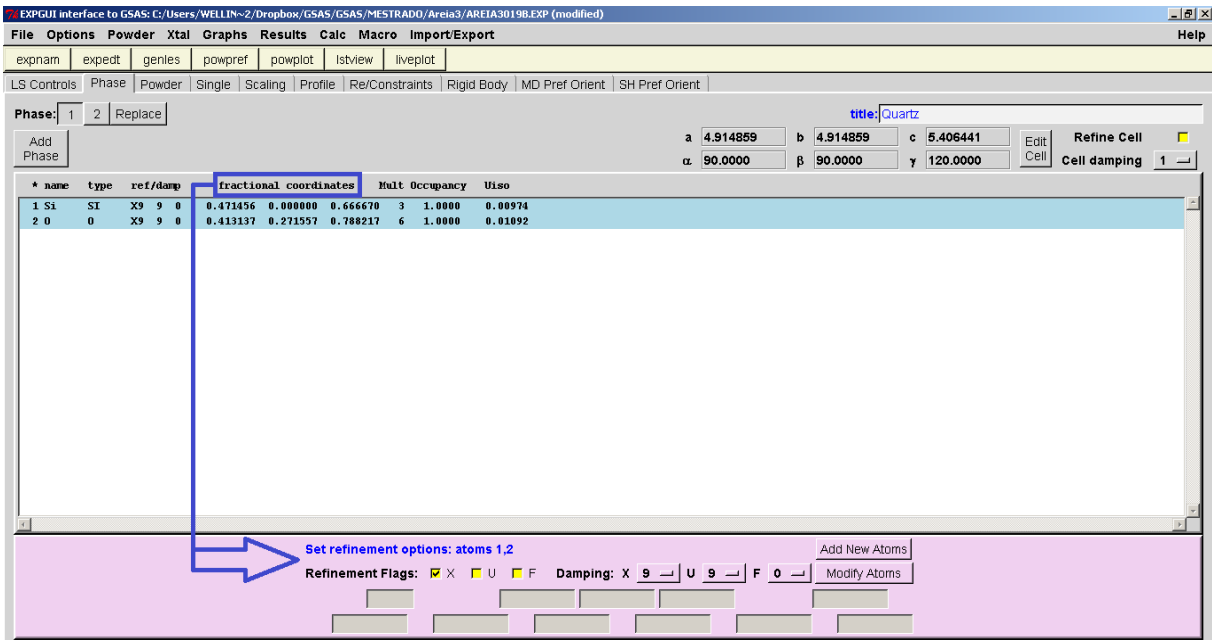
f_j é o fator de espalhamento atômico,

u_j, v_j, w_j são as posições atômicas fracionárias da cela unitária;

h, k, l são os índices de Miller.

No programa GSAS+EXPGUI, o ajuste das posições atômicas fracionárias, assim como o ajuste dos parâmetros de rede são feitos na janela mostrada na Figura 17.

Figura 17. Janela de acesso para refinamento das posições fracionárias dos átomos no programa GSAS+EXPGUI. Como trata-se de um programa em língua inglesa, essa foi capturada da forma em que aparece na tela. Fonte: O autor.



Para o ajuste do perfil, termo $\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ da Equação 15, existem cinco funções utilizadas no GSAS+EXPGUI. Porém, para o presente trabalho foi escolhida a função Pseudo-Voigt modificada ϕ_m por apresentar um melhor ajuste para as amostras estudadas (YOUNG, 1995; LARSON; VON DREELE, 2004) dada pela Equação 20, apresentada a seguir,

$$\phi_m = \eta L(\Gamma) + (1 - \eta) G(\Gamma) , \quad (20)$$

onde Γ é a largura a meia altura total, FWHM total. O parâmetro de mistura η é escrito em termos dos alargamentos Gaussianos Γ_G e Lorentziano Γ_L e do alargamento total Γ da forma apresentada na Equação 21 (YOUNG, 1995; LARSON; VON DREELE, 2004),

$$\eta = 1,36603 \left(\frac{\Gamma_L}{\Gamma} \right) - 0,47719 \left(\frac{\Gamma_L}{\Gamma} \right)^2 + 0,11116 \left(\frac{\Gamma_L}{\Gamma} \right)^3, \quad (21)$$

onde o alargamento total é expresso pela Equação 22 a seguir,

$$\Gamma = (\Gamma_G^5 + 2,69269\Gamma_G^4\Gamma_L + 2,42843\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + 4,4716\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + 0,07842\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{\frac{1}{5}} \quad (22)$$

e Γ_L é definido pela expressão dada na Equação 23,

$$\Gamma_L = \frac{X}{\cos(\theta)} + Ytg(\theta), \quad (23)$$

onde, X e Y são parâmetros refináveis, e descrevem contribuições para o alargamento devido ao tamanho de cristalito e microdeformação. Porém, esse modelo descreve o modelo isotópico do perfil.

Além disso, nesse trabalho utilizou-se os parâmetros anisotrópicos também, modificando assim a função Γ_g para a expressão dada a seguir pela Equação 24,

$$\Gamma_G^2 = (U + \sigma_S^2 d^4)tg^2(\theta) + Vtg(\theta) + W + \frac{P}{\cos^2(\theta)}, \quad (24)$$

onde, σ_S^2 representa o alargamento gaussiano por microdeformação e d o espaçamento interplanar. O parâmetro de microdeformação Y da função isotrópica é modificado da seguinte maneira conforme Equação 25,

$$Ytg(\theta) \rightarrow \gamma_S d^2 tg(\theta), \quad (25)$$

onde, γ_S é o alargamento Lorentziano devido à microdeformação. Os parâmetros γ_S e σ_S são ponderados por um parâmetro de alargamento Γ_S para que assumam valores

diferentes para cada sistema cristalino, e também por um parâmetro ζ para contribuição relativa dos termos. Sendo que os termos ponderados são expressos pelas Equações 26 e 27 respectivamente,

$$\gamma_S = \zeta \Gamma_S , \quad (26)$$

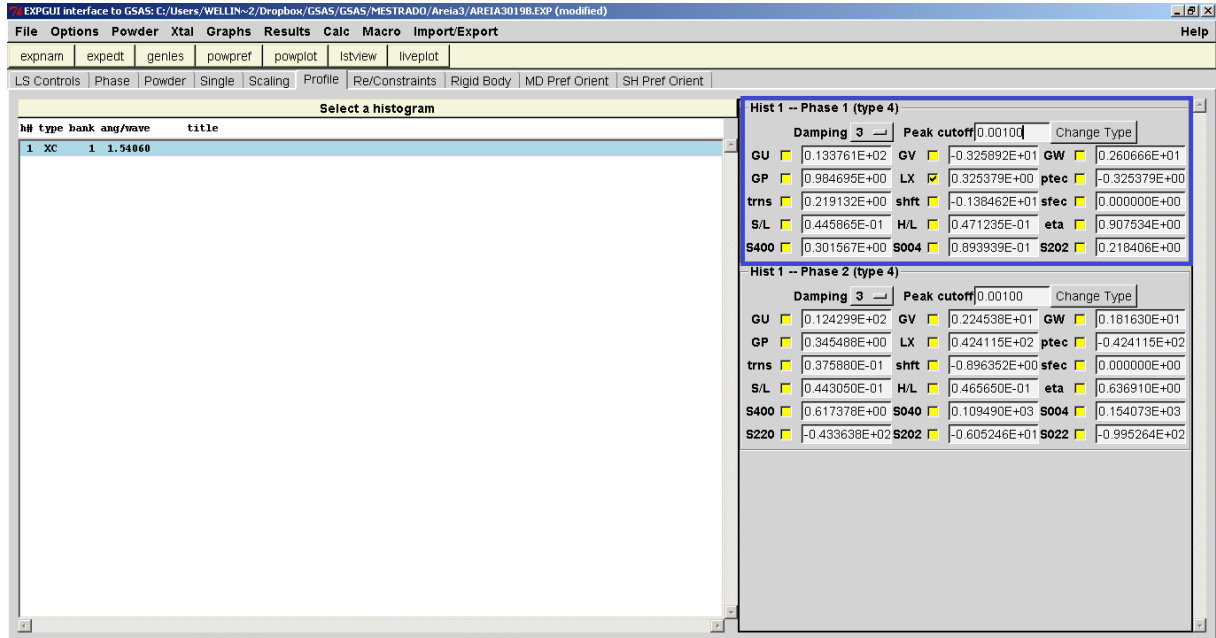
$$\sigma_S = (1 - \zeta) \Gamma_S \quad (27)$$

e o parâmetro de alargamento Γ_S é dado pela equação 28 a seguir,

$$\Gamma_S^2 = \sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L , \quad (28)$$

onde S_{HKL} são os termos de microdeformação anisotrópicos Lorentzianos.

Figura 18. Janela de acesso para o refinamento dos parâmetros da função de ajuste de perfil, onde GU: termo gaussiano U, GV: termo gaussiano V, GW: termo gaussiano W, GP: contribuição gaussiana para tamanho de cristalito LX: contribuição lorentziana isotrópica para tamanho de cristalito, ptec: contribuição anisotrópica para tamanho de cristalito, eta: parâmetro de mistura, SXX, SYY, SZZ: alargamento anisotrópico de microdeformação Lorentzianos. Como trata-se de um programa em língua inglesa, essa janela foi capturada da forma em que aparece na tela. Fonte: O autor.



O ajuste do termo de assimetria de perfil As é feita por meio da função de Finger, Cox e Jephcoat , apresentado na Equação 29 (YOUNG, 1995; LARSON; VON DREELE, 2004),

$$As(\tau) = \frac{L^2 \sin(\theta)}{4HSh(\tau) \cos(2\theta - \tau)} W(\tau) \quad (29)$$

onde L corresponde ao raio do difratômetro, H e S são as alturas da amostra e detector respectivamente. No programa GSAS+EXPGUI esses termos correspondem a S/L e H/L e estão indicados na Figura 13.

Os fatores Lorentz-polarização Lp , dado pela Equação 13 e multiplicidade p , são reunidos na expressão a seguir, Equação 30,

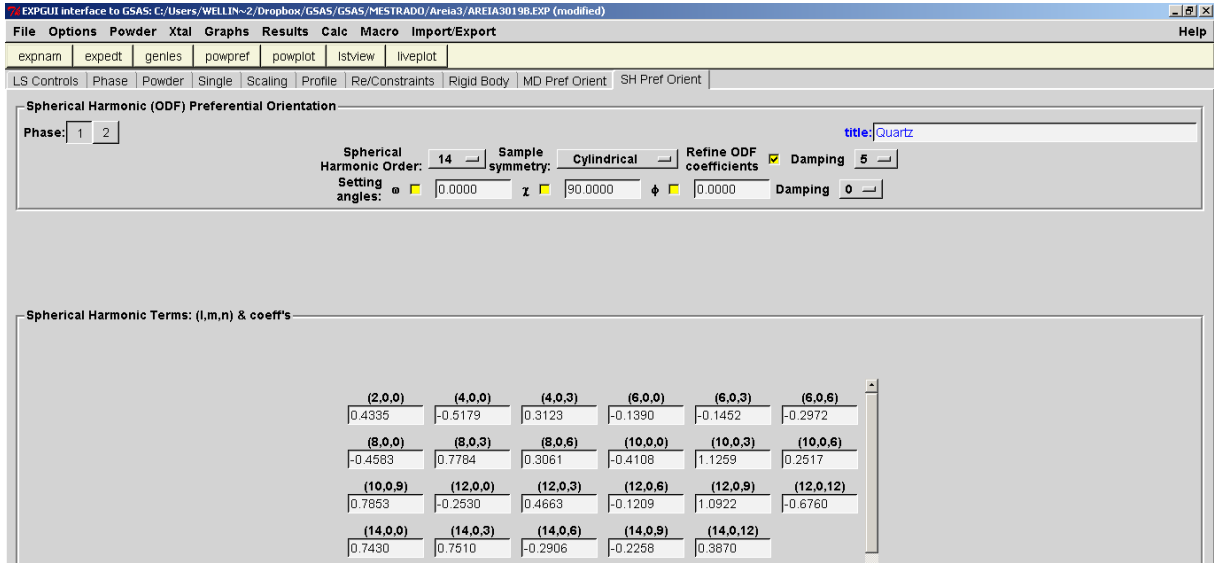
$$L_k = p \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2(\theta) \cos(\theta)} \quad (30)$$

Para o ajuste da orientação preferencial, originada pela tendência de alguns cristais orientarem-se em uma ou mais direções por conta de seus hábitos, foi utilizada a função de orientação preferencial de Dreele, a qual utiliza harmônicos esféricos, expresso na Equação 31 (YOUNG, 1995; LARSON; VON DREELE, 2004). A utilização dessa função foi necessária pois não se sabia quais direções possuíam orientação preferencial, além de as amostras serem multifásicas.

$$P_k(h, y) = 1 + \sum_{l=2}^N \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l C_l^{mn} Y_l^m(h) Y_l^m(y) \quad (31)$$

Nessa função y é a dependência da orientação da amostra, C_l^{mn} são os termos refináveis e $Y_l^m(h)$ e $Y_l^m(y)$ dependem da simetria do cristal e amostra, respectivamente. A Figura 19 mostra o acesso para o ajuste dos parâmetros C_l^{mn} no programa GSAS+EXPGUI.

Figura 19. Janela de acesso para o refinamento dos termos C_l^{mn} no GSAS+EXPGUI. Como trata-se de um programa em língua inglesa, essa foi capturada da forma em que aparece na tela. FONTE: O autor.

