

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E INFORMÁTICA

USO DE ESPECTROSCOPIAS E DIFRAÇÃO DE RAIOS X
APLICADAS À CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE
SOLOS

ok
André Maurício Brinatti

USP/IFSC/SBI



8-2-001445

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Doutor em Ciências: Física Aplicada.

Orientadora: Profa. Dra. Yvonne Primerano Mascarenhas
Coorientador: Dr. Álvaro Macedo da Silva

São Carlos

2001

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

IFSC - SBI
CLASS. 1445
CUTTER.....
TOMBO. 1445

v. 1

Brinatti, André Maurício

Uso de Espectroscopias e Difração de Raios X Aplicadas à
Caracterização Mineralógica de Solos/André Maurício Brinatti. São
Carlos, 2001.

194 p.

Tese (Doutorado) Instituto de Física de São Carlos-
Universidade de São Paulo, 2001.

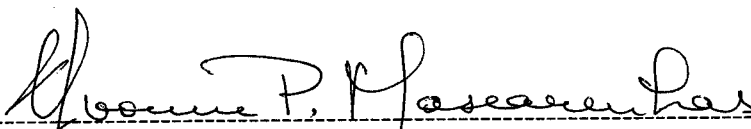
Orientador: Profª. Dra. Yvonne Primerano Mascarenhas
Coorientador: Dr. Álvaro Macedo da Silva

1. Difração de Raios X. 2. Método de Rietveld. 3. Espectroscopias.
4. Solos. 5. Mineralogia. I. Título.

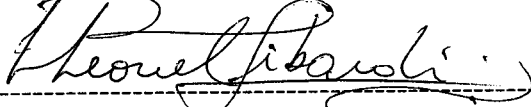


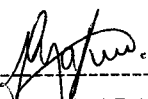
MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE ANDRÉ MAURÍCIO BRINATTI, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO FÍSICA, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO FÍSICA APLICADA, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 03/08/2001.

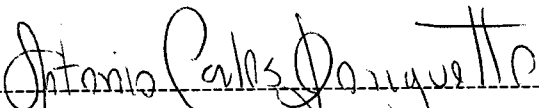
COMISSÃO JULGADORA:


Prof.ª Dra. YVONNE PRIMERANO MASCARENHAS - IFSC-USP (Orientadora)


Prof. Dr. CARLOS DE OLIVEIRA PAIVA SANTOS - UNESP


Prof. Dr. PAULO LEONEL LIBARDI - ESALQ-USP


Dr. LADISLAU MARTIN NETO - EMBRAPA


Dr. ANTÔNIO CARLOS DORIGUETTO - IFSC/USP

Dedico esta tese a duas pessoas muito especiais:

Orazil e Ana, meus pais.

*Pelo simples fato de sempre confiarem em mim,
acreditarem no que eu digo, mesmo quando
não entendem uma só palavra.*

*Bom,
certa vez li em algum lugar isto:*

“A inteligência é inata, mas a sabedoria se aprende.”

*Sem dúvidas, tive o privilégio de estar, conviver e aprender
com uma pessoa
muito inteligente e sábia.*

Obrigado pela sua generosidade,

Profa. Dra Yvonne Primerano Mascarenhas

*Dr. Álvaro Macedo da Silva,
Prof. Dr. Vítor Paulo Pereira,
Profa. Dra. Carmen Sílvia de Moya Partiti,
Prof. Paulo Carrílio,
Pessoal do Departamento de Física da UEPG,
da Embrapa Instrumentação Agropecuária - São Carlos,
do grupo de cristalografia do IFSC- São Carlos (não posso deixar de
citar o Augusto, a Bianca e o Geraldo),
turma da biblioteca do IFSC,
pessoas que já existiam em minha vida,
e as que encontrei neste período.*

Meus amigos,

meu muito obrigado.

*IFSC - São Carlos,
Departamento de Física da UEPG,
Departamento de Solos da UEPG,
Embrapa Instrumentação Agropecuária,
Grupo de Espectroscopia Mössbauer do Departamento de Física dos
Materiais e Mecânica do IFUSP,
Departamento de Mineralogia e Geotectônica do IG/USP,
CAPES e CNPq*

Obrigado pelo suporte técnico e financeiro.

Sumário

Lista de Figuras - i

Lista de Tabelas - v

Resumo - viii

Abstract - ix

Capítulo 1 - Introdução - 1

Capítulo 2 - As técnicas utilizadas - 14

2.1-Espectroscopia de Fluorescência de Raios X - 15

2.2-Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Induzido - 17

2.3-Espectroscopia de Infravermelho - 21

2.4-Espectroscopia Mössbauer - 24

2.5-Difração de Raios X - 36

2.6-Método de Rietveld - 41

Capítulo 3 - Os minerais presentes - 48

3.1-Quartzo - 49

3.2-Gibbsita - 51

3.3-Anatásio - 53

3.4-Rutilio - 55

3.5-Ilmenita - 56

3.6-Hematita - 58

3.7-Goethita - 59

3.8-Magnetita - 61

3.9-Caulinita - 63

3.10-Nacrita - 65

3.11-Haloisita - 66

Capítulo 4 - Preparação das amostras dos solos em estudo - 69

4.1-Os solos e seus respectivos horizontes em estudo - 70

4.2-Procedimentos para o fracionamento físico - 71

4.3-Técnicas utilizadas, frações analisadas em cada técnica, preparação das amostras e condições de coleta - 78

Capítulo 5 - Resultados das técnicas de FRX e "ICP-AES" - 84

5.1-Fração argila ($\leq 2 \mu\text{m}$) - 87

5.2-Fração silte ($2 \mu\text{m} - 20 \mu\text{m}$) - 90

5.3-Fração areia fina ($20 \mu\text{m} - 53 \mu\text{m}$) - 93

5.4-Fração areia grossa ($53 \mu\text{m} - 1 \text{mm}$) - 97

Capítulo 6 - Resultados da técnica de IV - 102

6.1-Fração argila ($\leq 2 \mu\text{m}$) - 103

6.2-Fração silte ($2 \mu\text{m} - 20 \mu\text{m}$) - 108

6.3-Fração areia fina ($20 \mu\text{m} - 53 \mu\text{m}$) - 113

6.4-Fração areia grossa ($53 \mu\text{m} - 1 \text{mm}$) - 117

Capítulo 7 - Resultados da técnica de MB - 122

7.1-Fração argila ($\leq 2 \mu\text{m}$) - 123

Capítulo 8 - Resultados dos testes preliminares com DRX - 129

8.1-Testes preliminares e a fração argila ($\leq 2 \mu\text{m}$) - 130

Capítulo 9 - Resultados das técnicas de DRX e MR - 139

9.1-Fração argila ($\leq 2 \mu\text{m}$) - 140

9.2-Fração silte ($2 \mu\text{m} - 20 \mu\text{m}$) - 146

9.3-Fração areia fina ($20 \mu\text{m} - 53 \mu\text{m}$) - 151

9.4-Fração areia grossa ($53 \mu\text{m} - 1 \text{mm}$) - 155

9.5-Totalização da massa em porcentagem de cada mineral presente - 159

Capítulo 10 - Discussões, conclusões e perspectivas - 163

10.1-Discussões dos resultados - 164

10.1.1-Técnicas de FRX e "ICP-AES" - 164

10.1.2-Técnica de IV - 165

10.1.3-Técnica de MB - 167

10.1.4-Técnica de DRX e testes preliminares - 168

10.1.5-Técnicas DRX e MR - 169

10.2-Conclusões - 180

10.3-Perspectivas futuras - 182

Referências Bibliográficas - 184

Apêndices A, B e C - 193

Lista de Figuras

- Figura 2.1**-Geometria de um *espectrômetro de dispersão de onda*. - 16
- Figura 2.2**-Esquema de uma fonte de plasma induzido. - 18
- Figura 2.3**-Esquema de uma fonte de plasma induzido, tocha modificada para amostras sólidas. - 19
- Figura 2.4**-Representação da vibração de *deformação*: (A) *no plano*, e (B) *fora dele*. - 23
- Figura 2.5**-Representação das vibrações de *estiramento*: (A) *simétrico* e (B) *assimétrico*. - 24
- Figura 2.6**-Representação: (A) $P(E)$, (B) as linhas de emissão e absorção com o efeito de recuo sendo considerado para átomos livres, (C) condição de ressonância. - 28
- Figura 2.7**-Esquematizações: (A) geometria para a espectroscopia transmissão Mössbauer; (B) variação de energia da linha de emissão de forma a varrer a linha de absorção; e (C) contribuições de absorção e transmissão no espectro de Mössbauer onde (1) absorção normal na fonte e no absorvente, (2) erro estatístico, (3) raios γ “sem recuo” que podem ser absorvidos ressonantemente no absorvente, (4) raios γ “com recuo” transmitidos, (5) absorvidos, e (6) transmitidos. - 32
- Figura 2.8**-Esquematizações: (A) dos níveis de energia, e (B) do espectro de Mössbauer considerando *deslocamento isomérico nuclear*, *acoplamento quadrupolar nuclear* e *interação hiperfina magnética*. - 34
- Figura 2.9**-Esquematização da *DRX* e da Lei de Bragg. - 37
- Figura 2.10**-Perfil de difração: (A) caso real com *alargamento a meia altura* dado por B, e (B) caso ideal uma função deltiforme. - 38
- Figura 2.11**-Comportamento do fator de espalhamento atômico com $(\sin\theta/\lambda)$ para o átomo de cobre. - 40
- Figura 5.1**-Gráfico mostrando a distribuição da porcentagem em massa dos óxidos dos elementos presentes obtidas pela análise de *FRX*: amostra *TRX01*. - 87
- Figura 5.2**-Gráfico mostrando a distribuição da porcentagem em massa dos óxidos dos elementos presentes obtidas pela análise de *FRX*: amostra *CAM01*. - 88
- Figura 5.3**-Gráfico mostrando a distribuição da porcentagem em massa dos óxidos dos elementos presentes obtidas pela análise de *FRX*: amostra *LVE01*. - 89
- Figura 5.4**-Gráfico mostrando a distribuição da porcentagem em massa dos óxidos dos elementos presentes obtidas pela análise de “*ICP-AES*”: amostra *TRX06*. - 91
- Figura 5.5**-Gráfico mostrando a distribuição da porcentagem em massa dos óxidos dos elementos presentes obtidas pela análise de “*ICP-AES*”: amostra *CAM04*. - 91

- Figura 5.6-**Gráfico mostrando a distribuição da porcentagem em massa dos óxidos dos elementos presentes obtidas pela análise de “*ICP-AES*”: amostra *LVE04*. - 92
- Figura 5.7-**Gráfico mostrando a distribuição da porcentagem em massa dos óxidos dos elementos presentes obtidas pela análise de “*ICP-AES*”: amostra *TRX11*. - 94
- Figura 5.8-**Gráfico mostrando a distribuição da porcentagem em massa dos óxidos dos elementos presentes obtidas pela análise de “*ICP-AES*”: amostra *CAM07*. - 95
- Figura 5.9-**Gráfico mostrando a distribuição da porcentagem em massa dos óxidos dos elementos presentes obtidas pela análise de “*ICP-AES*”: amostra *LVE07*. - 96
- Figura 5.10-**Gráfico mostrando a distribuição da porcentagem em massa dos óxidos dos elementos presentes obtidas pela análise de *FRX*: amostra *TRX16*. - 98
- Figura 5.11-**Gráfico mostrando a distribuição da porcentagem em massa dos óxidos dos elementos presentes obtidas pela análise de *FRX*: amostra *CAM10*. - 99
- Figura 5.12-**Gráfico mostrando a distribuição da porcentagem em massa dos óxidos dos elementos presentes obtidas pela análise de *FRX*: amostra *LVE10*. - 99
- Figura 6.1-**Resultado da análise *IV* para *TRX01* na extensão: (A) de 4000 a 400 cm^{-1} e (B) 600 a 200 cm^{-1} . - 105
- Figura 6.2-**Resultado da análise *IV* para *CAM01* na extensão: (A) de 4000 a 400 cm^{-1} e (B) 600 a 200 cm^{-1} . - 106
- Figura 6.3-**Resultado da análise *IV* para *LVE01* na extensão: (A) de 4000 a 400 cm^{-1} e (B) 600 a 200 cm^{-1} . - 107
- Figura 6.4-**Resultado da análise *IV* para *TRX06* na extensão: (A) de 4000 a 400 cm^{-1} e (B) 600 a 200 cm^{-1} . - 109
- Figura 6.5-**Resultado da análise *IV* para *CAM04* na extensão: (A) de 4000 a 400 cm^{-1} e (B) 600 a 200 cm^{-1} . - 111
- Figura 6.6-**Resultado da análise *IV* para *LVE04* na extensão: (A) de 4000 a 400 cm^{-1} e (B) 600 a 200 cm^{-1} . - 112
- Figura 6.7-**Resultado da análise *IV* para *TRX11* na extensão: (A) de 4000 a 400 cm^{-1} e (B) 600 a 200 cm^{-1} . - 114
- Figura 6.8-**Resultado da análise *IV* para *CAM07* na extensão: (A) de 4000 a 400 cm^{-1} e (B) 600 a 200 cm^{-1} . - 115
- Figura 6.9-**Resultado da análise *IV* para *LVE07* na extensão: (A) de 4000 a 400 cm^{-1} e (B) 600 a 200 cm^{-1} . - 116
- Figura 6.10-**Resultado da análise *IV* para *TRX16* na extensão: (A) de 4000 a 400 cm^{-1} e (B) 600 a 200 cm^{-1} . - 118

- Figura 6.11**-Resultado da análise *IV* para *CAM10* na extensão: (A) de 4000 a 400 cm^{-1} e (B) 600 a 200 cm^{-1} . - 119
- Figura 6.12**-Resultado da análise *IV* para *LVE10* na extensão: (A) de 4000 a 400 cm^{-1} e (B) 600 a 200 cm^{-1} . - 120
- Figura 7.1**-Resultado da análise de *MB* para amostra *TRX01*. - 124
- Figura 7.2**-Resultado da análise de *MB* para amostra *CAM01*. - 125
- Figura 7.3**-Resultado da análise de *MB* para amostra *LVE01*. - 125
- Figura 8.1**-Testes com a *DRX* para amostra *TRX01*, (A) seca a 100 °C e coletada a temperatura ambiente e (B) embebida em etileno-glicol. - 132
- Figura 8.2**-Testes com a *DRX* para amostra *TRX01*, tratamentos térmicos: 25 °C, 200 °C, 350 °C, 475 °C, 575 °C, 700 °C, 1000 °C. - 133
- Figura 8.3**-Testes com a *DRX* para amostra *CAM01*, (A) seca a 100 °C e coletada a temperatura ambiente e (B) embebida em etileno-glicol. - 134
- Figura 8.4**-Testes com a *DRX* para amostra *CAM01*, tratamentos térmicos: 25 °C, 200 °C, 350 °C, 475 °C, 575 °C, 700 °C, 1000 °C. - 135
- Figura 8.5**-Testes com a *DRX* para amostra *LVE01*, (A) seca a 100 °C e coletada a temperatura ambiente e (B) embebida em etileno-glicol. - 137
- Figura 8.6**-Testes com a *DRX* para a amostra *LVE01*, tratamentos térmicos: 25 °C, 200 °C, 350 °C, 475 °C, 575 °C, 700 °C, 1000 °C. - 138
- Figura 9.1**-Resultado gráfico do ajuste do perfil com o *MR* para amostra *TRX01*. - 141
- Figura 9.2**-Porcentagem em massa dos minerais presentes na amostra *TRX01*, resultado do *MR*. - 141
- Figura 9.3**-Resultado gráfico do ajuste do perfil com o *MR* para amostra *CAM01*. - 142
- Figura 9.4**-Porcentagem em massa dos minerais presentes na amostra *CAM01*, resultado do *MR*. - 143
- Figura 9.5**-Resultado gráfico do ajuste do perfil com o *MR* para amostra *LVE01*. - 144
- Figura 9.6**-Porcentagem em massa dos minerais presentes na amostra *LVE01*, resultado do *MR*. - 145
- Figura 9.7**-Resultado gráfico do ajuste do perfil com o *MR* para amostra *TRX06*. - 146
- Figura 9.8**-Porcentagem em massa dos minerais presentes na amostra *TRX06*, resultado do *MR*. - 147
- Figura 9.9**-Resultado gráfico do ajuste do perfil com o *MR* para amostra *CAM04*. - 148
- Figura 9.10**-Porcentagem em massa dos minerais presentes na amostra *CAM04*, resultado do *MR*. - 148

- Figura 9.11**-Resultado gráfico do ajuste do perfil com o *MR* para mostra *LVE04*. - 149
- Figura 9.12**-Porcentagem em massa dos minerais presentes na amostra *LVE04*, resultado do *MR*. - 150
- Figura 9.13**-Resultado gráfico do ajuste do perfil com o *MR* para amostra *TRX11*. - 151
- Figura 9.14**-Resultado gráfico do ajuste do perfil com o *MR* para amostra *CAM07*. - 152
- Figura 9.15**-Resultado gráfico do ajuste do perfil com o *MR* para amostra *LVE07*. - 154
- Figura 9.16**-Resultado gráfico do ajuste do perfil com o *MR* para amostra *TRX16*. - 155
- Figura 9.17**-Resultado gráfico do ajuste do perfil com o *MR* para amostra *CAM10*. - 157
- Figura 9.18**-Resultado gráfico do ajuste do perfil com o *MR* para amostra *LVE10*. - 158
- Figura 9.19**-Distribuição em barras da totalização da massa em porcentagem para cada mineral pelo *MR* para o lote *TRX* no horizonte *Ap*. - 159
- Figura 9.20**-Distribuição em barras da totalização da massa em porcentagem para cada mineral pelo *MR* para o lote *CAM* no horizonte *A*. - 160
- Figura 9.21**-Distribuição em barras da totalização da massa em porcentagem para cada mineral pelo *MR* para o lote *LVE* no horizonte *A*. - 162

Lista de Tabelas

- Tabela 3.1-Quartzo:** fórmula, composição, dados cristalográficos, de *DRX*, de *IV* e as principais referências consultadas. - 50
- Tabela 3.2-Gibbsita:** fórmula, composição, dados cristalográficos, de *DRX*, de *IV* e as principais referências consultadas. - 52
- Tabela 3.3-Anatásio:** fórmula, composição, dados cristalográficos, de *DRX*, de *IV* e as principais referências consultadas. - 54
- Tabela 3.4-Rutilio:** fórmula, composição, dados cristalográficos, de *DRX*, de *IV* e as principais referências consultadas. - 55
- Tabela 3.5-Ilmenita:** fórmula, composição, dados cristalográficos, de *DRX*, de *IV* e as principais referências consultadas. - 57
- Tabela 3.6-Hematita:** fórmula, composição, dados cristalográficos, de *DRX*, de *IV*, de *MB* e as principais referências consultadas. - 58
- Tabela 3.7-Goethita:** fórmula, composição, dados cristalográficos, de *DRX*, de *IV*, de *MB* e as principais referências consultadas. - 60
- Tabela 3.8-Magnetita:** fórmula, composição, dados cristalográficos, de *DRX*, de *IV*, de *MB* e as principais referências consultadas. - 62
- Tabela 3.9-Caulinita:** fórmula, composição, dados cristalográficos, de *DRX*, de *IV* e as principais referências consultadas. - 63
- Tabela 3.10-Nacrita:** fórmula, composição, dados cristalográficos, de *DRX*, de *IV* e as principais referências consultadas. - 65
- Tabela 3.11-Haloisita:** fórmula, composição, dados cristalográficos, de *DRX*, de *IV* e as principais referências consultadas. - 67
- Tabela 4.1-Horizontes** e respectivas profundidades para o solo: *Terra Roxa Estruturada Eutrófica*, região de Piracicaba-SP. - 70
- Tabela 4.2-Horizontes** e respectivas profundidades para o solo: *Cambissolo*, da região de Ponta Grossa-PR. - 70
- Tabela 4.3-Horizontes** e respectivas profundidades para o solo: *Latosolo Vermelho-Escuro*, da região de Ponta Grossa - PR. - 71
- Tabela 4.4-Lista de amostras do solo:** *Terra Roxa Estruturada Eutrófica*, da região de Piracicaba-SP, (lote *TRX*). - 76
- Tabela 4.5-Lista de amostras do solo,** *Cambissolo*, da região de Ponta Grossa-PR, (lote *CAM*). - 77