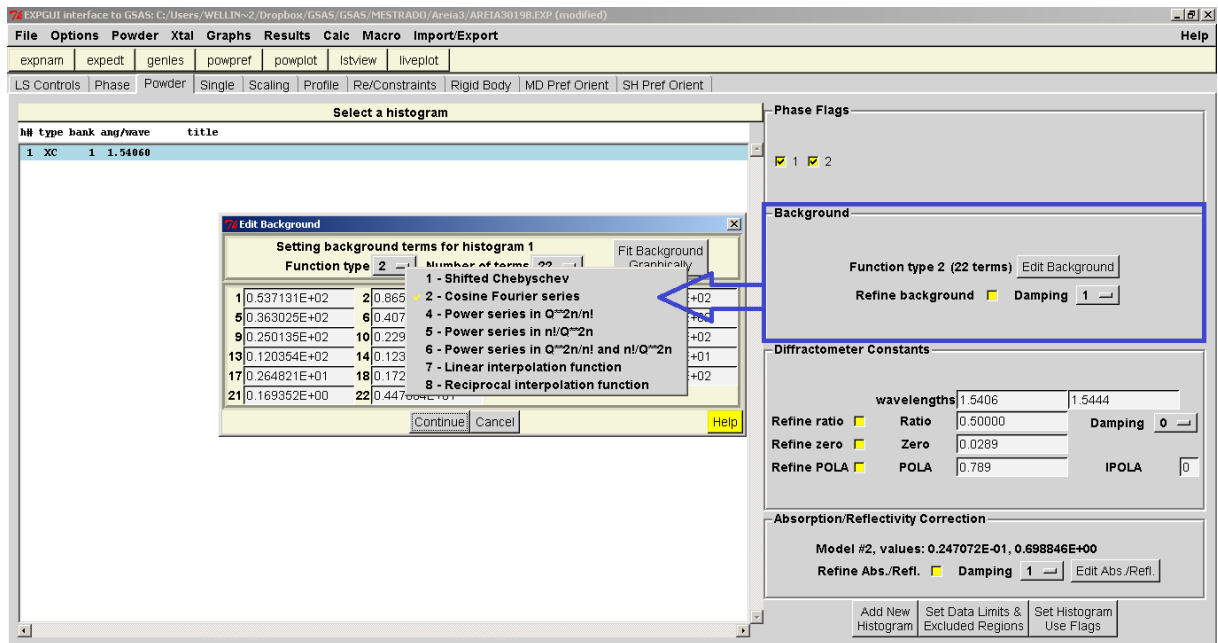


O último termo é a contribuição da radiação de fundo e a opção do programa GSAS+EXPGUI utilizada, neste trabalho, foi a função de ajuste que é a parte cossenoidal de uma Série de Fourier de até 32 termos, a qual apresentou melhor ajuste para as amostras, dada pela Equação 35,

$$y_{BKG} = a_0 + \sum_{m=1}^N a_m \cos\{\alpha[m + 1]\}, \quad (32)$$

onde a_0 e a_m são os termos refináveis, e α é a posição do detector em cada passo. Na Figura 20 é mostrada a janela de acesso para o refinamento da radiação de fundo no programa GSAS+EXPGUI.

Figura 20. Janela de acesso para o refinamento da radiação de fundo no programa GSAS+EXPGUI. Como trata-se de um programa em língua inglesa, essa foi capturada da forma em que aparece na tela. FONTE: O autor.



4. MATERIAL E MÉTODOS

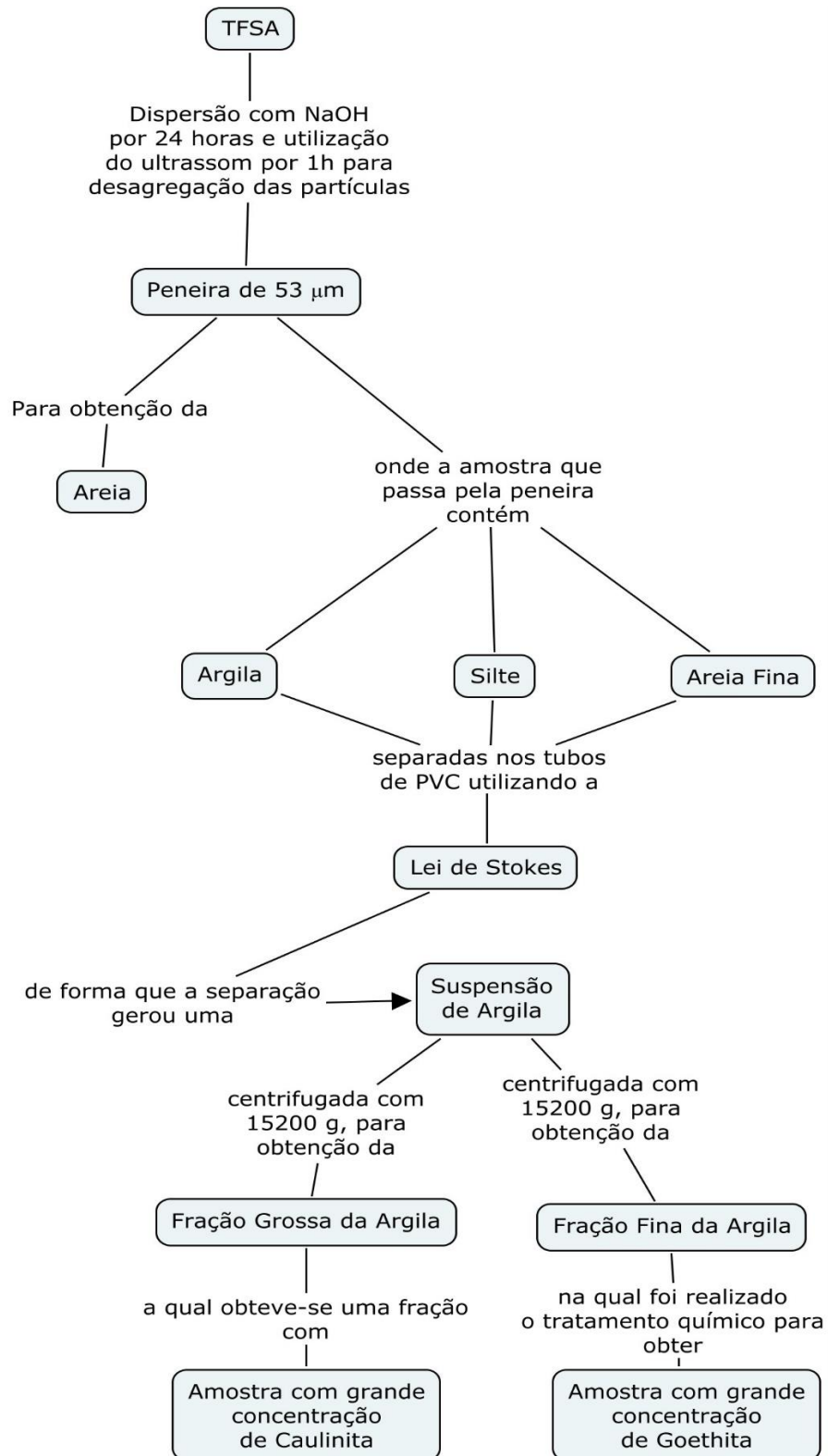
Para a análise do solo estudado e obtenção dos refinamentos parciais pelo MR, com o uso das técnicas descritas no Capítulo 2 e 3, foram seguidos os procedimentos para separação das amostras de solos em frações granulométricas que serão descritos nas próximas seções, obtenção da fração argila com concentração de óxidos de ferro e concentração de caulinita para então, realizar às análises de identificação e quantificação dos minerais. Esse procedimento foi adotado para obter as estruturas refinadas dos minerais principais, que foram utilizados para a quantificação dos minerais da TFSA.

4.1 Amostras e preparação

As amostras que foram coletadas são oriundas do horizonte AB de um Argissolo Amarelo formado a partir de sedimentos não consolidados de natureza arenosa e areno-argilosa da Formação Barreiras Clima – Ami, pela classificação de Köppen. A região de coleta deste solo está localizado na Fazenda Citropar II (coordenadas médias: 01° 48' 38" Sul, 47° 11' 38" Oeste), município de Capitão Poço, estado do Pará (OLIVEIRA et al., 2009) e as amostras são de três pontos diferentes denominados: bloco 1, bloco 2 e bloco 3.

A Figura 21 é um esquema indicativo das etapas, apresentadas nas próximas seções, do procedimento adotado para obtenção das amostras para as análises e a Tabela 1 traz uma listagem das amostras obtidas e as respectivas siglas adotadas referente ao procedimento seguido. Todo o procedimento de preparação das amostras foi realizado no Laboratório do FASCA/UEPG.

Figura 21. Esquema de preparação e separação das frações do solo estudado. FONTE: O autor.



A Tabela 1 mostra a nomenclatura adotada para as amostras nos processos de separação e tratamento apresentados na Figura 21.

Tabela 1. Nomenclatura adotada para as amostras obtidas

Sigla	Amostra
TFSA (1,2,3)	Terra Fina Seca ao Ar do bloco
TFSA(1,2,3) Lit	Terra Fina Seca ao Ar refinada utilizando a estrutura da literatura
Silte(1,2,3)	Fração Silte separada por sedimentação
AreiaF(1,2,3)	Fração Areia Fina separada por sedimentação
FGA(1,2,3)	Fração Grossa da Argila do bloco
FFA(1,2,3)	Fração Fina da Argila do bloco
FGA RFe(1,2,3)	Fração Grossa da Argila com tratamento químico para remoção do óxido de ferro
FFA CFe(1,3)	Fração Fina da Argila com tratamento químico para concentração do óxido de ferro
Areia(1,2,3)	Areia Grossa (partículas retidas na peneira de 53 μm)

Nota: Os números referentes aos os blocos 1,2 e 3.

4.1.1 Separação das frações granulométricas

Em cada bloco de amostra foram obtidas a TFSA em triplicata para garantir maior homogeneidade após a obtenção das frações granulométricas: Fração Argila ($< 2 \mu\text{m}$), Fração Silte ($2 \mu\text{m}$ a $20 \mu\text{m}$), Fração Areia Fina ($20 \mu\text{m}$ a $53 \mu\text{m}$), Fração Areia ($53 \mu\text{m}$ a 2mm) e Fração Fina da Argila ($< 0,4 \mu\text{m}$), essa última fração será descrita no item 4.1.2. No presente trabalho ressalta-se que: a denominação dada como Fração Areia ($53 \mu\text{m}$ a 2mm) abrange a Fração Areia Grossa e Fração Areia Fina de acordo com a SBCS e abrange a Fração Areia Grossa e parte da Fração Areia fina pela ISSS; a denominação dada como Fração Areia Fina ($20 - 53 \mu\text{m}$) é pertence a Fração Silte conforme SBCS e pertence a Fração Areia Fina de acordo com a ISSS; e também a denominação da Fração Fina da Argila ($< 0,4 \mu\text{m}$) difere da convenção adotada para a Fração Argila Fina ($< 0,2 \mu\text{m}$), uma vez que a separação das partículas foi realizada desta forma por questões operacionais. Para maior compreensão, na Tabela 2 são apresentadas as observações citadas anteriormente e as siglas adotadas.

Tabela 2. Tamanho de partícula das amostras obtidas

Tamanho de partícula (μm)					
Obtido		SBCS		ISSS	
Sigla					
FFA	< 0,4	< 2	Argila	< 2	Argila
FGA	0,4-2				
Silte	2-20	2-50	Silte	2-20	Silte
AreiaF	20-53			20-200	Areia Fina
Areia	53-2000				
		200-2000	Areia Grossa	200-2000	Areia Grossa

Para obtenção das frações areia, silte e argila foi utilizado 10 mL de solução dispersante de NaOH (1 mol.L^{-1}) para 20 g de amostra, misturado com 200 mL de água destilada e deixado o dispersante agir durante 24 horas. Após 24 horas utilizou-se o ultrassom para desagregar as partículas, com uma potência de 14 W durante 1 hora, em seguida, as amostras foram lavadas em peneiras de 53 μm onde a fração areia do solo ficou retida, colocada então em placa de petri e, em seguida, levada para estufa a 40 °C para secagem. A suspensão restante da lavagem, a qual contém argila, silte, e areia fina, foi colocada em tubos de PVC para realizar a separação utilizando o método da separação granulométrica baseado na Lei de Stokes (CHRISTENSEN,1992; TANNER; JACKSON, 1947; EMBRAPA, 1997).

Para separação da argila, foi colocado nos tubos de PVC 1 L a suspensão que passou pela peneira de 53 μm , a qual contém argila, silte e areia fina. Então, foram realizadas aproximadamente 30 retiradas de alíquotas de suspensão de aproximadamente 200 mL cada, correspondente ao volume do tudo cuja altura h foi previamente marcada, essas contendo fração argila. Para determinar o tempo necessário para que a maior partícula de argila decantasse por uma altura h de 5 cm marcada no tubo de PVC utilizou-se a Equação 33:

$$t = \frac{18h\eta}{gd^2(d_p - d_l)} \quad (33)$$

onde,

t é o tempo de queda;

h é a altura;

g é a aceleração gravitacional;

d_p é a densidade de partícula;

d_l é a densidade do líquido.

Após cada retirada de alíquota da suspensão de argila, agitava-se novamente a suspensão e esperava-se o tempo de sedimentação para a próxima retirada. Esse processo foi feito até que a alíquota da suspensão retirada estivesse bem clara. Em seguida, toda a suspensão de fração argila deveria ser reunida e com adição de CaCl_2 , promover a floculação das partículas (BRINATTI et al., 2010; MARTINS, 2010; PRANDEL, 2013). Porém, o procedimento utilizado na seção seguinte é uma adaptação do método a fim de evitar a utilização do floculante. Toda a amostra coletada utilizando o procedimento descrito na seção 4.1.1 foi centrifugada, e concentrada para cada bloco. Ressalta-se que este procedimento foi semelhante ao realizado nos trabalhos de Corrêa et al. (2008), Corrêa et al. (2008) diferenciado apenas o tamanho de partícula obtido.

4.1.2 Centrifugação da suspensão da fração argila

A suspensão da fração argila foi centrifugada utilizando a centrífuga com uma rotação de 12000 rpm (15200 g) durante 30 minutos. Esse procedimento foi repetido para a fração argila que foram separadas dos três blocos. Considerando a Lei Stokes, para o tubo de centrífuga com altura da amostra de aproximadamente 0,09 m, foi possível estimar o diâmetro aproximado das partículas que sedimentaram como sendo maior que 0,4 μm . Após a centrifugação, notou-se que nem toda a argila havia decantado, dessa forma foram obtidas duas frações: Fração Grossa da Argila por

centrifugação (FGA), com tamanho de partícula maior que 0,4 μm e Fração Fina da Argila por Centrifugação (FFA), conforme tabela 2, com tamanho de partícula menor que 0,4 μm , que correspondem a fração da argila decantada no processo de centrifugação e o que ficou suspenso, respectivamente. Toda a amostra coletada utilizando o procedimento descrito na seção 4.1.1 foi centrifugada, e concentrada para cada bloco.

4.1.3 Concentração dos óxidos de ferro

Esse procedimento tem por princípio a concentração de óxidos de ferro que é realizada pela remoção seletiva de argilominerais da fração argila, favorecendo, portanto, o seu estudo. Dessa forma, possibilitando a identificação mineralógica com difração de raios X.