- Tabela 4.6**-Lista de amostras do *solo*, *Latossolo Vermelho-Escuro*, da região de Ponta Grossa-PR, (*lote LVE*). - 78
- Tabela 4.7**-Amostras e respectivas técnicas utilizadas. - 83
- Tabela 5.1**-Dados referentes à análise de *FRX* para *TRX01*, *CAM01* e *LVE01*. - 89
- Tabela 5.2**-Dados referentes à análise de “*ICP-AES*” para *TRX06*, *CAM04* e *LVE04*. - 93
- Tabela 5.3**-Dados referentes à análise de “*ICP-AES*” para *TRX11*, *CAM07* e *LVE07*. - 96
- Tabela 5.4**-Dados referentes à análise de *FRX* para *TRX16*, *CAM10* e *LVE10*. - 100
- Tabela 7.1**-Dados referentes ao ajuste do perfil da análise de *MB* para amostra *TRX01*. - 124
- Tabela 7.2**-Dados referentes ao ajuste do perfil da análise de *MB* para amostra *CAM01*. - 126
- Tabela 7.3**-Dados referentes ao ajuste do perfil da análise de *MB* para amostra *LVE01*. - 127
- Tabela 9.1**-Resultados do *MR* para amostra *TRX01*. - 142
- Tabela 9.2**-Resultados do *MR* para amostra *CAM01*. - 143
- Tabela 9.3**-Resultados do *MR* para amostra *LVE01*. - 145
- Tabela 9.4**-Resultados do *MR* para amostra *TRX06*. - 147
- Tabela 9.5**-Resultados do *MR* para amostra *CAM04*. - 149
- Tabela 9.6**-Resultados do *MR* para amostra *LVE04*. - 150
- Tabela 9.7**-Resultados do *MR* para amostra *TRX11*. - 152
- Tabela 9.8**-Resultados do *MR* para amostra *CAM07*. - 153
- Tabela 9.9**-Resultados do *MR* para amostra *LVE07*. - 154
- Tabela 9.10**-Resultados do *MR* para amostra *TRX16*. - 156
- Tabela 9.11**-Resultados do *MR* para amostra *CAM10*. - 157
- Tabela 9.12**-Resultados do *MR* para amostra *LVE10*. - 158
- Tabela 9.13**-Resultados da totalização da massa em porcentagem para cada mineral pelo *MR* para o *lote TRX* no *horizonte Ap*. - 160
- Tabela 9.14**-Resultados da totalização da massa em porcentagem para cada mineral pelo *MR* para o *lote TRX* no *horizonte A*. - 161
- Tabela 9.15**-Resultados da totalização da massa em porcentagem para cada mineral pelo *MR* para o *lote LVE* no *horizonte A*. - 162
- Tabela 10.1**- Presença dos minerais em cada amostra analisada do *lote TRX*, os números se referem à respectiva amostra. Legenda: **X** indica presença *com sucesso*, **x** indica presença *com pouco sucesso* e **O** indica ausência. - 176

Tabela 10.2-Presença dos minerais em cada amostra analisada do *lote CAM*, os números se referem à respectiva amostra. Legenda: **X** indica presença com sucesso, **x** indica presença com pouco sucesso e **O** indica ausência. - 177

Tabela 10.3-Presença dos minerais em cada amostra analisada do *lote LVE*, os números se referem à respectiva amostra. Legenda: **X** indica presença com sucesso, **x** indica presença com pouco sucesso e **O** indica ausência. - 177

Resumo

Com a intenção de contribuir nas áreas de *física aplicada a solos*, *agronomia e geologia*, foi analisada a constituição mineralógica de três *solos*: *Terra Roxa Estruturada Eutrófica* da região de Piracicaba-SP, *Cambissolo* e *Latossolo Vermelho-Escuro* ambos da região de Ponta Grossa-PR, com a utilização da *Difração de Raios X* e o emprego do *Método de Rietveld* que é largamente utilizado na área de cristalografia de materiais policristalinos e recentemente, ainda com poucos trabalhos na literatura, utilizado em mineralogia. Estes *solos* foram coletados de vários *horizontes*. Cada *horizonte* foi fracionado em várias faixas de tamanhos de partículas, por peneiração foi obtida a *fração areia grossa* e por sedimentação as demais *frações*: *areia fina*, *silte* e *argila*, tendo sido obtidas 44 amostras. Devido à complexidade mineral de cada amostra, foram utilizadas também as seguintes técnicas *espectroscópicas*: *Fluorescência de Raios X*, *Emissão Atômica com Fonte de Plasma Induzido*, *Infravermelho* e *Mössbauer*, além de alguns *testes preliminares com a Difração de Raios X* que contribuíram de maneira significativa para o reconhecimento das fases presentes (minerais) permitindo que o *Método de Rietveld* pudesse fornecer, com segurança, dados quantitativos (porcentagem em massa) dos minerais presentes. De uma maneira geral, comparando os três *solos* estudados, pode-se afirmar que a grande diferença da *Terra Roxa Estruturada Eutrófica* é a maior presença dos argilominerais (*caulinita*, *nacrita* e *haloisita*), presença de *ilmenita*, com pouca quantidade de *anatásio*, *rutilio* e *gibbsita*. O *Cambissolo* mostra pequenas quantidades de *hematita* e *goethita*, e o grande diferencial do *Latossolo Vermelho-Escuro* é a presença marcante de *gibbsita*. Como critério para uma análise da aplicabilidade do *Método de Rietveld* em amostras de *solo* foram considerados os índices de qualidade R_B (R-fator de Bragg) e R_F (R-fator de estrutura) e os erros nas porcentagens em massa de cada mineral. Resultados bem sucedidos foram obtidos com o *lote* de amostras do *Latossolo Vermelho-Escuro* e com menos sucesso com os *lotes* de amostras dos outros dois *solos*. Desta forma, é possível utilizar o *Método de Rietveld* aliado à *Difração de Raios X* e às técnicas *espectroscópicas* para a caracterização mineralógica de *solos*.

Abstract

The mineralogical constitution of three soils (*Eutrophic Structured Dusky-Red Earth* from the region of Piracicaba, São Paulo, *Cambisol* and *Dark-Red Latosol* both from the region Ponta Grossa, Paraná) was studied with the intention of contributing to the areas of *physics applied to soil*, *agronomy* and *geology*. The *X-Ray Diffraction* analysis, were done with the *Rietveld Method*. This method is widely employed for the crystalline characterization of polycrystalline materials and recently in mineralogical studies, yet with few works reported. Each soil was collected in several *horizons*. Each *horizon* was fractionated in several size range of particles: the *coarse sand fraction* was obtained by sieving and the *fine sand*, *silt* and *clay fractions* were obtained by sedimentation, in a total of 44 samples. Due to the mineral complexity of each sample, the following *spectroscopics* techniques were simultaneously used: *X-ray Fluorescence*, *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*, *Infrared* and *Mössbauer*, besides some *preliminary X-ray Diffraction tests* that contributed in a significant way for the acknowledgement of the present phases (minerals) and the *Rietveld Method* supplied, accurate, quantitative data (in mass percentage) of present minerals. In a general way, the comparison of the three studied soils showed that *Eutrophic Structured Dusky-Red Earth* has the largest amount of clay minerals (*kaolinite*, *nacrite*, *halloysite*), and the presence of *ilmenite*, with small quantities of *anatase*, *rutile* and *gibbsite*. The *Cambisol* shows smaller amount of *hematite* and *goethite*, and the marked presence of *gibbsite* is the great difference of *Dark-Red Latosol*. A criterion for the applicability of *Rietveld Method* in soil samples was according to the values of the quality indices R_B (R-Bragg factor) and R_F (R-structure factor) and mass percentage errors for each mineral. Good results were obtained for the *Dark-Red Latosol's lot*. For the other soils, those indices were obtained with less success. In this way, we have shown that it is possible to use the *Rietveld Method* associated with the *X-Ray Diffraction* and the *spectroscopics* techniques for the soils mineralogical characterization.

Capítulo 1

Introdução



A tese de doutorado apresentada aqui tem como principal objetivo estudar a constituição mineralógica de três *solos* brasileiros: *Terra Roxa Estruturada Eutrófica*, *Cambissolo*, e *Latossolo Vermelho-Escuro*, com a utilização da técnica de *Difração de Raios X (DRX)*, bastante utilizada em *ciência do solo*, *mineralogia* e *geologia*, mas com o potencial da mesma ampliado, pois se propõe o emprego do *Método de Rietveld (MR)* como um recurso adicional.

O *Método de Rietveld (MR)* que é largamente utilizado na área de cristalografia de materiais policristalinos e, portanto, também em ciências dos materiais (Rietveld, 1967; Rietveld, 1969; Young, 1995a), foi primeiramente utilizado no Brasil por Paiva-Santos (1990).

Uma das características do *MR* é a possibilidade de efetuar a quantificação das fases presentes em uma amostra, isto é, a viabilização da quantificação da composição de uma mistura através das massas relativas que são derivadas do refinamento no qual se consideram todas as contribuições das fases presentes no padrão de difração (Hill & Howard, 1987; Bish & Howard, 1988). Uma descrição do *MR* será dada no *Capítulo 2 - As técnicas utilizadas*, item *2.6-Método de Rietveld*.

O primeiro trabalho a testar o *MR* aplicado a análise quantitativa da composição mineralógica e química em amostra de um *solo* foi realizado por Weidler et al. (1998). E trabalhos anteriores de Calos et al. (1995) e Mumme et al. (1996) utilizaram, pioneiramente, esta mesma análise com o *MR* em amostras de rochas, e mais recentemente esta tarefa também foi realizada por Raudsepp et al. (1999).

O *solo*, meio do qual será retirada amostra para análise, é a coleção de corpos naturais, constituídos por componentes minerais e orgânicos sólidos, líquidos e gasosos, tridimensionais, dinâmicos, que ocupam a maior parte do manto *superficial*

das extensões continentais de nosso planeta e que constituem o meio natural para o desenvolvimento das plantas terrestre. A formação de um *solo* é decorrência de uma variedade de fenômenos físicos e químicos que ocorreram no material de origem e proporcionaram sucessivos processos de transformação devido aos seguintes fatores: clima com seus efeitos de umidade e temperatura, relevo ou topografia, seres vivos (os macro e microrganismos), genéticos e ambientais do material de origem, tempo, e atuação modificadora do homem (Jenny, 1941). Portanto, a morfologia, as características físicas, químicas, biológicas e mineralógicas de um *solo* são um reflexo das transformações sofridas pelo mesmo e que o difere do material de origem (Reichardt, 1985; Oliveira et al., 1992; Curi, 1993; EMBRAPA, 1999).

Para fins de estudo de um *solo* definem-se *horizontes* como seções aproximadamente paralelas à superfície correspondentes às diversas profundidades. Estas seções são compostas de matéria mineral ou orgânica e distinguem-se do material de origem, como resultado de adições, perdas, translocações e transformações químicas. Suas propriedades são geradas por processos formadores do *solo* que lhe conferem características de inter-relacionamento com os outros *horizontes* componentes, dos quais se diferenciam em virtude da diversidade de propriedades resultantes da ação da pedogênese, pela organização, pelos constituintes ou pelo comportamento. Possuem a habilidade de suportar o desenvolvimento do sistema radicular de espécies vegetais, em um ambiente natural. Um *solo* completo é formado de quatro *horizontes*: *A*, *B*, *C* e *D*, e em alguns casos ainda podem ter algumas subdivisões (Reichardt, 1985; Oliveira et al., 1992; Curi, 1993; EMBRAPA, 1999).

E um estudo de um *solo* se inicia através do seu *perfil* que é a seção vertical constituída de todos os seus *horizontes* e estendida para dentro do material de origem, material subjacente pouco ou nada transformado pelos processos pedogenéticos e o manto *superficial* de resíduos orgânicos. Constitui a menor porção da superfície da terra, apresentando-se em três dimensões e perfazendo um volume mínimo que possibilita estudar a variabilidade dos atributos, propriedades e características dos *horizontes* (Reichardt, 1985; Oliveira et al., 1992; Curi, 1993; EMBRAPA, 1999).

A *estrutura* do *solo* descreve-o em relação ao arranjo ou aglutinação das partículas primárias em partículas compostas delimitadas umas das outras por superfícies ou separadas por descontinuidades, orientação e organização, inclusive definindo a geometria dos espaços porosos.

A *estrutura* está relacionada à forma da distribuição do tamanho de partículas minerais do *solo*, ou melhor, a granulometria do material sólido que compõe cada *horizonte*, isto é, a *textura* do *solo*. E esta distribuição dos tamanhos de partículas representa as seguintes proporções: *areia grossa* (2 mm a 200 μm), *areia fina* (200 μm a 20 μm), *silte ou limo* (20 μm a 2 μm) e *argila* ($\leq 2 \mu\text{m}$).

Como as partículas podem formar agregados devido a fenômenos físicos, químicos, ações biológicas e práticas de manejo, e desta maneira, apresentam forma e tamanho definidos e comportam-se como unidades estruturais independentes, levam a *estrutura* do *solo* a ter suas características relacionadas à constituição mineralógica do *solo* e à coexistente matéria orgânica(Oliveira et al., 1992; Curi, 1993).

Então, do ponto de vista agrônômico a *estrutura* desenvolve um papel importante no *solo*, pois dependente da agregação está a quantidade de poros e seus respectivos tamanhos e formas que atribuem um comportamento peculiar a cada *solo*.

Assim, se em um *solo* há um alto grau de agregação e, portanto, apresenta boa quantidade de poros de tamanho relativamente grande, diz-se que este *solo* possui alta macroporosidade, qualidade que está relacionada a penetração das raízes, aeração, operações de cultivo e infiltração de água.

Destacam-se como importantes agentes formadores de agregados entre partículas os óxidos de ferro.

A *fração argila* também determina o comportamento físico de um *solo* relacionado à capacidade de agregação. Ela é constituída de partículas de diâmetro menores que 2 μm e compreende um grande grupo de minerais de tamanho coloidal, amorfos ou micro-cristalinos e que são denominados argilominerais. Este importante grupo de minerais presentes na maioria dos *solos* é de particular interesse no estudo da constituição mineralógica do *solo*, pois suas mais variadas origens e diversificados processos de formação determinam características físicas e químicas distintas (Wilson, 1999).

A *fração argila* também é possuidora de maior área específica, ou seja, área por unidade de massa que atribui a esta fração a propriedade de ser mais ativa em processos físicos, químicos que ocorrem no *solo* (Peyrillos et al., 1999).

E também fontes do não balanceamento de cargas nos argilominerais são as substituições isomórficas que ocorrem no processo de formação e que resultam num excesso de carga negativa de oxigênio (O). Outra fonte de não balanceamento é a neutralização incompleta dos átomos nas extremidades das redes cristalinas e de materiais orgânicos. Estas cargas são neutralizadas externamente por íons trocáveis existentes na solução aquosa como, por exemplo, Ca^{2+} , H^{1+} , Mg^{2+} , $\text{H}_2\text{PO}_4^{1-}$, NO_3^{1-} ,

PO_4^{3-} , ou mesmo dipolos da água. Estes íons também penetram entre as misturas justapostas, a fim de neutralizar as cargas originais pela substituição isomórfica.

Os processos de expansão e contração do *solo* são devidos ao fato das partículas da fração argila absorverem água. Elas, em sua grande maioria, são carregadas negativamente e devido a isto, formam uma camada eletrostática dupla com íons da solução do *solo* e mesmo com os dipolos das moléculas de água.

Características de alguns destes argilominerais serão apresentadas nos itens **3.9-Caulinita, 3.10-Nacrita, 3.11-Haloisita** do **Capítulo 3 - Os minerais presentes**.

Na tentativa de sanar algumas deficiências relacionadas à *estrutura* do *solo*, estudos da relação entre os constituintes mineralógicos da *fração argila* e o desenvolvimento da micro e macroestrutura foram feitos por Ferreira et al. (1999 a) em *latossolos* da região sudeste do Brasil. Também Ferreira et al. (1999 b) estudaram a influência da mineralogia nas propriedades físicas dos *solos*.

Não se pode esquecer de mencionar que as reservas de elementos nutrientes para as plantas estão relacionadas à constituição mineralógica do *solo*. Os macro-nutrientes, essenciais ao desenvolvimento das plantas, encontrados abundantemente no material de origem do *solo* são cálcio (**Ca**), ferro (**Fe**), magnésio (**Mg**), potássio (**K**) e menos abundante o fósforo (**P**). A matéria orgânica é a grande fornecedora de nitrogênio (**N**) e enxofre (**S**), e ainda pode produzir complexos com ferro (**Fe**), manganês (**Mn**), cálcio (**Ca**) e magnésio (**Mg**), pois a mesma possui superfície reativa devido à dissociação de grupos COOH , OH e NH_2 . Os micro-nutrientes boro (**B**), cloro (**Cl**), cobalto (**Co**), cobre (**Cu**), manganês (**Mg**), molibdênio (**Mo**) e zinco (**Zn**), também essenciais ao desenvolvimento das plantas, são fornecidos de forma escassa pelo material de origem do *solo* e pela matéria orgânica.

Os óxidos, carbonatos e sulfatos além de conterem elementos nutrientes, ainda desenvolvem uma função importante nos *solos*. Conforme o valor do pH externo e da concentração salina da solução do *solo*, os óxidos e hidróxidos de ferro (Fe) e alumínio (Al) dissociam grupos H⁺ ou OH⁻, tornando-se eletricamente carregados, podendo adsorver cátions e ânions em pontos de carga negativa e positiva, respectivamente, contribuindo assim para a capacidade de troca iônica.

A *fração argila* é uma das principais fontes de nutrientes para as plantas, principalmente potássio (K) e magnésio (Mg), mas Melo et al. (2000) estudaram a reserva de nutrientes nas *frações* mais grosseiras de diferentes *solos* Brasil.

A importância do estudo mineralógico em um *solo*, do ponto de vista geológico, se deve ao fato de que os *solos* juntamente com as rochas que a eles dão origem são um registro da formação da crosta terrestre. Desta forma, um estudo detalhado dos minerais que constituem as rochas possibilita classificar e determinar a paragénesese, isto é, a ordem de formação de minerais associados no decorrer do tempo. E além disso, este estudo da constituição mineralógica dos *solos* também é fundamental para caracterização, extração econômica e concentração de minérios potencialmente importantes e pode valorizar economicamente a região na qual estes minérios são encontrados (Raudsepp et al.,1999).

O critério de escolha dos três *solos* estudados neste trabalho foi realmente a disponibilidade dos mesmos porque a principal intenção é aplicar o *MR* em amostras de *solo*.

O primeiro é proveniente da região de Piracicaba-SP, denominado *Terra Roxa Estruturada Eutrófica*. E os dois últimos denominados *Cambissolo* e *Latossolo Vermelho-Escuro* são procedentes da região de Ponta Grossa-PR.

Algumas características gerais destes *solos* serão mencionadas a seguir, mas reforça-se que uma boa complementação inclusive na compreensão de alguns termos técnicos pode ser encontrada em Oliveira et al. (1992) e Curi (1993).

De uma maneira geral, denomina-se terra roxa os *solos* avermelhados, oriundos de rochas básicas. A *Terra Rocha Estruturada* e o Latossolo Roxo estão incluídos nesta denominação genérica (Curi, 1993).

A *Terra Roxa Estruturada* compreende *solos* minerais, não hidromórficos, derivados de rochas básicas ou ultrabásicas, com teores relativamente elevados de Fe_2O_3 e TiO_2 . Apresentam seqüência de *horizontes A - Bt- C*, mas freqüentemente, nas camadas mais profundas, abaixo do *horizonte Bt*, apresentam um *horizonte Bw*. São de *texturas* argilosas ou mesmo muito argilosa ao longo do perfil com reduzido gradiente textural entre o *horizonte A* e *B*. O *horizonte A* é moderado ou proeminente e eventualmente chernozêmico. É seguido do *horizonte B textural*. A cor é vermelha escura de tonalidade purpúrea ou nuances arroxeadas, sendo a mais freqüente do *horizonte B* a bruna avermelhada-escura. Apresentam estrutura em blocos. A cerosidade é moderada a bem desenvolvida. Estes *solos* são bem drenados, mas há ocorrência de drenagem moderada e até desta tendendo a imperfeita. São geralmente eutróficos, podendo também ser distróficos e álicos. O eutrofismo garante um potencial nutricional apreciável a estes *solos*. No Brasil estão associados ao Latossolo Roxo, ocupando as partes mais rejuvenescidas da paisagem (Oliveira et al., 1992; Curi, 1993).

Os *Cambissolo* são *solos* minerais não hidromórficos. Podendo ser desde rasos até profundos, possuindo seqüência de *horizonte A - Bi -C*, com diferenciação dos *horizontes* modesta e variável, com *horizonte A* seguido de *B incipiente*.

O *horizonte A* pode ser de qualquer tipo, o fraco, o moderado, o chernozêmico, o proeminente ou o húmico. Quando *horizonte A* for o chernozêmico, *Bi* tem *argila* de atividade baixa. O *horizonte Bi* tem uma diversidade de cores, mas as mais freqüentes são as cores de tonalidades amareladas e brunadas. No caso do *horizonte A* ser o chernozêmico as cores não são escuras. Além disso, o *horizonte Bi* apresenta estrutura em blocos, fraca ou moderadamente desenvolvida ou maciça, raros os casos com estrutura forte. Em geral, não contém cerosidade e se a apresenta é de fraca a pouca, restrita às paredes de canais e poros. A variação da *textura* vai de franco-arenosa até muito argilosa, mas as *texturas* mais comuns são as médias a argilosas. São também siltosas, indicando um alto teor de *silte*. Apresentam drenagem desde acentuada até imperfeita (Oliveira et al., 1992; Curi, 1993).

O termo *latossolo*, de uma maneira geral, se refere aos *solos* muito espessos, formados em regiões tropicais úmidas, sem *horizonte subsuperficial* de acúmulo de *argila*, caracterizados por apresentarem baixa relação molecular sílica/sesquióxidos na *argila*, baixa capacidade de troca catiônica, baixa atividade de *argila*, baixo teor de minerais primários facilmente intemperizáveis e de constituintes solúveis. E que também possuem *horizontes B latossólico* imediatamente abaixo do epipedon, ou mesmo na superfície, quando este for erodido.