Para promover a concentração de óxidos de ferro em amostras de solo, Hashimoto e Jackson (1960) usaram solução de NaOH 0,5 mol.L⁻¹ a 100°C, durante 2,5 min para remover a Caulinita e material amorfo. Outro procedimento para o mesmo fim é prescrito por Norrish e Taylor (1961) que utilizaram solução bem mais concentrada, NaOH 5 mol.L⁻¹ a 100°C por uma hora, e solubilizaram efetivamente argilominerais e Caulinita, concentrando os óxidos de ferro. Desta forma, neste trabalho, o procedimento foi seguido para concentração dos óxidos de ferro é basicamente o de Norrish e (1961), modificado por Kämpf e Schwertmann (1982).

Para a concentração de óxidos de ferro utilizou-se as soluções de hidróxido de sódio (5 mol.L⁻¹), ácido clorídrico (0,5 mol.L⁻¹) e carbonato de amônio (1 mol.L⁻¹). Foi colocado 0,5 g da FFA em um copo de teflon de 500 mL com 50 mL de solução de NaOH 5 mol.L⁻¹ e fervido durante trinta minutos. Depois de esfriar, foi transferido a suspensão para tubos de centrífuga e centrifugado por dez minutos a 1.400 rpm (170 g) e, então, foi descartado o sobrenadante claro. Em seguida, foi lavado uma vez com solução de NaOH 5 mol.L⁻¹, centrifugado e descartado o sobrenadante claro. Lavado com solução de HCl 0,5 mol.L⁻¹ para dissolver a sodalita. Lavado duas vezes com solução de (NH₄)₂CO₃.H₂O para remover o NaCl formado e, finalmente, lavado duas vezes com água destilada para remover excesso de NH₄⁺ e CO₃²⁻ (ALVES, 2013; CAMARGO et al. 2009).

4.1.4 Remoção dos óxidos de ferro

A solução de ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) é usualmente empregada para a dissolução de óxidos de ferro de amostras de solos e argilas, sendo, via de regra, tal remoção efetuada sob aquecimento. Todavia, é possível a desferrificação da fração argila utilizando-se a solução DCB em temperatura ambiente à exemplo do efetuado por Inda Júnior e Kämpf (2003).

A solução foi preparada primeiramente com uma solução de citrato de sódio $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ (solução A) dissolvendo 88,23 g em 1 L de água, seguido por uma solução de bicarbonato de sódio 1 mol.L^{-1} (solução B) foi preparada dissolvendo 84,01 g em 1 L de água e, por último, a solução de trabalho foi feita misturando 890 mL da solução A com 110 mL da solução B.

Para obtenção das amostras desferrificadas, transferiu-se 0,2 g da FGA para tubos de centrífuga de 50 mL, adicionou-se 20 mL de solução de trabalho e em seguida 1 g de ditionito de sódio. As amostras foram agitadas por 24 h à 300 rpm e então centrifugadas à 2000 rpm (350 g), em seguida, descartou-se os sobrenadantes. Esse procedimento foi repetido oito vezes e, então, as o material foi seco em estufa à 40 °C. Vale lembrar que este procedimento foi semelhante ao realizado nos trabalhos de Alves et al. (2007), Corrêa et al. (2008), Corrêa et al. (2008), Alves et al. (2008) e Alves e Omotoso (2009) diferenciando apenas que o tratamento não foi na mesma fração.

4.2 Coleta, condições de análise e processamento dos dados

Para as análises de FRX e MR-DRX todas as amostras foram maceradas com almofariz e pestilo de ágata e passadas em peneira de abertura de 45 μm . Com exceção da peneira utilizada, os procedimentos adotados foram de acordo com os trabalhos de Brinatti et al. (2010), Martins (2010), Dias et al. (2013) para o MR-DRX e Prandel et al. (2014) para o MR-DRX a FRX.

4.2.1 Fluorescência de Raios X

A coleta de dados para análise elementar qualitativa por FRX foi realizada no Laboratório do FASCA/UEPG, com o aparelho SHIMADZU – EDX 720 Energy Dispersive X-ray Spectrometer, de tubo de Ródio em atmosfera de vácuo (30 Pa). A coleta de dados foi feita nos modos semiquantitativo e quantitativo. No modo semiquantitativo foram considerados apenas os elementos majoritários. A coleta de dados para análise quantitativa foi feita por meio de curva de calibração com amostras padrões que possuíam os elementos alumínio, ferro e silício. Para os demais elementos, como o elemento titânio, essa análise no modo quantitativo não foi realizada porque não havia padrões disponíveis.

4.2.2 Difração de Raios X

Os dados da análise por DRX para as três amostras foram obtidos utilizando um Difratorômetro RIGAKU, modelo: Ultima IV, com radiação de Cu K α ; 40 kV; 30 mA; fenda de: divergência = 1°, divergência horizontal: 10 mm, espalhamento = 1°, recepção: 0,15 mm; no modo de varredura passo a passo, com passo de 0,02 °, com tempo de amostragem de 10 s, na extensão de $2\theta_i = 5,00^\circ$ a $2\theta_f = 80^\circ$.

A identificação dos minerais foi feita pelos três picos de difração mais intensos de cada mineral, e foi utilizado o banco de dados da American Mineralogist Crystal Structure Database (DOWNS; HALL-WALLACE, 2014).

4.3 Condições e protocolo para o refinamento pelo Método de Rietveld

Para realizar o refinamento pelo MR utilizou-se o programa GSAS (LARSON; VON DREELE, 2004) com a interface EXPGUI (TOBY, 2001) com as funções citadas na seção 2.5.

As estruturas de partida utilizadas da literatura para cada mineral são indicadas a seguir com seus respectivos autores:

- Caulinita por Bish e Dreele (1989);
- Quartzo por Antao et al. (2008);

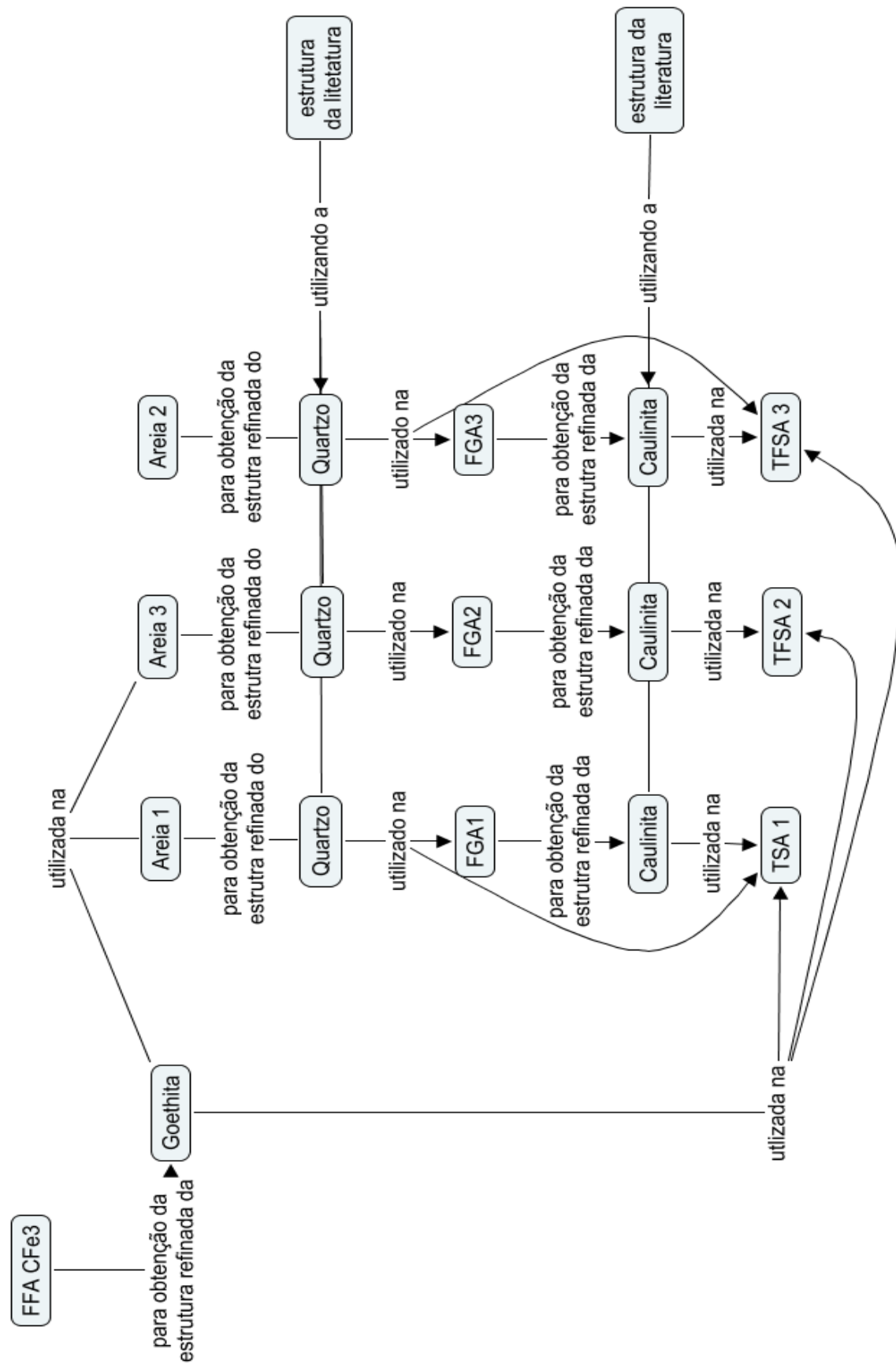
- Goethita por Bell et al. (2008);
- Rutilo por Meagher e Langer (1979);
- Anatásio por Schwerdtfeger e Meagher (1972);
- Sodalita por Hassan, Antao e Parise (2004)
- Muscovita por Brigatti, Frigieri e Poppi (1998)
- Alalcime por Likhachieva, Rashchenko e Seryotkin (2012)

sendo que estes três últimos minerais foram usados apenas no refinamento de apenas uma das amostras e será explicado posteriormente.

A fim de se obter sucesso no refinamento da TFSA via estruturas cristalinas refinadas a partir das frações granulométricas, seguiu-se a sequência apresentada na Figura 22. Após a obtenção da FFA CFe3 realizou-se o refinamento e a estrutura refinada da Goethita dessa amostra foi utilizada no refinamento da Areia, FGA e TFSA. Na FGA buscou-se refinar a estrutura da Caulinita, e na fração Areia buscou-se refinar a estrutura do Quartzo, e por fim, após obtidas as estruturas da Goethita, Quartzo e Caulinita, foi refinada a TFSA. Afim de comparação, o refinamento também foi realizado para as amostras da TFSA com as estruturas de partida da literatura. Os refinamentos da TFSA com as estruturas de partida diretamente da literatura são indicadas na Tabela 2 como TFSA Lit.

No refinamento usando o GSAS+EXPGUI, foram refinados os parâmetros: fator de escala de cada fase, fator de escala geral, radiação de fundo, posição atômica, deslocamento térmico, rugosidade, absorção, parâmetros do perfil e, por último, orientação preferencial. Ainda vale ressaltar que para a amostra FFA CFe1 e FFA CFe3 foi refinado o fator de ocupação, pois foi incluído a substituição de ferro por alumínio, que será discutida posteriormente.

Figura 22. Sequência utilizada para o refinamento da TFSA.



5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados de FRX na forma semiquantitativa e quantitativa da TFSA dos solos, bem como de sua fração argila fina e grossa, os resultados dos tratamentos químicos, os resultados dos refinamentos por meio do MR-DRX para cada fração granulométrica, obtenção das estruturas cristalinas refinadas das respectivas frações e a quantificação da TFSA. Juntamente com esses resultados, apresenta-se também a discussão pertinente.

5.1 Análise elementar preliminar

Primeiramente, são apresentados os resultados da análise elementar semiquantitativa da TFSA a fim de determinar os elementos presentes nas amostras. Os resultados para os elementos majoritários estão reunidos na Tabela 3 e pelo resultado, há quantidades consideráveis de silício, alumínio, ferro e titânio constituintes dos minerais prováveis mencionado no Capítulo 1. Também na Tabela 3, apresenta-se a análise elementar quantitativa e, conforme mencionado anteriormente, não foi possível determinar a quantidade de titânio porque não se possuía amostras com o padrão desse elemento para efetuar a sua curva de calibração. Porém, ressalta-se que a relação entre as quantidades dos elementos se manteve, ou seja, as amostras da TFSA para os três blocos possuem mais quantidade de silício, seguida de alumínio e ferro.

Tabela 3. Análise elementar da TFSA para os três blocos do solo estudado. Os desvios estão indicados em parênteses. Fonte: O autor.

	Al (g.kg ⁻¹)	Si (g.kg ⁻¹)	Fe (g.kg ⁻¹)	Ti (g.kg ⁻¹)
Semiquantitativo				
TFSA1	268,2(2)	635,7(5)	47,9(1)	24,4(2)
TFSA2	230,5(1)	687,4(6)	41,3(3)	20,7(1)
TFSA3	248,5(4)	655,2(7)	54,2(3)	22,1(6)
Quantitativo				
TFSA1	114,6(3)	286,1(1)	15,3(5)	
TFAS2	115,4(2)	214,6(6)	30,7(7)	
TFSA3	114,6(4)	269,9(3)	18,9(2)	

Nas frações areia grossa, areia fina, silte e argila (fina e grossa), foi realizada a análise elementar semiquantitativa e os resultados para os elementos em maiores quantidades (maiores que 3 g.kg⁻¹) são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados da FRX semiquantitativas para as frações. Fonte: O autor

Amostra	Al (g.kg ⁻¹)	Si (g.kg ⁻¹)	Fe (g.kg ⁻¹)	Ti (g.kg ⁻¹)
Areia1	31,5(3)	923,5(6)	12,8(4)	6,5(7)
Areia2	29,7(6)	931,9(1)	9,5(3)	3,3(9)
Areia3	27,6(1)	933,9(4)	10,3(2)	05,2(3)
AreiaF 1	70,6(7)	739,7(2)	27,1(5)	70,7(2)
AreiaF 2	102,6(2)	744,4(7)	26,5(1)	57,1(3)
AreiaF 3	63,7(5)	750,2(9)	24,3(4)	70,8(9)
Silte 1	140,8(8)	662,6(6)	49,2(1)	96,2(7)
Silte 2	177,6(1)	666,0(2)	46,9(4)	74,7(5)
Silte 3	147,5(3)	671,9(7)	46,3(2)	87,3(6)
FGA 1	242,5(5)	664,8(1)	48,6(3)	23,8(8)
FGA 2	254,2(6)	670,4(3)	42,3(2)	28,4(1)
FGA 3	245,3(2)	658,1(5)	49,8(6)	27,4(7)
FFA 1	242,5(3)	664,8(2)	48,6(1)	23,8(5)
FFA 2	243,0(5)	662,9(3)	49,1(8)	24,2(3)
FFA 3	247,6(6)	663,3(5)	48,9(3)	23,2(6)
FFA CFe1	181,2(3)	90,1(2)	251,9(6)	-
FFA CFe3	170,6(1)	86,1(3)	263,2(2)	-

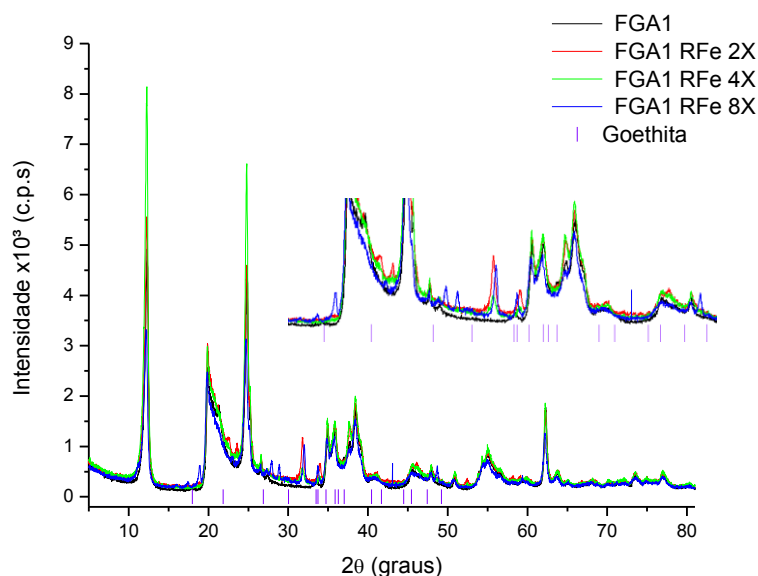
Nota: as amostras da FFA CFe também apresentaram quantidades de Ca (100 g.kg⁻¹) e Ca (350 g.kg⁻¹) em média para os dois blocos. Essas quantidades são explicadas devido à utilização do CaCl₂.