O *Latossolo Vermelho-Escuro* é uma classe de *solos* muito profundos de seqüência *A - Bw - C* de diferenciação modesta. O *horizonte subsuperficial* é o *horizonte B latossólico*. A *textura* varia desde média a argilosa. A consistência é molhada, não-plástica e não-pegajosa para os que têm teor de *argila* mediano, e muito plástica e muito pegajosa para os muito argilosos. A consistência mais comum é friável, porém os mais arenosos podem aproximar da solta. O *horizonte A* mais

encontrado é o moderado, mas ocorre também o proeminente e o húmico. O *horizonte B* é espesso e suas cores podem ser vermelha-escura, vermelha ou bruna-avermelhada-escura. Apresentam teores de Fe₂O₃ entre 8 e 18% (quando com mais de 35% de argila). São *solos* bem acentuadamente drenados (Oliveira et al., 1992; Curi, 1993).

Uma *observação* necessária neste momento é sobre a nomenclatura utilizada que nesta tese é a antiga, pois quando este trabalho se iniciou ela é que estava vigente. Para não provocar maiores dificuldades manteve-se a nomenclatura antiga, mas cita-se aqui a nova que foi baseada no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos conforme EMBRAPA (1999):

notação antiga	notação atual
<u>Terra Roxa Estruturada Eutrófica</u>	NITOSSOLO VERMELHO Eutrófico latossólico
<u>Cambissolo</u>	CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico
<u>Latossolo Vermelho-Escuro</u>	LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico típico

Assim em trabalhos futuros com estes *solos* será possível uma correlação com os resultados sem qualquer problema de informação devido à nomenclatura.

Um item coadjuvante e incentivador a este trabalho é o fato do autor desta tese de doutorado ser Professor e Pesquisador junto ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG desde 1993. E no ano seguinte, 1994, ele e mais seis professores propuseram a criação de um grupo de pesquisa na área de *Física Aplicada a Solos e Ciências Ambientais (FASCA)*, pois a região onde a universidade está inserida tem uma vocação agroindustrial.

Técnicas adicionais, tais como *Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX)*, *Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Induzido ("ICP-AES")*, *Infravermelho (IV)* e *Mössbauer (MB)*, foram utilizadas com o intuito de auxiliar a identificação dos minerais presentes e corroborar resultados obtidos com a *DRX*.

Na seqüência, esta tese tem os seguintes capítulos:

Capítulo 2 - As técnicas utilizadas. Capítulo que apresenta uma dissertação sucinta sobre as técnicas de *Fluorescência de Raios X (FRX)*, *Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Induzido ("ICP-AES")*, *Espectroscopia de Infravermelho (IV)*, *Espectroscopia de Mössbauer (MB)* e *Difração de Raios X (DRX)*, além do *Método de Rietveld (MR)* utilizadas no estudo dos solos deste trabalho.

Capítulo 3 - Os minerais presentes. Neste capítulo são enfatizadas as principais características *Espectroscópicas* e de *Difração de Raios X* para os minerais: *gibbsita*, *anatásio*, *rutílio*, *ilmenita*, *hematita*, *goethita*, *magnetita*, *caulinita*, *nacrita* e *haloisita*, presentes nos solos estudados para proporcionar um direcionamento, facilitar a compreensão dos resultados e das conclusões apresentados nesta tese.

Capítulo 4 - Preparação das amostras dos solos em estudo. Capítulo que fornece uma descrição de como as amostras, dos solos estudados nesta tese, foram preparadas a fim de serem analisados pelas várias técnicas *Espectroscópicas* e *Difração de Raios X*.

Capítulo 5 - Resultados das técnicas de FRX e "ICP-AES". Com este capítulo se inicia a apresentação dos resultados obtidos com as análises de *FRX* e *"ICP-AES"*

para amostras provenientes dos *horizontes superficiais*, pertencentes a cada um dos *solos* em estudo.

Capítulo 6 - Resultados da técnica de IV. Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos com a análise de *IV* para amostras provenientes dos *horizontes superficiais*, pertencentes a cada um dos *solos* estudados.

Capítulo 7 - Resultados da técnica de MB. Este capítulo traz os resultados obtidos com a análise de *MB* para amostras provenientes dos *horizontes superficiais* e na *fração argila* ($\leq 2 \mu m$), pertencentes a cada um dos *solos*.

Capítulo 8 - Resultados dos testes preliminares com DRX. Capítulo que apresenta os resultados obtidos com a análise dos *testes preliminares com DRX*, para amostras provenientes dos *horizontes superficiais* e também na *fração argila* ($\leq 2 \mu m$), pertencente a cada um dos *solos*.

Capítulo 9 - Resultados das técnicas de DRX e MR. Este capítulo finaliza a apresentação dos resultados. Ele traz os resultados obtidos com a análise de *DRX e MR* para amostras provenientes dos *horizontes superficiais*, pertencentes a cada um dos *solos*.

Capítulo 10 - Discussões, conclusões e perspectivas. Este capítulo finaliza a apresentação do trabalho. Nele são feitas discussões dos resultados das análises das amostras provenientes dos *horizontes superficiais*, pertencentes a cada um dos *solos* em estudo e conclusões pertinentes. Estendendo as conclusões para os resultados das análises das amostras de todos os *horizontes* apresentados nos **Apêndices**. E por fim, são apresentadas propostas de trabalhos futuros relacionados ao desta tese.

Os apêndices foram impressos em um volume a parte, e são apresentados da seguinte forma:

Apêndice A. São apresentados todos os resultados obtidos com as análises de **FRX, "ICP-AES", IV, MB, DRX e MR**, para o restante das amostras da *Terra Roxa Estruturada Eutrófica*.

Apêndice B. São apresentados todos os resultados obtidos com as análises de **FRX, "ICP-AES", IV, MB, DRX e MR**, para o restante das amostras do *Cambissolo*.

Apêndice C. São apresentados todos os resultados obtidos com as análises de **FRX, "ICP-AES", IV, MB, DRX e MR**, para o restante das amostras do *Latossolo Vermelho-Escuro*.

Por fim, Letey (1991) em seu artigo escreveu que o estudo da *estrutura do solo* requer uma combinação de princípios baseados em ciência e arte. Compete a ciência o estudo de um conjunto complexo de interações entre fatores mineralógicos, físicos, químicos e biológicos aliados ao tamanho, forma, arranjo das partículas sólidas e dos vazios que produzam alguns conhecimentos sobre a *estrutura do solo*. Mas nem sempre estudos de laboratório, em amostras fragmentadas levam ao entendimento da funcionalidade da *estrutura do solo* sobre condições de campo. No entanto, uma reunião de informações e conhecimentos adquiridos provenientes de vários estudos bem coordenados e sistematizados leva ao conhecimento de seu real valor, tal processo é uma verdadeira forma de fazer arte.

Ao finalizar este trabalho, tem-se a esperança de que uma pequena contribuição seja somada a outras e, além disso, esta contribuição também seja motivadora de outros trabalhos nesta "Ciência e Arte".

Capítulo 2

As técnicas utilizadas

2.1-Espectroscopia de Fluorescência de Raios X

A apresentação da *Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX)*, aqui exposta de maneira sucinta está baseada nos textos de Cullity (1978) e Jones (1982). Outros textos sugeridos são Azaroff (1974) e Bertin (1984).

Na *FRX* o fenômeno envolvido está relacionado com as *linhas características* do espectro emitidas quando os elementos são bombardeados por *raios X* originando um espectro fluorescente com componente adequada para excitação da fluorescência de cada átomo.

A espectrometria utilizada para a identificação dos materiais neste trabalho tem com princípio básico a *excitação de raios X*, onde a amostra é bombardeada com raios provenientes de um tubo de *raios X*. A radiação primária provoca na amostra *radiação fluorescente secundária*, que é analisada no espectrômetro. Este fenômeno chamado de *fluorescência* que é prejudicial na *DRX*, na *FRX* se torna muito útil.

O espectrômetro de *raios X* utilizado neste trabalho é o *espectrômetro de dispersão de onda*, ou *espectrômetro de cristal*, com *cristal plano* e cuja geometria está indicada na **Figura 2.1**.

Na situação da **Figura 2.1**, a radiação emitida pela amostra é difratada por um monocristal cujos planos do retículo de espaçamento, d , é conhecido. De acordo com a Lei de Bragg, lei melhor explorada no item **2.5-Difração de Raios X**, a radiação de um único comprimento de onda é difratada para uma dada posição angular do cristal, e a intensidade desta radiação difratada é medida por um detector convenientemente posicionado.

As análises podem ser qualitativas, identificando simplesmente as várias *linhas características* do espectro emitido, ou quantitativas quando as intensidades destas *linhas características* identificadas forem comparadas com as intensidades de *linhas características* de padrões adequadamente escolhidos.

A *FRX* fornece informações sobre grande parte dos elementos químicos presente na amostra, sendo indiferente ao seu estado de combinação química ou das fases existentes.

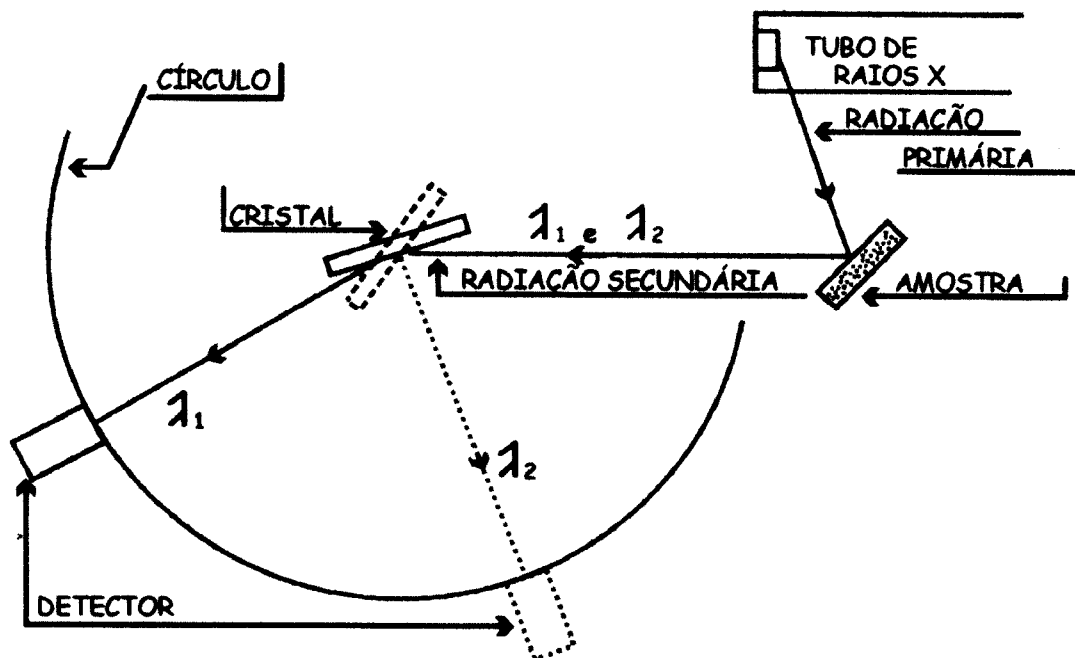


Figura 2.1-Geometria de um *espectrômetro de dispersão de onda*.

2.2-Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Induzido

A apresentação da *Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Induzido* (“*ICP-AES*”), aqui exposta de maneira sucinta está baseada nos textos de Metcalfe (1987) e Montaser & Golightly (1987) e na apostila de Oliveira (1997).

O plasma é realmente um gás parcialmente ionizado, que pode ser formado eletromagneticamente por indução de radiofrequência, acoplado ao gás argônio.

A popularidade dos plasmas indutivamente acoplados em espectrometria analítica deve-se às seguintes características:

- i) aplicação a todos os elementos,
- ii) determinação multielementar simultânea ou rápida seqüencial, com capacidade para níveis de concentração maiores, menores, traços e ultra-traços, sem exigir mudança nas condições experimentais,
- iii) não apresentar interferência interelementos,
- iv) determinação de sólidos, líquidos e gases com mínima preparação prévia da amostra,
- v) produção de resultados rápidos, úteis para o controle de processos,
- vi) precisão e exatidão aceitáveis.

Na **Figura 2.2** está esquematizada uma fonte de plasma induzido. Tem-se a tocha, constituída de quartzo, que serve para a sustentação do plasma, circundada por uma bobina de indução, resfriada a água ou ar. Há três tubos concêntricos, o tubo externo ou do *gás refrigerante ou plasma gás*, onde há gás argônio e atua para formar o plasma e previne aquecimento, o tubo intermediário ou do *gás auxiliar*, que é semeado com íons e elétrons por meio de uma bobina, e normalmente após o plasma

ter se iniciado trabalha-se com o gás numa velocidade menor ou sem gás, e por último, o tubo central ou do *gás carregador* que conduz a amostra em forma de aerossol para dentro plasma.

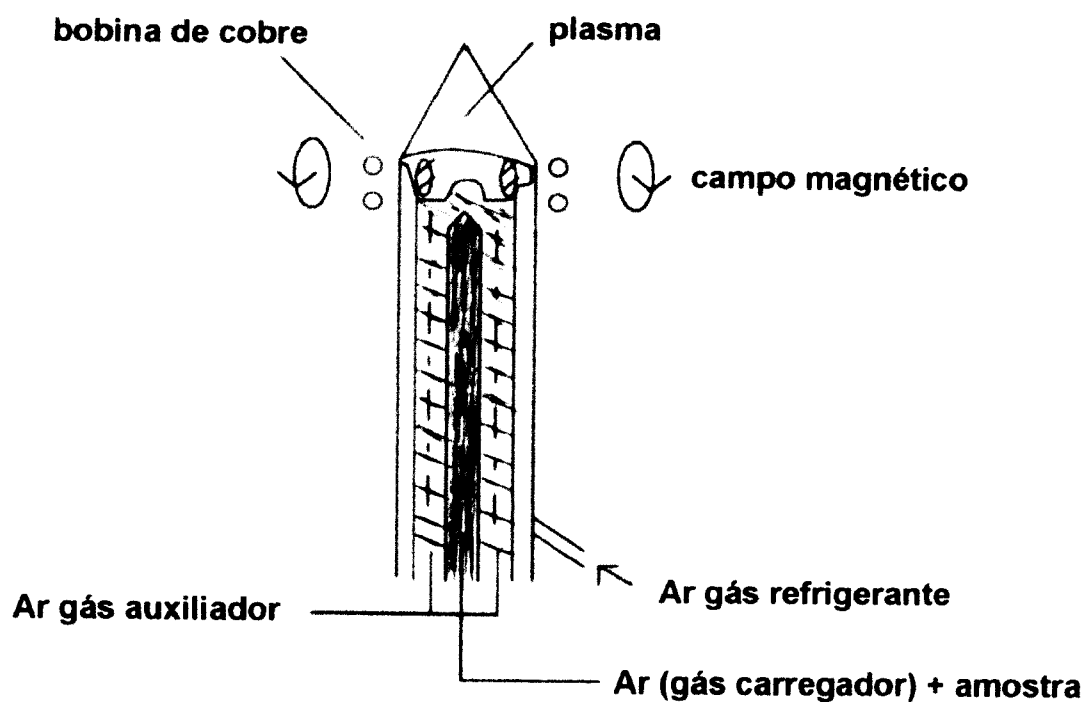


Figura 2.2-Esquema de uma fonte de plasma induzido.

O campo magnético induzido acelera os elétrons que fluem em trajetórias anulares dentro da tocha produzindo ionização por colisão. Após a ionização, um plasma em forma de chama, forma-se perto do topo da tocha, este sendo a fonte espectroscópica contendo os elementos em estudo.

Cerca de 1 a 20 mg da amostra sólida e em pó são colocadas em um porta-amostra de grafite e introduzidas diretamente no plasma, sem qualquer tratamento prévio, no interior de uma tocha modificada **Figura 2.3**.

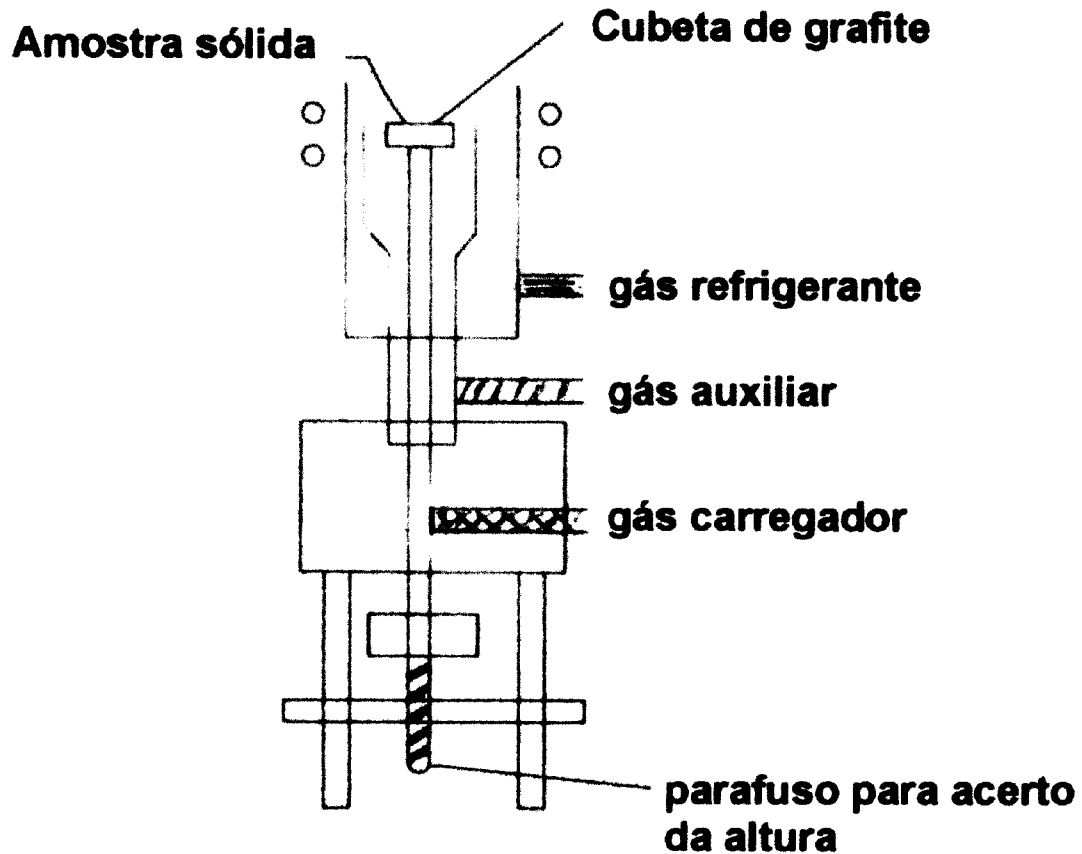


Figura 2.3-Esquema de uma fonte de plasma induzido, tocha modificada para amostras sólidas.

As linhas do espectro de absorção e de emissão podem ser compreendidas através do modelo de Bohr-Sommerfeld. Neste modelo, os elétrons podem estar em órbitas bem definidas onde não ocorrem perdas de energia, havendo somente

absorção ou emissão de energia, segundo o postulado de Bohr, quando um elétron vai de um estado estacionário para outro. A energia de transição é dada por $E = E_{n_2} - E_{n_1} = h\nu$, onde ν é a frequência da radiação absorvida ou emitida e h é a constante de Planck.

É sabido que cada elétron em sua órbita é definido por cinco números quânticos: número quântico principal, n , número quântico azimutal, l , momento orbital magnético, ml , número quântico de spin, s e momento de spin magnético, ms . Tais números permitem determinar a configuração dos elétrons nos elementos químicos.

Quando se consideram as interações entre os momentos orbitais e de spin, aparece um sexto número quântico $j = l + s$, para cada elétron. Para o total de elétrons de um elemento químico, são definidos dois números quânticos provenientes dos momentos orbitais e de spin e que são a somatória dos momentos orbitais e de spin individuais: L e S , bem como a interação entre L e S que representa o acoplamento Russell-Saunders, $J: L + S, \dots, L - S$. Assim sendo, os termos espectroscópicos são definidos por um conjunto específico de números quânticos: $n(2S + 1) L_J$.

Na região do visível e do ultravioleta as transições eletrônicas se relacionam diretamente com os elétrons de valência. Mas nem todas as transições previstas teoricamente são permitidas e tem-se então a regra de Seleção de Hund: $J = \pm 1$ ou 0 , $L = \pm 1$ e $n = 0, 1, 2, \dots$. Para absorção só é observada a transição a partir do estado fundamental.

2.3-Espectroscopia de Infravermelho

A breve descrição apresentada aqui para a *Espectroscopia de Infravermelho (IV)* está baseada nos textos de Farmer (1974a.), Stuart (1996), e Russel (1987).

Essa técnica analítica tem sido aplicada ao estudo dos minerais. Porém, há certas dificuldades nestes estudos, pois geralmente os minerais não são puros e tais impurezas podem mudar o espectro de *infravermelho*. Isto faz a padronização dos espectros complexa, já que muitos minerais são dificilmente obtidos sinteticamente.