Mesmo que o resultado da FRX quantitativa não tenha sido realizado totalmente pela falta de padrões com elementos como o titânio. A comparação para os elementos silício, alumínio e ferro da análise elementar semiquantitativa e quantitativa mostram que há uma tendência entre as quantidades elementares, sendo o silício se apresentando em maior quantidade. Esses teores são indicativos e corroboram com os resultados da caracterização mineral por DRX, apresentada na sequência, porque os minerais Quartzo, Caulinita e Goethita contêm silício, silício e alumínio, ferro, respectivamente em sua composição mineral.

5.2. Análises das FFA e FGA por DRX

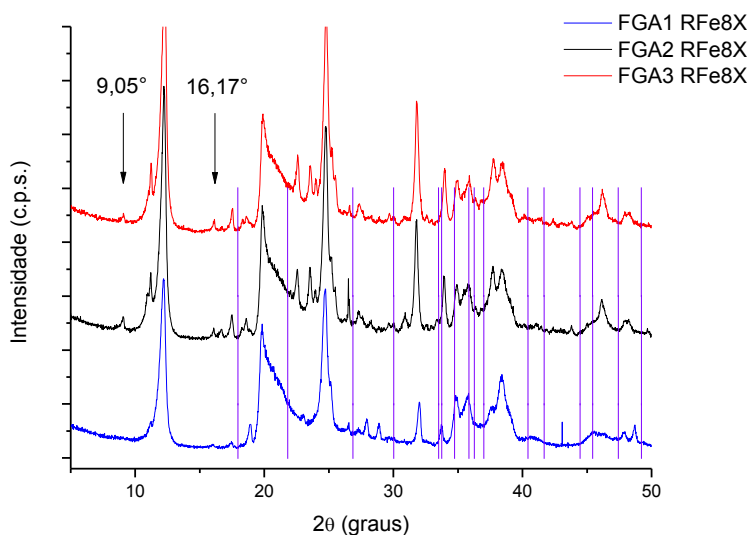
Utilizando o procedimento descrito na seção 4.1.4 buscou-se remover o óxido de ferro, no caso Goethita, presente nas amostras FGA a qual foi obtida da forma descrita em 4.1.2. Segundo o método, as lavagens devem ser feitas até a remoção total da Goethita, e por isso, foram realizados então testes na FGA bloco 1, amostra FGA1, com duas, quatro e oito lavagens. A Figura 23 apresenta os difratogramas de DRX na extensão total analisada e uma ampliação na região entre de $2\theta=15^\circ$ à $2\theta=50^\circ$.

Figura 23. Comparação entre as repetições dos tratamentos químicos para remoção do óxido de ferro da FGA1. Difratogramas: FGA1, curva em preto, curva em vermelho o tratamento realizado duas vezes, em verde, o tratamento realizado quatro vezes e em azul o tratamento realizado oito vezes. As traços verticais representam a posição da reflexão de Bragg para a Goethita. Também é mostrada uma ampliação do difratograma de $2\theta=15^\circ$ à $2\theta=50^\circ$. FONTE: O autor.



A medida que se realizou as lavagens notou-se que as intensidades dos picos de DRX da Goethita, representados em traços verticais em roxo na Figura 23 sobrepostos com os outros minerais, não sofreram alteração, e ainda, houve o surgimento de outros picos de difração que não apareceram antes das lavagens. O pico evidenciado em $9,05^\circ$ pertence, provavelmente, a uma família de planos da Muscovita, mineral que só apareceu na fração tratada quimicamente devido a sua baixa concentração. O mesmo padrão de DRX se repeliu para as FGA dos outros dois blocos para a remoção do óxido de ferro, como mostra a Figura 24, comparação entre os difratogramas de FGA RFe1, FGA RFe2 e FGA RFe3.

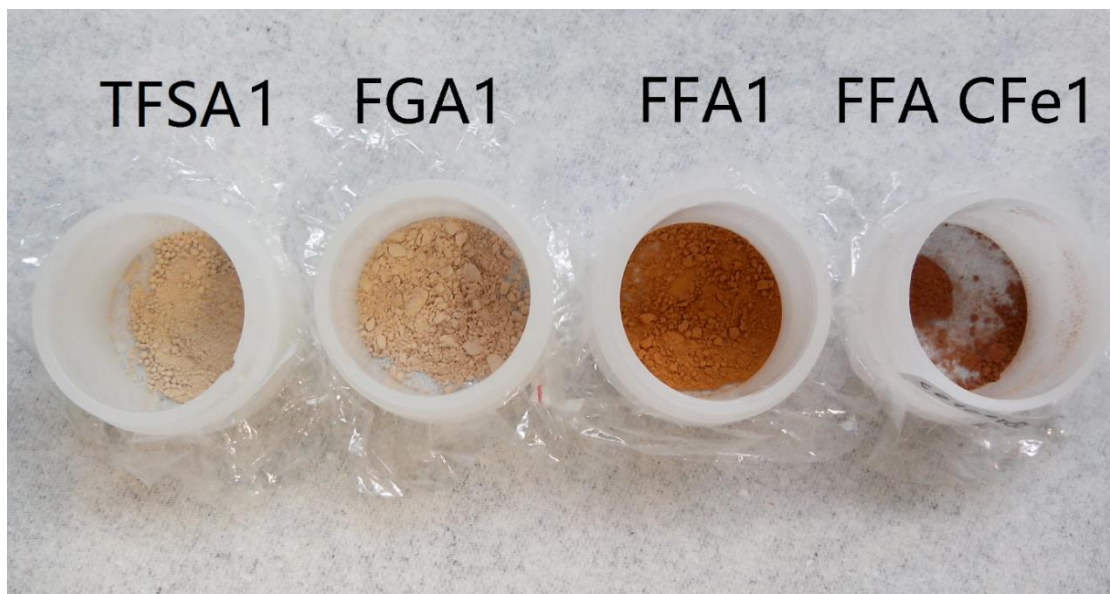
Figura 24. Comparação entre os tratamentos químicos realizados para remoção do óxido de ferro. Na figura, a curva em azul é o difratograma do tratamento realizado oito vezes no bloco 1 e a curva em preto o tratamento realizado oito vezes no bloco 2. As traços verticais representam a posição da reflexão de Bragg para a Goethita. Também é mostrada uma ampliação do difratograma de $2\theta=15^\circ$ à $2\theta=50^\circ$. Fonte: o autor.



Dessa forma, devido ao aparecimento de minerais no processo do tratamento químico essas amostras tratadas quimicamente para remoção da Goethita não foram utilizadas para o refinamento das estruturas.

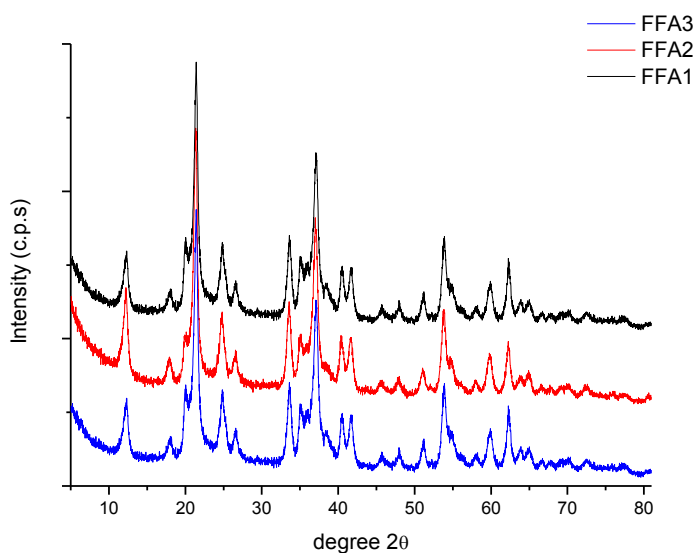
Na Figura 25 é apresentado uma foto onde é possível observar algumas das amostras obtidas para o bloco 1, nota-se claramente a mudança da coloração da amostra. Trabalhos como o de Schwertmann e Cornell (1991) mostram que solos com coloração semelhante a obtida da amostra FFA1 podem indicar altos teores de Goethita. A amostra FFA CFe1, Figura 25, é a amostra quimicamente tratada para concentração do óxido de ferro, tem tamanho de partícula menor que $0,4\ \mu\text{m}$, este estimado na seção 4.1.1.

Figura 25. Algumas das amostras obtidas após os tratamentos para o bloco 1.



As amostras de FFA dos três blocos, FFA1, FFA2 e FFA3, obtidas segundo o descrito em na seção 4.1.2, foram analisadas por DRX e os difratogramas são mostrados na Figura 26.

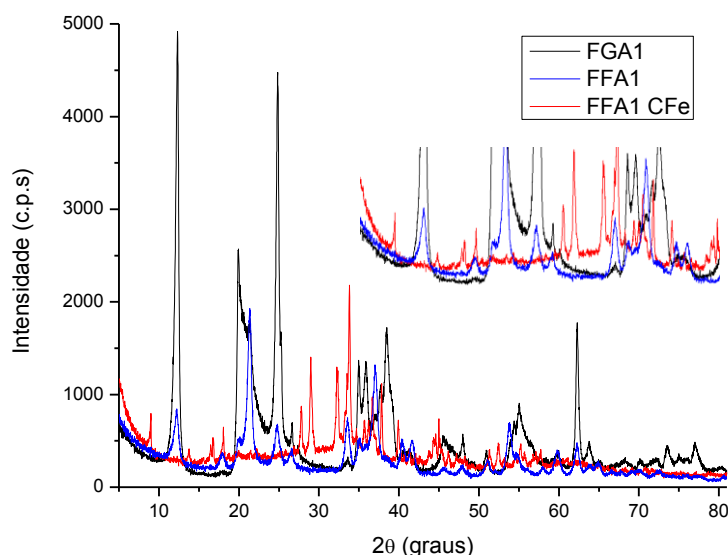
Figura 26. Difratomogramas das frações finas das argilas. A curva em preto é o difratograma para a FF1, em vermelho para a FFA2 e em azul para a FFA3. Fonte: o autor.



A partir dessas frações realizou-se o tratamento químico descrito na seção 3.1.3 para concentração dos óxidos de ferro, visto que a mesma ainda possuía Caulinita. A Figura 27 mostra o difratograma da análise de DRX da amostra com

tratamento químico para a concentração de óxido de ferro amostra FFA CFe1 em comparação a sua precursora FFA1 e FGA, todos do bloco 1.

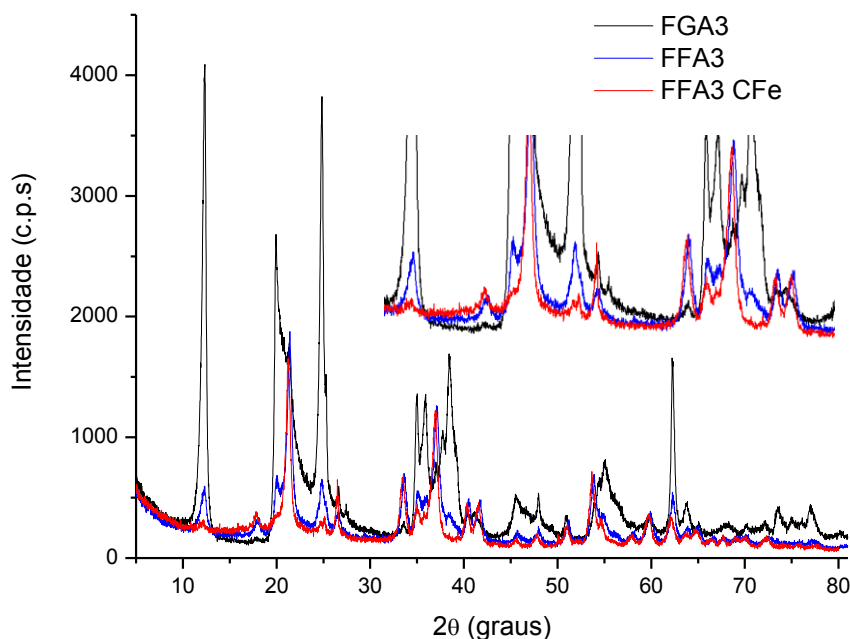
Figura 27. Comparação dos difratogramas para o bloco 1 das amostras da fração grossa da argila (em preto) fração fina da argila (em azul) e o tratamento químico para concentração do óxido de ferro (em vermelho). Também é mostrada uma ampliação do difratograma de $2\theta=5^\circ$ à $2\theta=45^\circ$. Fonte: o autor.



É possível observar que a reflexão do pico de difração mais intenso da Caulinita não aparece após o tratamento realizado, o que indica a sua remoção com sucesso. Porém, o difratograma mostra a presença de outras fases resultado da adição dos reagentes no tratamento químico com estruturas cristalinas da Sodalita e Analcime, além disso, para completa indexação dos picos foi necessário a adição da Muscovita, mineral que apareceu também na identificação nas frações tratadas quimicamente para remoção da Goethita.

O tratamento químico para concentração da Goethita também foi realizado para o bloco 2 e 3, porém, durante a fase de transferência para os tubos de centrifuga, a amostra do bloco 2 solidificou no funil utilizado para a transferência, o que levou a sua perda. Como destacado na seção 4.1.3 a quantidade de amostra obtida da FFA foi pequena, dessa forma, não foi possível realizar novamente o tratamento para o bloco 2. A Figura 28 mostra o difratograma da análise de DRX depois do tratamento químico para a FFA do bloco 3 (FFA3) na extensão total analisada e uma ampliação na região entre de $2\theta=15^\circ$ à $2\theta=45^\circ$.

Figura 28. Comparação dos difratogramas para o bloco 3 das amostras da fração grossa da argila (em preto) fração fina da argila (em azul) e o tratamento químico para concentração do óxido de ferro (em vermelho). Também é mostrada uma ampliação do difratograma de $2\theta=10^\circ$ à $2\theta=45^\circ$. Fonte: o autor.



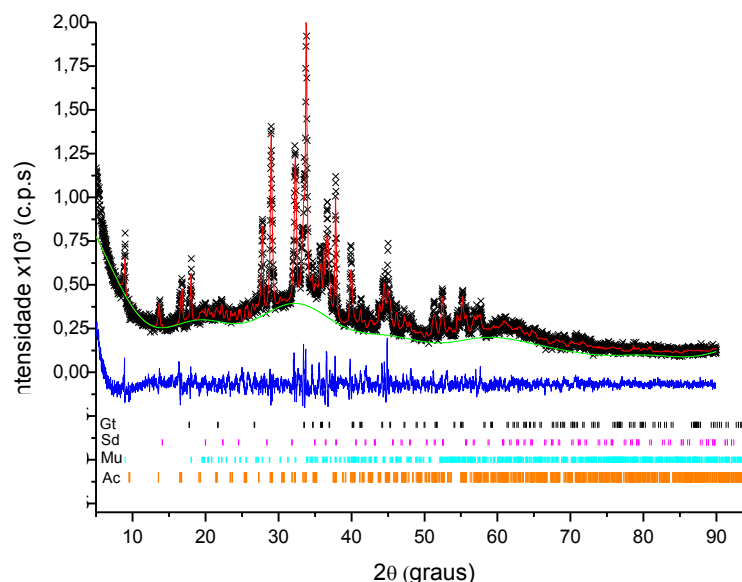
Na ampliação da Figura 28 é possível perceber que ainda há reflexão da Caulinita, porém com intensidade muito baixa. Apesar da remoção total da Caulinita não ter sido realizada no bloco 3, obteve-se um resultado com menos fases do que a no bloco 1, não aparecendo o Analcime, Sodalita e Anatásio. Por essa razão, a estrutura refinada da Goethita da amostra tratada do bloco 3 foi utilizada como estrutura de partida para a TFSA de todos os blocos, como mostrado na Figura 20.

5.3 Resultados dos refinamentos pelo MR

Abaixo são apresentados os refinamentos realizados pelo MR-DRX nesse trabalho.

A Figura 29 mostra o refinamento realizado para a amostra do bloco 1 com tratamento químico para concentração da Goethita, partindo das estruturas cristalinas da literatura, conforme mencionado na seção 5.3.

Figura 29. Refinamento da amostra FFA1 CFe. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Goethita (Gt), Sodalita (Sd) Muscovita (Um) e Analcime (Ac) Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. Fonte: O autor.



O surgimento da reflexão da Muscovita apenas nessa fase pode ser explicado pelo fato de sua quantidade ser muito baixa, dessa forma não tendo sido possível sua identificação nas outras frações.

A Figura 30 mostra o resultado do refinamento da fração fina da argila tratada quimicamente para concentração da Goethita para o bloco 3, ou seja, FFA3 CFe, e deste refinamento derivou a estrutura de Goethita usada para os refinamentos subsequentes. Em comparação com os resultados obtidos na fração Areia, as amostras FFA1 CFe e FFA3 CFe mostram que essas frações apresentam uma quantidade maior de material amorfo, identificado pela radiação de fundo mais intensa. É importante ressaltar que o ajuste melhorou muito quando adicionada a substituição de alumínio por ferro e após o refinamento do número de ocupação, obteve-se 27 % do sítio do ferro ocupado por alumínio. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de $\{101\}$ da Goethita sobreposto com $\{1, \bar{1}, \bar{1}\}$ da Caulinita.

Nas frações Areia1, Areia3 foram identificados picos do Quartzo e da Goethita, na Areia2 apenas do Quartzo. Utilizando a estrutura de partida da literatura para o Quartzo, conforme mencionado na seção 5.3, foram feitos os refinamentos para Areia1, Areia2 e Areia3, sendo que para Areia 1 e Areia 3 também foi utilizada a estrutura da Goethita, obtida do refinamento da FFA3 CFe, como apresentado na Figura 20. Os resultados são mostrados nas Figuras 31, 32 e 33

Figura 30. Refinamento da amostra FFA3 CFe. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Goethita (Gt) e Caulinita (Ca). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de $\{101\}$ da Goethita sobreposto com $\{1\bar{1}1\}$ da Caulinita. Fonte: O autor.

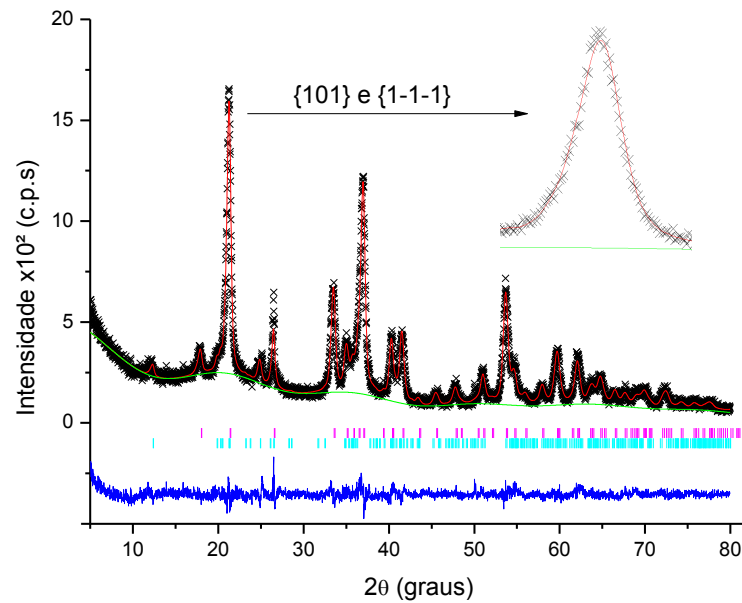
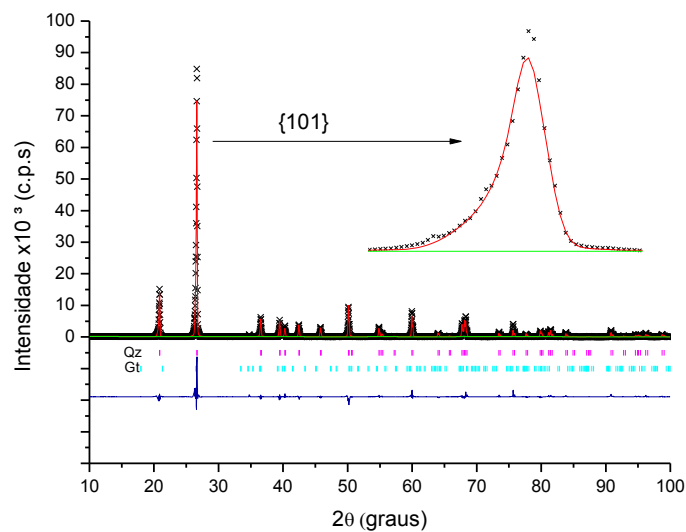


Figura 31. Refinamento da amostra Areia 1. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para o mineral Quartzo (Qz) e Goethita (Gt). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de $\{101\}$ do Quartzo. Fonte: O autor.



O refinamento mostra que o ajuste do perfil calculado com o observado foi satisfatório observando o ajuste de {101} do Quartzo. A reflexão que aparece na base do perfil na ampliação pertence à Goethita e devido a pouca quantidade deste mineral na fração, não foi possível obter um bom ajuste.

Figura 32. Refinamento da amostra Areia 2. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para o mineral Quartzo (Qz). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {101} do Quartzo. Fonte: O autor.

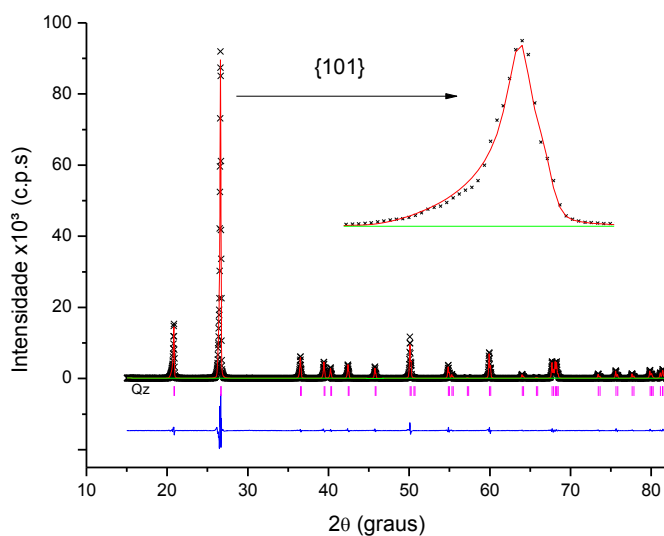
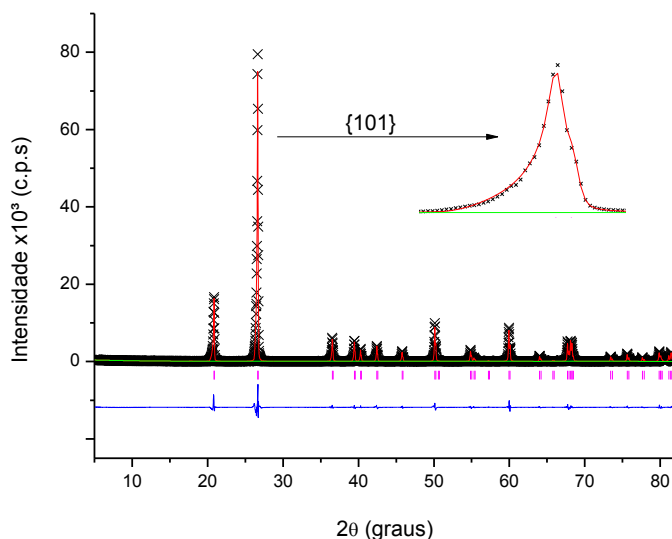


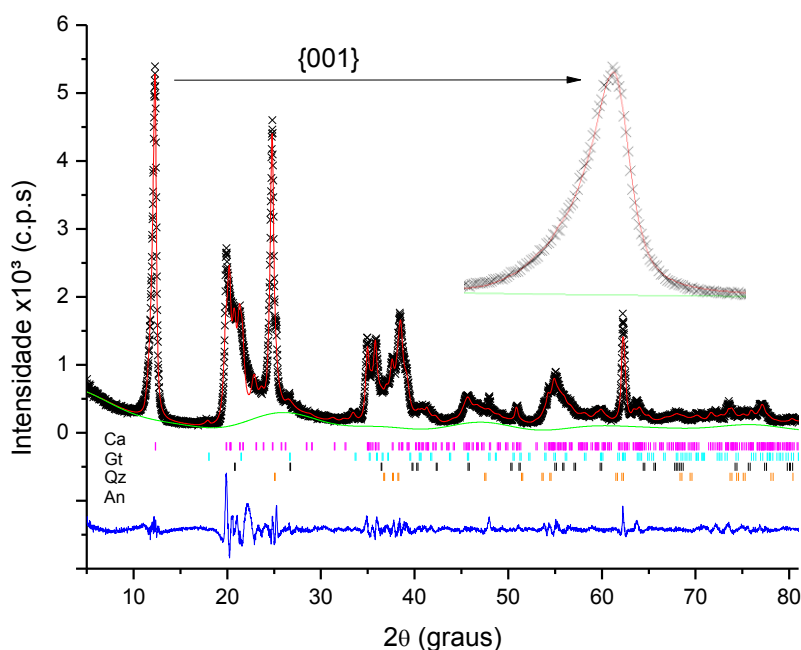
Figura 33. Refinamento da amostra Areia 3. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para o mineral Quartzo (Qz) e Goethita (Gt). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {101} do Quartzo. Fonte: O autor.



Como a Areia2 não possui Goethita, é possível observar que a intensidade calculada se ajusta melhor para essa fase. Para a Areia3, que também possui Goethita, novamente o perfil calculado não se ajustou perfeitamente com o observado.

Para o refinamento da FGA1 foi utilizada a estrutura refinada da Goethita obtida da FFA CFe3 e a estrutura do Quartzo da Areia1, como apresentado na Figura 20. O resultado do refinamento está apresentado na Figura 34. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {001} da Caulinita.

Figura 34. Refinamento da amostra FGA1. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Caulinita (Ca), Goethita (Gt), Quartzo (Qz) e Anastásio (An). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {001} da Caulinita. FONTE: o autor.



A FGA2 foi refinada utilizando estrutura refinada da Goethita refinada da FFA CFe3 e a estrutura do Quartzo refinada na Areia 2, como apresentado na Figura 20. O resultado do refinamento está apresentado na Figura 35. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {001} da Caulinita.

Para o refinamento da FGA3 foi utilizada a estrutura refinada da Goethita obtida do refinamento da FFA CFe3 e a estrutura do Quartzo refinada na Areia3, como apresentado na Figura 20. O resultado do refinamento está apresentado na Figura 36. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {001} da Caulinita.

Figura 35. Refinamento da amostra FGA2. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Caulinita (Ca), Goethita (Gt), Quartzo (Qz) e Anastásio (An). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {001} da Caulinita. Fonte: O autor.