Mesmo diante destas dificuldades citadas anteriormente, a técnica é ainda vantajosa:

- i) economia de material, são necessários 2 mg de amostra,
- ii) rapidez de manuseio;
- iii) aplica-se a materiais cristalinos, microcristalinos e amorfos,
- iv) produz informações estruturais diretas, levando a um reconhecimento de ampla classes de compostos,
- v) identificação não somente de uma espécie mineral particular, mas também de uma identificação dentro de uma extensão de composições.

Do ponto de vista estrutural, aliada a **DRX**, ela se torna uma técnica poderosa, pois a interação do *infravermelho* com a matéria, neste caso o mineral, produz vibrações que podem ser medidas em forma de energia absorvida e emitida por parte ou por toda a molécula.

As interações do *infravermelho* com a matéria podem ser entendidas em termos de mudanças nos dipolos moleculares associados com vibrações. Estas vibrações são

devidas aos movimentos vibracionais e rotacionais dos grupos moleculares e das ligações químicas de uma molécula.

Uma das formas de explicar as frequências dos modos de vibração pode ser em termos da rigidez da ligação e da massa dos átomos envolvidos.

A rigidez da ligação pode ser caracterizada por uma constante de proporcionalidade denominada de *constante de força*, k , derivada da Lei de Hooke. E as massas atômicas dos átomos envolvidos na ligação são combinadas resultando na *massa reduzida*, μ , expressão representada na **equação (2.1)**.

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.1)$$

Então, a frequência de absorção é expressa na **equação (2.2)**, ou em número de onda pela **equação (2.3)**, onde c é a velocidade da luz no vácuo.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.2)$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.3)$$

Uma molécula somente absorve radiação quando a radiação no *infravermelho* incidente é igual à frequência de ressonância de um modo fundamental de vibração da molécula, significando que o movimento de vibração de uma pequena parte da molécula é aumentado enquanto o resto da molécula não é afetado.

Estas vibrações fundamentais podem ser de *estiramento* e *deformação*. De uma forma geral, a onda eletromagnética de infravermelho de mesma frequência de vibração de *estiramento* ou de *deformação* incide na amostra, a energia é absorvida e a amplitude de vibração é aumentada. Devido à energia de absorção na frequência de

ressonância, o detector do espectrômetro de infravermelho marca um pico de absorção naquele comprimento de onda.

Na vibração de *deformação* as posições dos átomos mudam em relação ao eixo de ligação original. Uma representação da vibração de *deformação* é esquematizada na **Figura 2.4**, as vibrações podem estar no plano ou fora do plano.

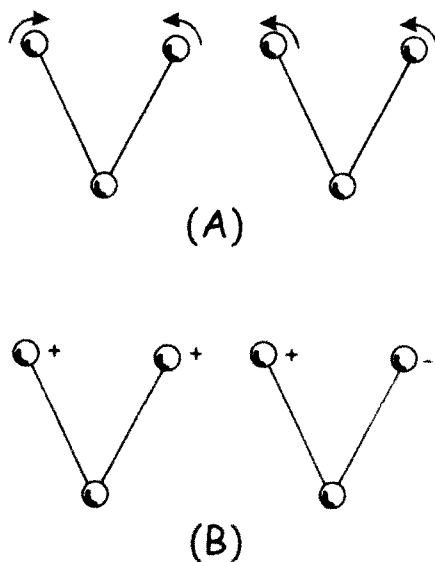


Figura 2.4-Representação da vibração de *deformação*: (A) *no plano*, e (B) *fora dele*.

Na vibração de *estiramento* os átomos permanecem no mesmo eixo da ligação e a distância entre os átomos aumenta ou diminui. Na **Figura 2.5** é representada uma vibração de *estiramento simétrica*, o estiramento está em fase, e uma vibração de *estiramento assimétrica*, o estiramento fora de fase.

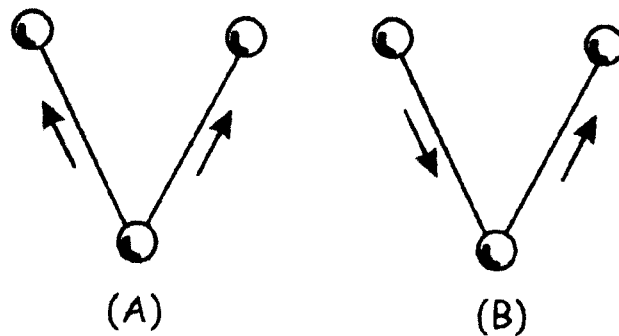


Figura 2.5-Representação das vibrações de *estiramento*: (A) *simétrico* e (B) *assimétrico*.

2.4-Espectroscopia Mössbauer

Esta apresentação dos fundamentos de *Espectroscopia Mössbauer (MB)* é baseada nos textos de Childs & Baker-Sherman (1983), Bancroft (1973), Rechenberg (1995), Silva (1977), e Wertheim (1965).

A *MB* tem origem no efeito Mössbauer. Os raios γ são fótons provenientes de transições nucleares e podem interagir com a matéria através de vários processos. O grau de importância de cada processo depende da energia dos fótons interagentes. No efeito Mössbauer os raios γ , da ordem de 10 keV, em sua maioria, são absorvidos através de quatro processos: espalhamento elástico, efeito fotoelétrico, efeito Compton e absorção ressonante. Efetivamente para o efeito Mössbauer a *absorção ressonante* é a mais importante.

A *absorção ressonante* ocorre quando a energia necessária para excitar o sistema absorvente é igual à energia fornecida pelo sistema fonte. No caso em que os sistemas fonte e absorvente são átomos livres e idênticos, os átomos absorventes podem ser eletronicamente excitados pela absorção de fótons emitidos pela

desexcitação dos átomos fontes. A energia destes fótons é dada por $h\nu$, onde h é a constante de Planck e ν é a frequência associada aos fótons.

No caso nuclear deve-se levar em conta a existência de alguns fatores, que não influenciam muito no caso atômico, como a largura natural de linha e a energia de recuo do átomo, e assim, a absorção ressonante de fótons emitidos por transições só pode ser observada sob certas condições.

A teoria de **MB** é baseada na quantização de energia onde se descreve um sólido pelo modelo de Einstein, admitindo-se que cada átomo vibre como um oscilador harmônico simples em torno de sua posição de equilíbrio.

A importância do efeito Mössbauer como técnica está na precisão com que se pode comparar as energias de raios γ absorvidos. O fator limitante dessa precisão é a largura de linha.

A *largura natural da linha*, Γ , que caracteriza a incerteza na energia, e a *vida média do nível*, τ , que caracteriza a incerteza no tempo, estão relacionadas através do princípio da incerteza conforme a **equação (2.4)**. Nesta equação h é a constante de Planck.

$$\Gamma\tau = h/2\pi \quad (2.4)$$

A *linha de absorção* ou *de emissão da transição* ou *probabilidade de excitação* ou *desexcitação*, $P(E)$, de um nível em função da energia, E , do fóton incidente ou emitido, não é dada por uma função delta centrada na energia de ressonância mas sim numa função Lorentziana, expressa na **equação (2.5)**, onde Γ é a *largura de linha a meia altura* e E_0 é o valor mais provável de energia para a transição ou energia de ressonância.

$$P(E) = \frac{(\Gamma/2)^2}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (2.5)$$

A emissão de um raio γ por um núcleo de átomo livre, segundo as leis de conservação de energia, deve ser acompanhada pela perda de energia devido ao recuo do átomo. Esta *energia de recuo*, E_R , é expressa na **equação (2.6)**, sendo E_γ a energia do raio γ emitido, M é a massa do átomo, c a velocidade da luz e E_0 é a energia de transição.

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc} \cong \frac{E_0}{2Mc} \quad (2.6)$$

A única fonte disponível para esta energia é a própria energia de excitação armazenada no átomo. Portanto, a energia E_γ não será igual a E_0 e sim $E_0 - E_R$. Já o átomo absorvedor, também adquire a energia E_R ao absorver o fóton, de tal forma que tal fóton só poderá excitar o átomo se trazer consigo a energia $E_0 + E_R$, havendo, assim, uma quantidade de energia em falta de $2E_R$.

A ressonância, então, só se torna possível devido às incertezas na energia e no tempo, tornando estas energias distribuídas ao longo de uma função Lorentziana não deltiforme centradas em E_0 , já mencionados anteriormente, e garantindo a superposição destas distribuições, isto é, devem existir valores de energia comuns aos processos de emissão e de absorção. Esta superposição é satisfeita quando a condição dada pela **equação (2.7)** for válida.

$$2E_R \leq \Gamma \quad (2.7)$$

A **Figura 2.6** mostra a representação da *linha de absorção* ou *de emissão da transição* ou *probabilidade de excitação* ou *desexcitação*, $P(E)$, as linhas de emissão

e absorção com o efeito de recuo sendo considerado para átomos livres juntamente com a condição de ressonância.

Para átomos livres, a condição de ressonância dada pela **equação (2.7)** é facilmente satisfeita para o caso atômico e impossível para o caso nuclear, pois a energia de recuo é muito menor no primeiro caso.

Sabendo que um átomo ligado em um sólido tem energia característica mínima de vibração de rede, E_{vib} , da ordem de 10^{-2} eV, e energia de ligação, E_{lig} , entre 15 a 30 eV, a comparação para um átomo ligado nestas condições com a *energia de recuo*, E_R , mostra que somente no caso em que ($E_R < E_{vib}$), os raios γ podem ser emitidos ou absorvidos sem perda de energia por recuo, tornando possível o efeito Mössbauer.

O processo acima ocorre, pois nestas condições, a *energia de recuo* não poderá ser dissipada por aquecimento da rede, pois a rede não pode absorver energia menor que E_{vib} . A emissão ou absorção de um raio γ fará com que o sólido recue como um todo, pelo fato do átomo estar fixo em seu sítio num sólido real. A *energia de recuo* E_R , conforme **equação (2.3)** inversamente proporcional à massa, será reduzida pelo mesmo fator.

Ainda se ($E_R \ll E_{vib}$), trabalhando com amplitudes de probabilidade numa visão da Mecânica Quântica, existirá uma pequena probabilidade que parte da energia envolvida em uma transição, emissão ou absorção de raios γ , seja utilizada para excitar o sólido, este considerado como constituído de átomos ligados cujos núcleos são emissores.