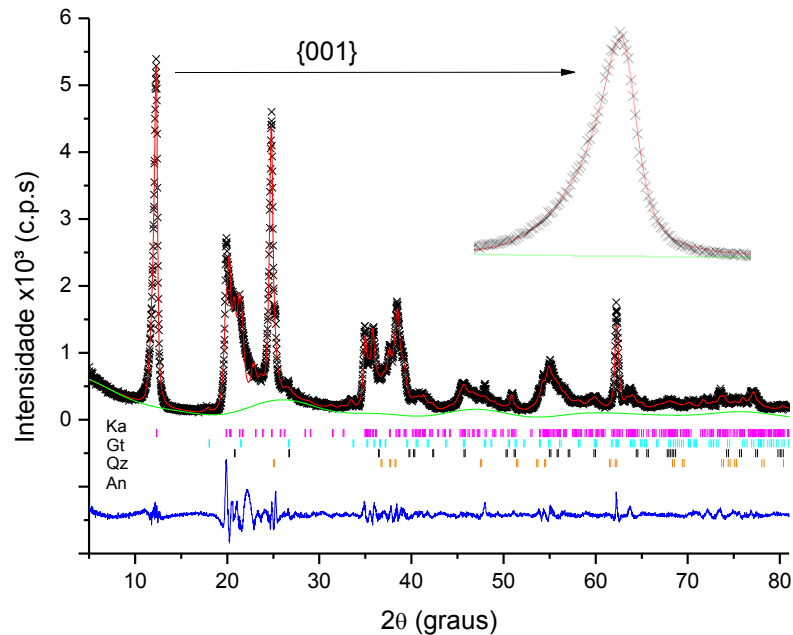
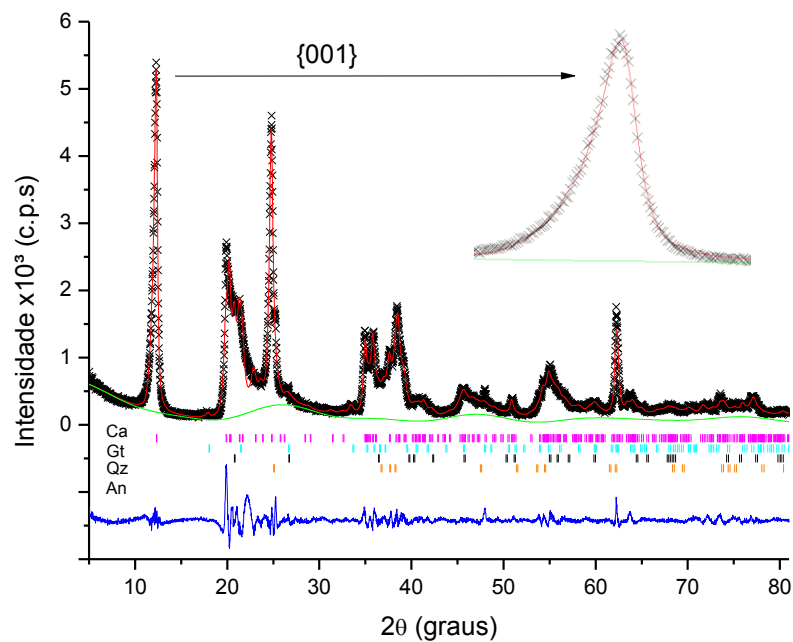


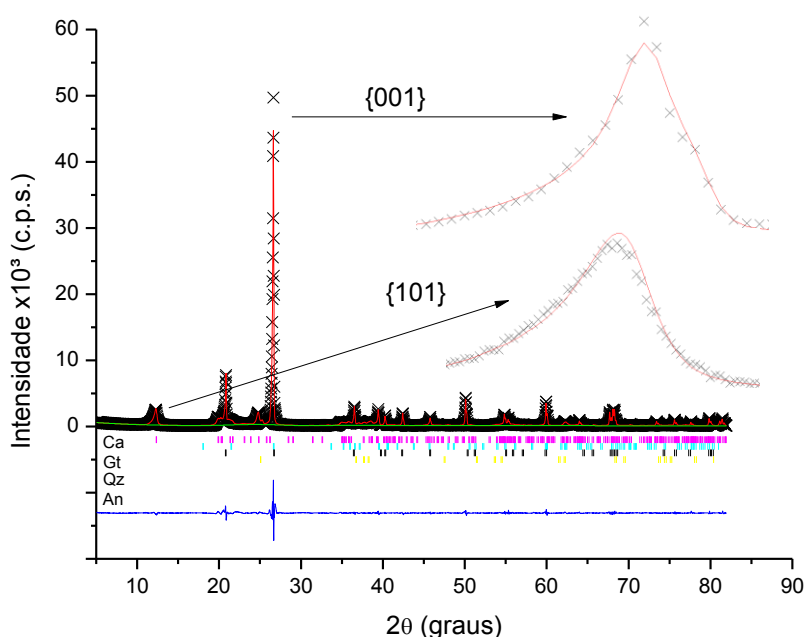
Figura 36. Refinamento da amostra FGA3. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Caulinita (Ca), Goethita (Gt), Quartzo (Qz) e Anastásio (An). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {001} da Caulinita. Fonte: O autor.



Como as frações grossa da argila possuem mais minerais que as frações tratadas, o perfil calculado não foi tão bem ajustado. Apesar do ajuste visual não ter ficado tão bom, os índices de ajustes apresentados na Tabela 5 mostram que o refinamento foi satisfatório.

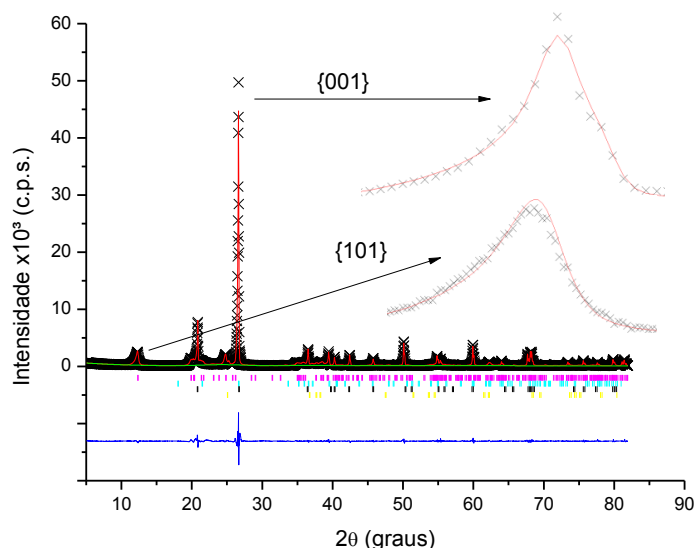
Para o refinamento da TFSA1 foram utilizadas as estruturas obtidas da FFA CFe3, a estrutura do Quartzo da Areia1 e a estrutura da Caulinita da FGA1, como apresentado na Figura 20. O resultado é apresentado na Figura 37. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {001} da Caulinita e de {101} do Quartzo.

Figura 37. Refinamento da amostra TFSA1. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Quartzo (Qz), Caulinita (Ca), Goethita (Gt), Anastásio (An) e Rutilo (Ru). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {001} da Caulinita e de {101} do Quartzo. Fonte: O autor.



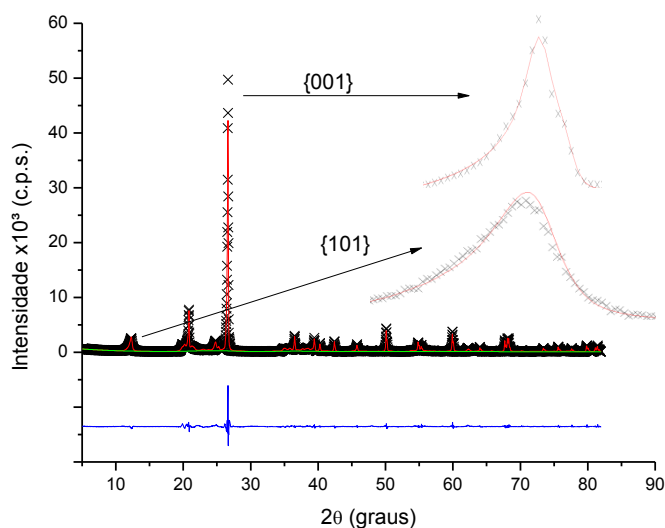
Para o refinamento da TFSA2 foram utilizadas as estruturas obtidas do tratamento químico da FFA CFe 3, a estrutura do quartzo da Areia 2 e a estrutura da Caulinita da FGA2, como apresentado na Figura 20. O resultado é apresentado na Figura 38. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {001} da Caulinita e de {101} do Quartzo.

Figura 38. Refinamento da amostra TFSA2. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Quartzo (Qz), Caulinita (Ca), Goethita (Gt) Anastásio (An) e Rutilo (Ru). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {001} da Caulinita e de {101} do Quartzo. Fonte: O autor.



Para o refinamento da TFSA3 foram utilizadas as estruturas obtidas do tratamento químico da FFA CFe3, a estrutura do quartzo da Areia3 e a estrutura da Caulinita da FGA3, como apresentado na Figura 20. O resultado é apresentado na Figura 39. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {001} da Caulinita e de {101} do Quartzo.

Figura 39. Refinamento da amostra TFSA3. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Quartzo (Qz), Caulinita (Ca), Goethita (Gt) e Anastásio (An) e Rutilo (Ru). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {001} da Caulinita e de {101} do Quartzo. Fonte: O autor.



A seguir são apresentados os refinamentos das TFSA utilizando as estruturas diretamente da literatura, Figuras 40. 41 e 42 respectivamente.

Figura 40. Refinamento da amostra TFSA1 Lit. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Quartzo (Qz), Caulinita (Ca), Goethita (Gt) e Anastásio (An) e Rutilo (Ru). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {001} da Caulinita e de {101} do Quartzo. Fonte: O autor.

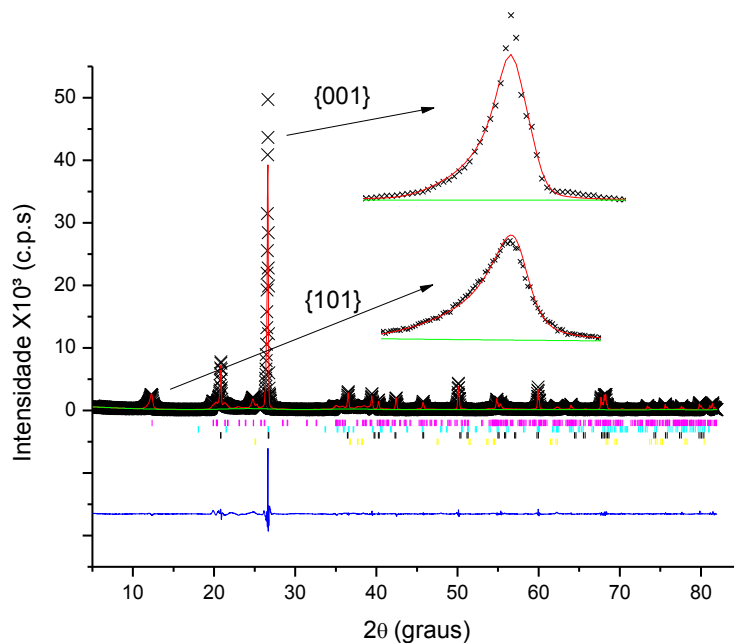


Figura 41. Refinamento da amostra TFSA2 Lit. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Quartzo (Qz), Caulinita (Ca), Goethita (Gt) e Anastásio (An) e Rutilo (Ru). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {001} da Caulinita e de {101} do Quartzo. Fonte: O autor.

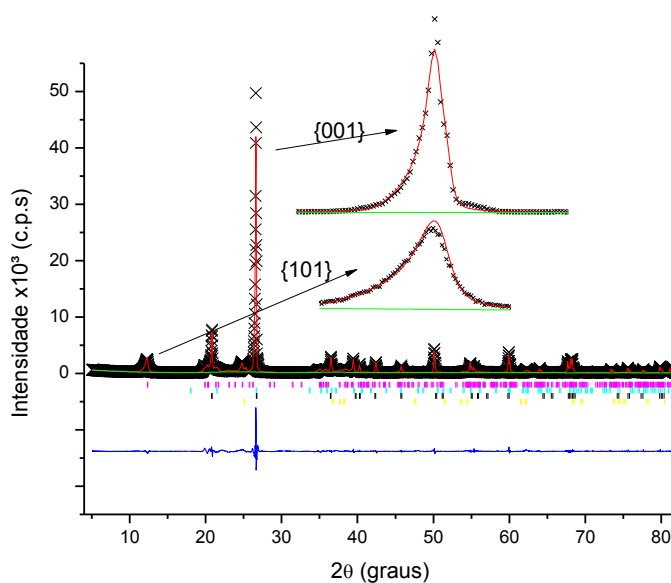
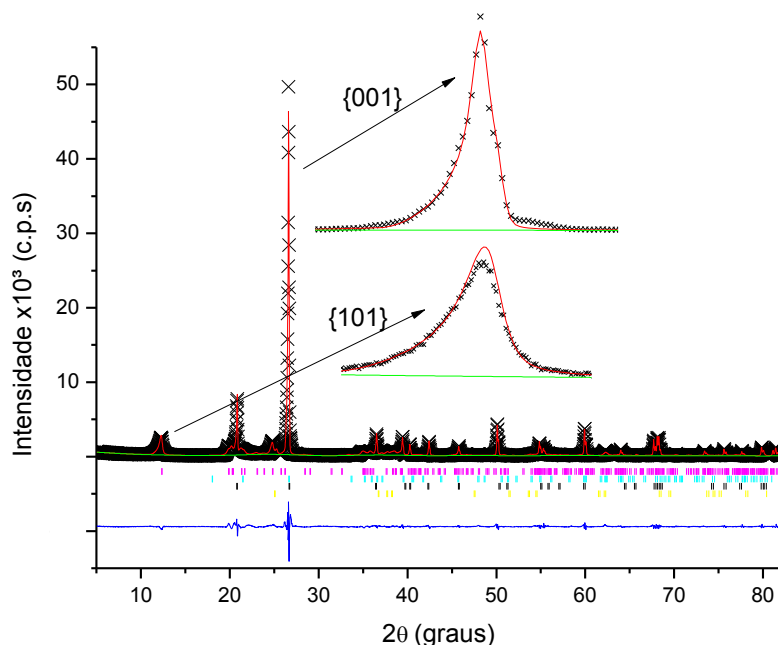


Figura 42. Refinamento da amostra TFSA3 Lit. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Quartzo (Qz), Caulinita (Ca), Goethita (Gt) e Anastásio (An) e Rutilo (Ru). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {001} da Caulinita e de {101} do Quartzo. Fonte: O autor.



Ainda foram realizados os refinamentos das frações Silte e Areia Fina. Os resultados dos ajustes dos perfis estão apresentados nas Figuras 43, 44, 45, 46, 47 e 48.

Figura 43. Refinamento da amostra Silte1. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Quartzo (Qz), Caulinita (Ca), Anastásio (An) e Rutilo (Ru). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {101} do Quartzo. Fonte: O autor.

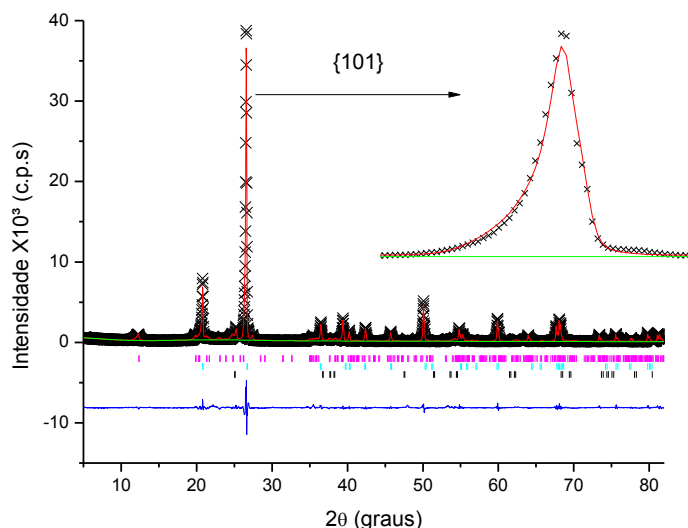


Figura 44. Refinamento da amostra Silte2. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Quartzo (Qz), Caulinita (Ca), Anastásio (An) e Rutilo (Ru). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {101} do Quartzo. Fonte: O autor.

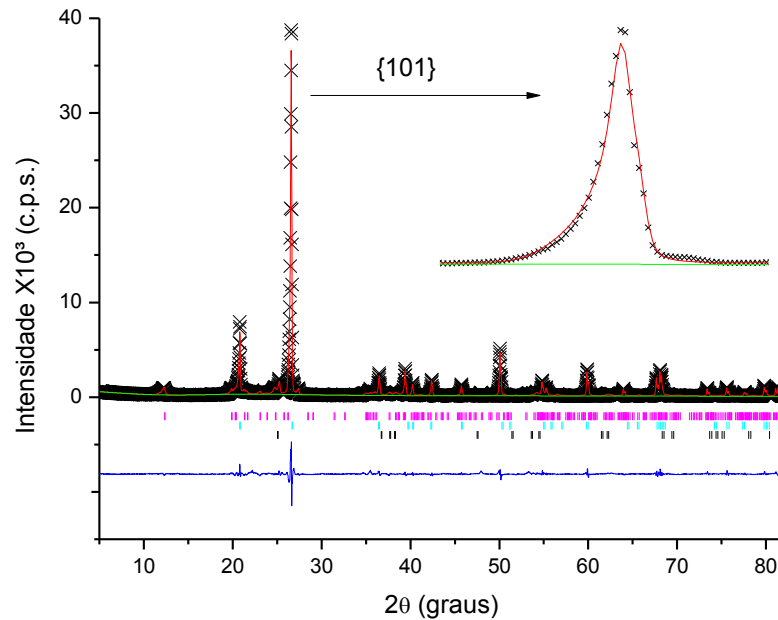


Figura 45. Refinamento da amostra Silte3. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Quartzo (Qz), Caulinita (Ca), Anastásio (An) e Rutilo (Ru). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {101} do Quartzo. Fonte: O autor.

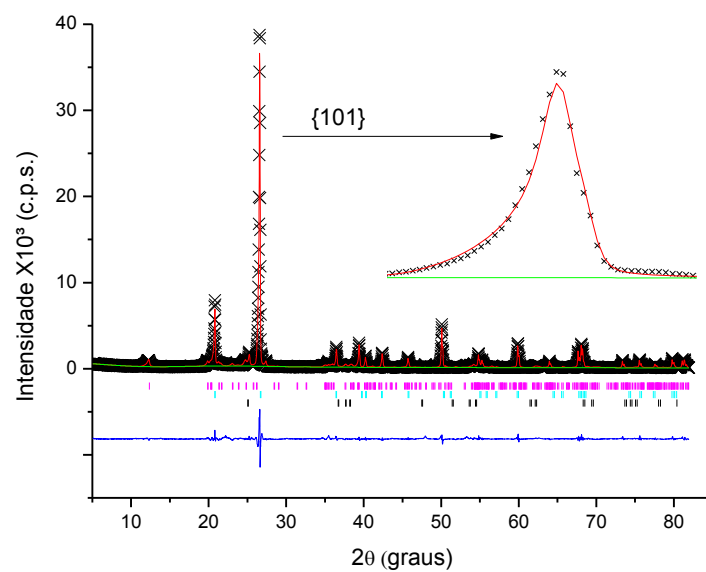


Figura 46. Refinamento da amostra AreiaF 1. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Quartzo (Qz), Caulinita (Ca), Anastásio (An) e Rutilo (Ru). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {101} do Quartzo. Fonte: O autor.

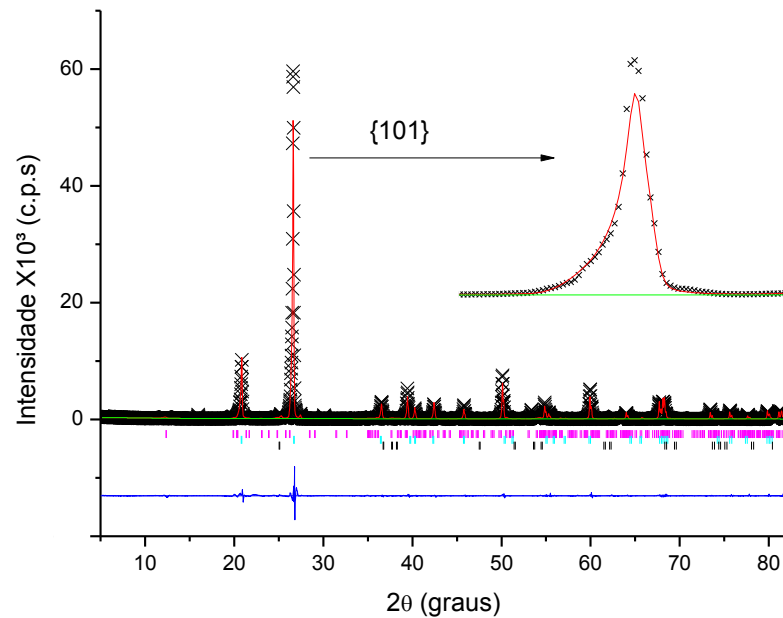


Figura 47. Refinamento da amostra AreiaF 2. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Quartzo (Qz), Caulinita (Ca), Anastásio (An) e Rutilo (Ru). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {101} do Quartzo. Fonte: O autor.

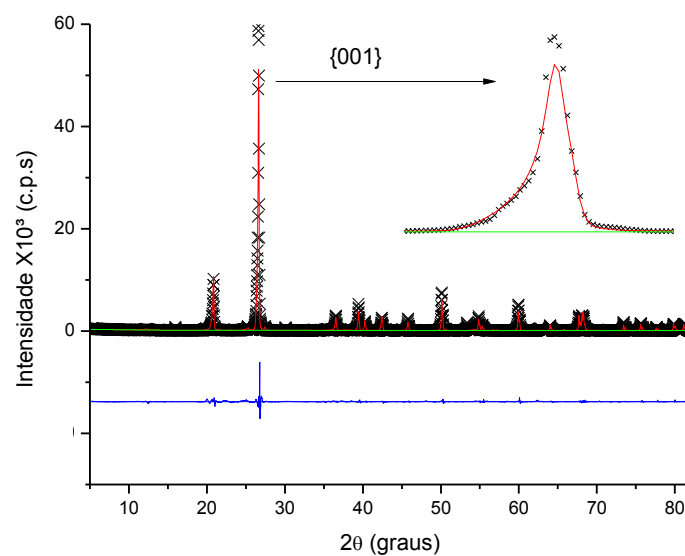
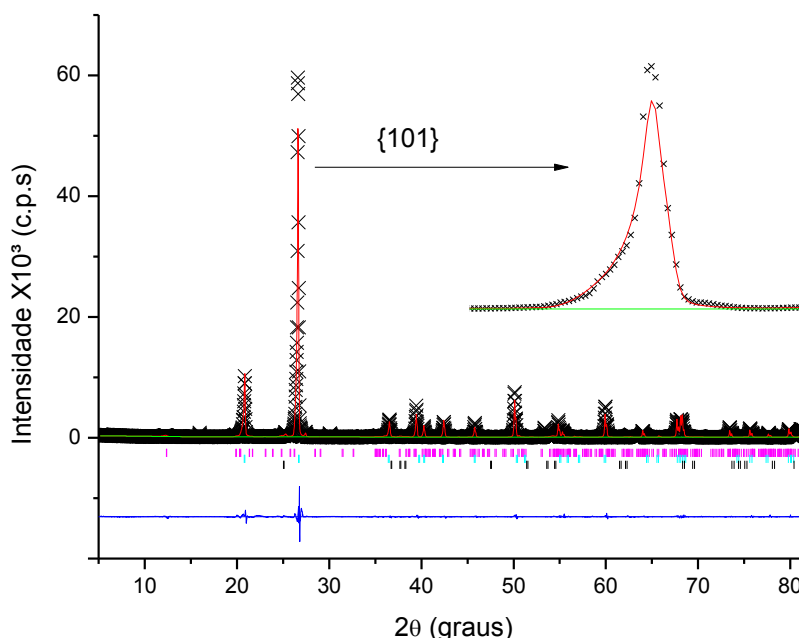


Figura 48. Refinamento da amostra AreiaF 3. Os traços verticais representam as posições de reflexão de Bragg para os minerais Quartzo (Qz), Caulinita (Ca), Anastásio (An) e Rutilo (Ru). Os pontos com X representam a intensidade observada, as linhas contínuas representam a intensidade observada, radiação de fundo e curva diferença, respectivamente, de cima para baixo. A ampliação mostra o ajuste do pico de difração de {101} do Quartzo. Fonte: O autor.



De uma maneira geral, os índices de qualidade dos refinamentos das frações granulométricas apresentados na Tabela 5 e gráficos de refinamento apresentados nas respectivas figuras a saber: areia grossa, Figuras 31, 32 e 33; areia fina, Figuras 46, 47 e 48; silte, Figuras 43, 44 e 45 apresentaram resultados razoáveis e comparáveis aos trabalhos de Gonçalves (2008), Brinatti et al. (2009), Martins (2010), Dias et al. (2013), Prandel et al. (2014), Corrêa et al. (2008) inclusive os referentes a fração areia fina onde os ajustes não foram bem sucedido quanto das demais frações.

Comparando os resultados da FRX é possível perceber que os elementos majoritários obtidos são condizentes com a quantidade dos minerais Caulinita e Quartzo, os quais são constituídos de silício e alumínio e silício, respectivamente. Além disso, há quantidades de ferro que corroboram com presença de Goethita, uma vez que esse elemento a compõe.

Comparando o resultado do ajuste do perfil para a TFSA dos três blocos utilizando as estruturas previamente refinadas, Figuras 37, 38 e 39, com o ajuste do perfil das mesmas TFSA utilizando as estruturas diretamente da literatura, Figuras 40, 41 e 42, é possível verificar que no primeiro caso o ajuste das curvas calculadas com observadas foi bem sucedido porque a curva diferença apresenta uma intensidade

menor e os índices de qualidade são melhores, conforme apresentado na Tabela 6. Além disso, o índice de ajuste R_{F^2} , que representa a qualidade do ajuste geral das estruturas, ficou melhor quando utilizadas as estruturas previamente refinadas.

Tabela 5. Índices de ajustes. Fonte: O autor.

Amostra	$R_{wp}(\%)$	S	$R_{F^2}(\%)$
FFA1 CFe	10,13	1,80	7,58
FFA3 CFe	7,03	1,29	5,57
Areia1	11,48	3,28	5,98
Areia2	11,52	3,04	4,94
Areia3	11,27	2,80	5,17
Silte1	12,47	2,94	12,03
Silte2	12,74	3,14	12,11
Silte3	12,63	3,17	12,51
FGA1	10,29	2,21	2,52
FGA2	10,45	3,03	4,87
FGA3	10,60	3,27	4,23
TFSA1	11,59	2,72	3,82
TFSA2	10,93	3,22	4,92
TFSA3	10,51	3,09	5,21
TFSA1 Lit.	12,44	3,94	13,11
TFSA2 Lit.	12,83	3,81	12,94
TFSA 3 Lit.	13,01	3,79	12,81

Na Tabela 6 estão reunidos os resultados dos parâmetros de rede das estruturas refinadas e dos parâmetros originados da literatura, conforme seção 5.3, a fim de comparação. No refinamento das estruturas do Quartzo e Caulinita nas frações Areia e FGA, as estruturas refinadas não sofreram grandes modificações do ponto de vista dos parâmetros de rede. A maior modificação realizada durante o refinamento foi a inclusão da substituição de alumínio por ferro na estrutura da Goethita na FFA CFe3.

Tabela 6. Parâmetros de rede para as estruturas cristalinas. Fonte: o autor. Os desvios são indicados entre parênteses

Mineral	Origem	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$
Goethita	Literatura	9,903	3,024	4,467	90	90	90
Goethita	FFA CFe1	9,887(3)	2,991(7)	4,523(7)	90	90	90
Goethita	FFA CFe3	9,838(4)	2,985(4)	4,575(1)	90	90	90
Quartzo	Literatura	4,913	4,913	5,405	90	90	120
Quartzo	Areia1	4,914(5)	4,914(3)	5,406(3)	90	90	90
Quartzo	Areia2	4,913(3)	4,913(4)	5,407(1)	90	90	90
Quartzo	Areia3	4,914(4)	4,914(7)	5,406(5)	90	90	90
Caulinita	Literatura	5,155	8,944	7,404	91,700	104,862	89,822
Caulinita	FGA1	5,158(7)	8,929(1)	7,386(3)	92,066(3)	104,851(4)	89,796(7)
Caulinita	FGA2	5,158(3)	8,928(4)	7,384(7)	92,067(4)	104,843(2)	89,795(4)
Caulinita	FGA3	5,156(2)	8,924(4)	7,379(2)	92,069(1)	104,867(1)	89,792(8)

Tem-se na Tabela 7 o resultado da quantificação mineralógica para amostras TFSA, com as estruturas de partidas obtidas pelo MR-DRX uma vez que esses refinamentos foram melhor sucedidos. Por tratar-se de um mesmo solo coletado em regiões distintas a quantificação dos minerais ficou semelhante e foi como o esperado.

Trabalhos como os de Neto et al. (2009), Corrêa et al. (2008), Corrêa et al. (2008) Curi (2012) mostram que os solos da formação Barreiras são predominantemente Cauliníticos e possuem baixa quantidade de óxidos de ferro, de 3 a 8%, mesma tendência observada para a TFSA do solo estudado neste trabalho, valores entre 1,53 a 3,07 %, ou 15,3 a 30,7 g kg⁻¹, determinados no modo quantitativo por FRX, Tabela 2.

Da quantificação feita pelo MR-DRX, Tabela 7, quando comparadas aos trabalhos de Silva et al. (2012), Demattê et al. (1994) e Resende (2000), que realizaram somente a DRX, mostram que os minerais predominantes são os mesmos identificados e, ainda, os trabalhos de Corrêa et al. (2008), Corrêa et al. (2008) e Prandel et al. (2014) apresentaram resultados da quantificação das frações granulométricas pelo MR-DRX com a mesma tendência de composição mineral, Desta forma, estes resultados corroboram com a quantificação mineral realizadas para as amostras da frações granulométricas e da TFSA do presente trabalho.

Tabela 7. Quantificação mineralógica dos minerais (fases cristalinas) nas frações granulométricas e na TFSA. Os desvios são indicados entre parênteses. Fonte: O autor.

	Quartzo (%)	Caulinita (%)	Goethita (%)	Anastásio (%)	Rutilo (%)
TFSA1	60,280(3)	32,98(2)	5,94(7)	1,23(2)	0,35(4)
TFSA2	59,125(6)	31,78(1)	6,91(3)	1,53(5)	0,85(2)
TFSA3	61,125(1)	30,78	5,87(9)	1,47(3)	0,95(7)
Areia1	98,622(4)	-	1,37(9)	-	-
Areia2	100	-	-	-	-
Areia3	98,432(3)	-	1,56(7)	-	-
Silte1	76,74(6)	17,87(4)	-	3,43(7)	1,94(6)
Silte2	75,24(2)	18,41(7)	-	3,67(1)	2,68(3)
Silte3	75,94(3)	18,11(9)	-	3,51(4)	2,44(9)
AreiaF 1	92,94(3)	4,31(2)	-	1,48(7)	1,26(7)
AreiaF 2	93,12(4)	4,23(5)	-	1,67(3)	0,98(9)
AreiaF 3	92,56(5)	4,81(9)	-	1,90(1)	0,93(4)

6. CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

6.1 Conclusão

Devido ao aparecimento de outras fases após os tratamentos químicos as amostras desferrificadas não foram utilizadas para obter as estruturas dos minerais, porém foi possível refinar a estrutura da Caulinita uma vez que as FGA, amostras FGA1, FGA2 e FGA3, tinham quantidades majoritárias de Caulinita, além de essas frações apresentarem apenas 4 fases, o que facilitou o ajuste.

Foi possível obter amostras com concentração de óxidos de ferro FFA CFe1 e FFA CFe3 e utilizando a última, refinar a estrutura cristalina da Goethita, a qual foi utilizada para o refinamento das outras frações granulométricas e para as amostras da TFSA.

Partindo das frações areia grossa, amostras Areia1, Areia2 e Areia3, foi possível refinar a estrutura cristalina do Quartzo.

De posse das estruturas refinadas nas frações granulométricas citadas anteriormente, foi possível quantificar os minerais em todas as frações granulométricas e os resultados dos ajustes foram satisfatórios.

A partir da comparação dos refinamentos das TFSA com dados das estruturas cristalinas previamente refinadas, amostras FFA CFe3, Areia e FGA, com os refinamentos da TFSA com dados das estruturas cristalinas diretamente da literatura, verificou-se que no primeiro caso, proposição inicial deste trabalho, o refinamento pelo MR-DRX foi facilitado para o solo estudado, sendo a composição mineral das fases cristalinas dadas por predominância de Quartzo e Caulinita, seguidos de Goethita, Anatásio e Rutilo.

6.2 Trabalhos Futuros

Para trabalhos futuros propõem-se a investigação da viabilidade da quantificação mineralógica da TFSA de solos que estejam compreendidos em classes iguais com texturas diferentes e solos que estejam em classes diferentes e texturas iguais em dois horizontes pelo MR-DRX. Para tal propósito deverão ser utilizados os tratamentos químicos e as técnicas utilizadas na presente dissertação bem como a

completa calibração para análise elementar por FRX e, possivelmente o uso de um padrão para quantificação da fase amorfa, de tal forma, a promover resultados e comparações entre a análise elementar por FRX e a quantificação mineralógica pelo MR-DRX mais convergentes.

REFERÊNCIAS

ALVES, M. E.; MASCARENHAS, Y. P.; FRENCH, D. H.; VAZ, C. P. M. Rietveld-based mineralogical quantification of de-ferried oxisol clays. **Australian Journal of Soil Research**, v.45, p.224-232, 2007.

ALVES, M. E.; MASCARENHAS, Y. P.; VAZ, C. M. P. Comparação de procedimentos de quantificação de caulinita e gibbsita na fração argila desferrificada de latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, p.569-577, 2008.

ALVES, M. E.; OMOTOSO, O. Improving Rietveld-Based Clay Mineralogic Quantification of Oxisols Using Siroquant. **Soil Science Society of American Journal**, v.73, p.2191-2197, 2009.

ALVES, M. E. **Uma consulta, ajuda.** [Mensagem profissional]. Mensagem recebida por: <ambrinatti@gmail.com> em: 17 dez. 2013.

BEISER A. Concepts Modern Physics. Ed. McGraw-Hill, USA, 1995.

BALDAR, N. A. WHITTIG, L. D. Occurrence and Synthesis of Soil Zeolites Soil Sci. Soc. Am. J. 1968. 32:235–238.

BORGES, F. S. Radiocristalografia. In: _____. Elementos de Cristalografia. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1982. p.265-388.

BRIGATTI, M. F.; FRIGIERI, P.; POPPI, L. Crystal chemistry of Mg-, Fe-bearing muscovites-2M1 Sample H87b from peraluminous granites at Sardinia, Italy. *American Mineralogist*, v. 83, 1998, p. 775-785.

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, p.454-464, 2010.

CAMARGO, O. A., MONIZ, A. C., JORGE, J. A., VALADARES, J. M. A. S. Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agrônomo de Campinas. Campinas, Instituto Agrônomo, 2009. 77p.

CORRÊA, M. M.; KER, J. C.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; FONTES, M. P. F.; CURI, N. Propriedades cristalográficas de caulinitas de solos do ambiente tabuleiros costeiros, amazônia e recôncavo baiano. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, p.1857-1872, 2008.

CORRÊA, M. M.; KER, J. C.; BARRÓN, V.; FONTES, M. P. F.; TORRENT, J.; CURI, N. Caracterização de óxidos de ferro de solos do ambiente tabuleiros costeiros. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.32, p.1017-1031, 2008.

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

COSTA, A. C. S.; BIGHAM, J. M. Óxidos de Ferro. In. MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.) **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2009. v.1. p.505-573.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. 2 ed. Reading, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978. 564 p.

DEMATTE, J.A.M., ALOISI, R. R. Sequência Latossolo Amarelo-Podzólico Amarelo-Areias Quartzosas sob material da Formação Barreiras na região de Tucuruí, Estado do Pará.. (Barreiras formation and the sequence Oxisol-Quartzpsisament of Barreiras formation of Tucurui, Para State). **Scientia agrícola**. v.51, p.345 - 356, 1994.

DIXON, J.B. Kaolin and Serpentine Group Minerals. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. **Minerals in Soil Environments**. 2.ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p.467-526. (Soil Science Society of America Book Series: 1)

DREES, L.R.; WILDING, L. P.; SMECK, N. E.; SENKAYI, A. L. Silica in Soils: Quartz and Disordered Silica Polymorphs. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. **Minerals in Soil Environments**. 2.ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p.913-974. (Soil Science Society of America Book Series: 1)

DOWNS, R. T.; HALL-WALLACE, M. T. The American Mineralogist Crystal Structure Database. Disponível em:< <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php> >. Acesso em: 17 out. 2014.

DAM, H. J. W. The new marvel in photography. McClure's Magazine 6(5): 402-15, april 1896. Reproduzido em : NITSKE, The life of Wilhelm Conrad Röntgen, p. 126-37.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro). Manual de Métodos de Análise de Solo. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 2 ed. revis. e atual.. Rio de Janeiro, 1997.

ECKERT, M. Max von Laue and the discovery of X-ray diffraction in 1912, Annalen der Physik, 524(5), A83–A85, 2012.

FERREIRA, M. M. Caracterização Física do Solo. In: LIER, Q. J. van (Ed.) **Física do Solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2010. p.1-28.

GIAROLA. N. F. B., DA SILVA. LIMA, H. V., ROMERO, R., BRINATTI, A. M. And da Silva, A. P. Mineralogia e cristalografia da fração argila de horizontes coesos de solos nos tabuleiros costeiros. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 33, 33-40, 2009.

GOMES, J. B. V.; FILHO, J. C. A.; CURI, N. Solos de tabuleiros costeiros sob floresta naturais e sob cultivo. Brazilian Journal of Foresty Reserch, v.32, n71 p.233-246, 2012.

HASSAN, I.; ANTAO, S. M.; PARISE, J. B. Sodalite: High-temperature structures obtained from synchrotron radiation and Rietveld refinements. American Mineralogist, v. 89, 2004, p. 359-364.

HOLMGREN, G.G.S. A rapidcitrat-dithioniteextractableiron procedure. SoilSci. Soc. Am. Proc., 31:210-211, 1967.

INDA JUNIOR, A. V.; KÄMPF, N. Avaliação de procedimentos de extração dos óxidos de ferro pedogênicos com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, v. 27, n. 6, p. 1139-1147, 2003.

JACKSON, M.L. Oxides, hydroxides, and aluminosilicates. In KLUTE, A., ed. *Methods of soil analysis*. Madison, American Society of Agronomy, p.101-150, 1986.

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

KAHLE, M.; KEBLER, M.; JAHN, R. Review of XRD-based quantitative analyses of clay minerals in soils: the suitability of mineral intensity factors. **Geoderma**. v.109, p. 191-205, 2000.

KAMPF, N.; CURI, N. Conceito de solo e sua evolução histórica. In: KER, J. C.; CURI, N.; SCHAEFER, C. E. G. R. VIDAL-TORRADO, P. (Eds.) **Pedologia: Fundamentos**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2012. p.1-20.

KAMPF, N.; CURI, N.; MARQUES, J. J.; Óxidos de Alumínio, Silício, Manganês e Titânio. In. MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.) **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2009. v.1. p.573-610.

KAMPF, N.; MARQUES, J. J.; CURI, N. Mineralogia de solos brasileiros. In: KER, J. C.; CURI, N.; SCHAEFER, C. E. G. R. VIDAL-TORRADO, P. (Eds.) **Pedologia: Fundamentos**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2012. p.81-146.

KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. The 5-M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. **Clays Clay Miner.**, 30:401-408, 1982.

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

LIKHACHIEVA A. Y.; RASHCHENKO S. V.; SERYOTKIN Y. V. The deformation mechanism of a pressure-induced phase transition in dehydrated analcime. **Mineralogical Magazine**, v. 76, 2012, 129-142.

MARTINS, E. C. **Caracterização e quantificação mineralógica da fração argila do horizonte B_i de Cambissolos da Região de Irati, Paraná, pelo Método de Rietveld**. 2010, 78f. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2010.

MARTINS, R. A. A Descoberta dos raios X: O Primeiro Comunicado de Röntgen. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 20, no. 4, 1998.

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

MELO, V.F.; NOVAIS, R.F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; FONTES, M.P.F. & SINGH, B. Mineralogia das frações areia, silte e argila de sedimentos do Grupo Barreiras no município de Aracruz, estado do Espírito Santo. *R. Bras. Ci. Solo*, 26:29-41, 2002b.

MILNES, A.R.; FITZPATRICK, R.W. Titanium and Zirconium Minerals. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. **Minerals in Soil Environments**. 2.ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p.1131-1206. (Soil Science Society of America Book Series: 1).

MOORE, D. M.; REYNOLDS, R. C. **X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**. New York: Oxford University Press, 1989.

MURRAY, H. H. Applied Clay Mineralogy Today and Tomorrow. **Clay Minerals**, Vol. 34, No. 1, 1999, pp. 39-49.

MULLINS, C.E. Hardsetting. In: LAL, R.; BLUM, W.H.; VALENTINE, C.; STEWART, B.A. (Ed.) Methods for assesment of soil degradation. **Advances in Soil science**. New York: CRC Press, 1997. p.109-128.

NITZSCHE, R.P.; PERCIVAL, J.B.; TORRANCE, J.K.; STIRLING, J.A.R.; BOWEN, J.T. X-ray diffraction and in-frared characterization of Oxisols from central and southeastern Brazil. *Clay Minerals*, v. 43, p. 549-560, 2008.

NORRISH, K. & TAYLOR, R.M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. *J. Soil Sci.*, 12:294-306, 1961.

NOVAIS, R. F.; MELLO, J. W. V. Relação solo-planta. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Eds.) *Fertilidade do solo*. Viçosa, MG: SBCS, 2007. cap 4. p 133- 204.

PRANDEL, L.V.; SAAB, S.C.; BRINATTI, A.M.; GIAROLA, N.F.B.; LEITE, W.C.; CASSARO, F.A.M. Mineralogical analysis of clays in hardsetting soil horizons, by X-ray fluorecence and X-ray diffraction using Rietveld method. **Radiation Physics and Chemistry**, 2013.

RESENDE, M.; CURTI, N.; KER, J. C.; REZENDE, S. B. Noções básicas sobre raios X. In: _____. **Mineralogia de solos brasileiros: interpretação e aplicações**. Lavras-MG: UFLA, 2005a. p.1-24.

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

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

RÖNTGEN, W. C. On a new kind of rays. *Nature*, no. 1369, vol. 53, 1896.

SCHWERTMANN, U. Use of oxalate for Fe extraction from soils. *Can. J. Soil Sci.*, V. 53, p. 244-246, 1973.

SCHWERTMANN, U. Iron oxides in the laboratory: Preparation and characterization. Weinheim - New York – Basel – Cambridge, VHC, 137 p. 1991.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R.M. Iron Oxides. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. **Minerals in Soil Environments**. 2.ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p.379-438. (Soil Science Society of America Book Series: 1).

TOBY, B. H. A graphical user interface for GSAS. **J. Appl. Cryst.** V. 34, p. 210-213, 2003.

WILL, G. The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data. Springer, 224 p. 2006.

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