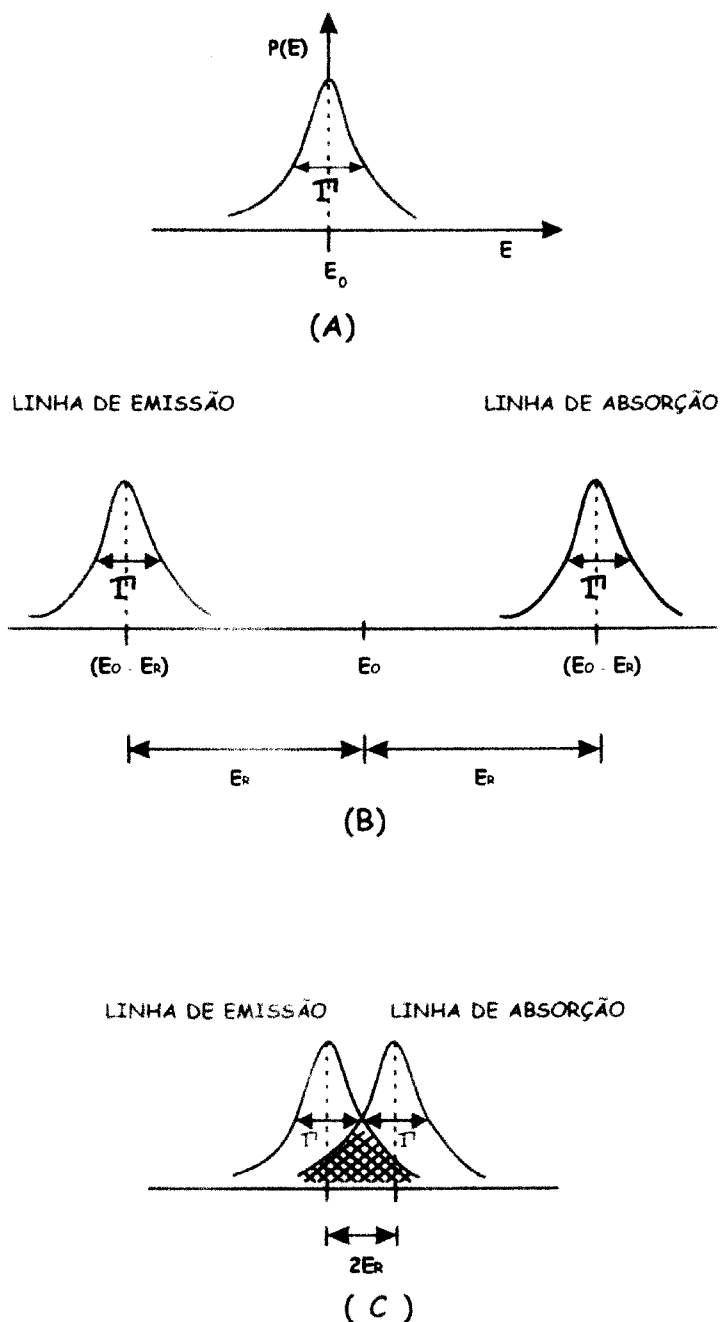


Figura 2.6-Representação: (A) $P(E)$, (B) as linhas de emissão e absorção com o efeito de recuo sendo considerado para átomos livres, (C) condição de ressonância.

O fator f dado pela equação (2.8), fornece a probabilidade de emissão sem perda de energia por recuo.

$$f = e^{-E_R/E_{vib}} \quad (2.8)$$

Quando ($f \cong 1$), tem-se $E_R \ll E_{vib}$ significando que uma fração muito grande dos raios γ é emitida sem recuo, garantindo assim o efeito Mössbauer.

Outra forma de expressar o *fator f* é dada pela **equação (2.9)**.

$$f = e^{-\left\{ \frac{E_R}{k\theta_D} \left[\frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2} \right] \right\}} \quad (2.9)$$

Na **equação (2.9)**, k é a constante de Boltzmann, θ_D é a temperatura de Debye para o sólido, e T é a temperatura absoluta do sólido, e a equação usa o modelo de Debye para um sólido para baixas temperaturas, $T \ll \theta_D$.

Ao analisar a **equação (2.9)** é possível afirmar que quanto mais baixa a temperatura maior a fração de raios γ emitidos sem perda de energia por recuo, o *fator f* será maior se maior for θ_D , o efeito Mössbauer limita-se a energias relativamente baixas, menores que 100 keV ($E_R \ll E_{vib}$), **equações (2.6) e (2.9)**, o *fator f* diminui rapidamente com o aumento de energia.

A partir da discussão do efeito Mössbauer resume-se aqui algumas condições que devem ser satisfeitas para que o efeito possa ser observado.

- i) a vida média τ do estado excitado deve estar no intervalo de 10^{-6} s a 10^{-1} s, para tempos maiores, as linhas serão muito estreitas para serem detectadas, e para tempos menores, as linhas serão muito largas e se perderão na flutuação estatística durante a detecção, princípio da incerteza expresso pela **equação (2.4)**.
- ii) o átomo ou íon em estudo deve fazer parte de uma rede cristalina, para evitar efeitos de recuo, ($E_{vib} < E_R < E_{lig}$).
- iii) a temperatura de Debye, θ_D do sólido absorvente deve ser alta, **equação (2.9)**.

- iv) as energias dos raios γ devem ser baixas entre 10 e 100 keV, para que um número apreciável de emissões γ sem recuo possa ser obtido, pois comparando as equações (2.6) e (2.9), vê-se que o fator f diminui rapidamente com o aumento de energia.
- v) o coeficiente de conversão interna deve ser o menor possível, para assegurar que uma parte apreciável de decaimentos se manifeste por emissão de raios γ .

O isótopo ^{57}Fe , resultante do decaimento do ^{57}Co por captura de um elétron, é o isótopo mais difundido, pois sua transição do primeiro estado excitado para o estado fundamental é a que melhor satisfaz as condições requeridas para a observação do efeito Mössbauer.

A **Figura 2.7** esquematiza a geometria de transmissão para uma experiência de efeito Mössbauer. A energia dos raios γ emitidos é variada pelo movimento da fonte de forma a obter diferentes graus de superposição entre as linhas de emissão e absorção. O espectro de transmissão é obtido pela contagem do número de raios γ que chegam ao detector para cada valor de velocidade da fonte. Se as linhas de emissão e absorção são Lorentzianas com largura a meia altura, Γ , o espectro de transmissão resultante será também uma Lorentziana com largura a meia altura de 2Γ .

Ainda na **Figura 2.7** são esquematizadas a variação de energia da linha de emissão de forma a varrer a linha de absorção e um espectro de transmissão Mössbauer obtido com as contribuições de absorção e transmissão de raios γ , onde a linha de base é caracterizada pela velocidade v_b , absorção total mínima e transmissão total máxima, e v_a que define o pico de absorção.

No efeito Mössbauer há ocorrência de interações hiperfinas tais como, *deslocamento isomérico nuclear*, δ , *acoplamento quadrupolar nuclear*, e *interação hiperfina magnética*. A análise da estrutura hiperfina dos níveis de energia do núcleo permite obter estes parâmetros hiperfinos que adicionados ao *fator f* , caracterizam a substância da qual este núcleo faz parte, dando informações sobre o ambiente físico e químico em que se encontra o núcleo. É importante lembrar que as energias características dessas interações são maiores que a largura de linha dos raios γ , e por isto podem ser comparadas.

O *deslocamento isomérico nuclear* é uma manifestação do tamanho finito do núcleo e de sua interação eletrostática com os elétrons que possuem uma probabilidade não nula de serem encontrados na região ocupada pelo núcleo.

O núcleo esférico, em um certo estado de energia, interage com os elétrons da camada s que possuem probabilidade não nula de serem encontrados na região ocupada por ele, deslocando o nível de energia nuclear correspondente a este estado em relação ao nível de energia para o núcleo puntiforme. Por outro lado, os elétrons da camada s são influenciados pelos demais elétrons do átomo, modificando o potencial coulombiano atrativo entre o núcleo e os elétrons, e desta forma modificando a densidade da nuvem eletrônica s . Estando o deslocamento dos níveis fortemente relacionado com o estado de valência do átomo.

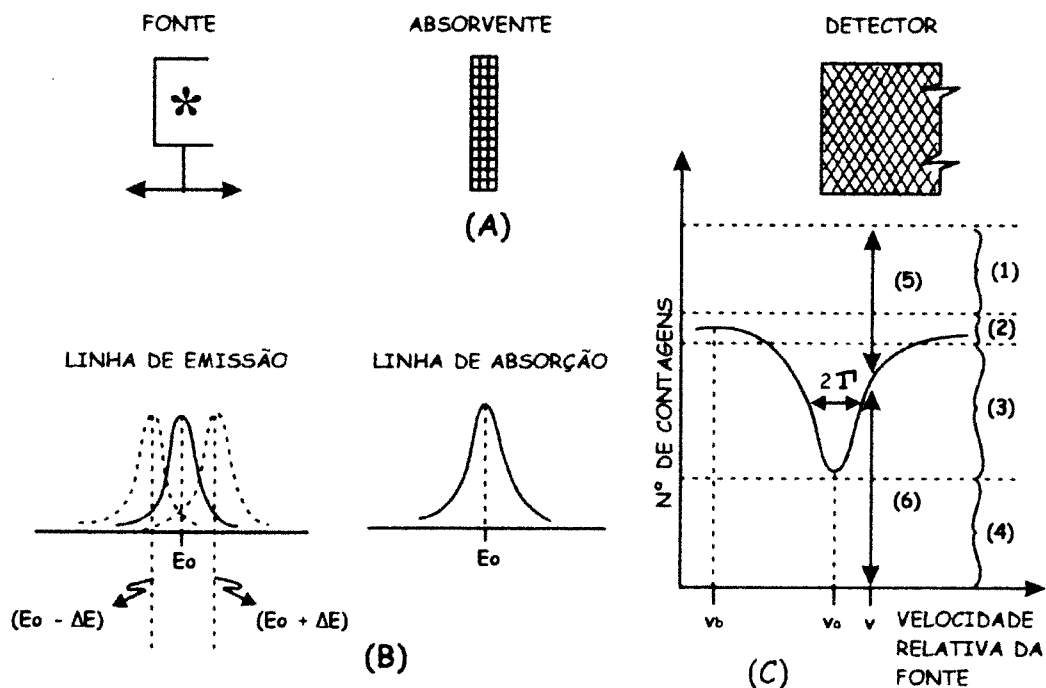


Figura 2.7-Esquematisações: (A) geometria para a espectroscopia transmissão Mössbauer; (B) variação de energia da linha de emissão de forma a varrer a linha de absorção; e (C) contribuições de absorção e transmissão no espectro de Mössbauer onde (1) absorção normal na fonte e no absorvente, (2) erro estatístico, (3) raios γ “sem recuo” que podem ser absorvidos ressonantemente no absorvente, (4) raios γ “com recuo” transmitidos, (5) absorvidos, e (6) transmitidos.

O *deslocamento isomérico nuclear*, δ , no espectro Mössbauer é um deslocamento do pico de absorção em relação ao zero da velocidade, e pode ser expresso pela **equação (2.10)**, lembrando que v_1 e v_2 são as velocidades em cada pico.

$$\delta = (v_1 + v_2)/2 \quad (2.10)$$

A esfericidade foi admitida até aqui no estudo do *deslocamento isomérico nuclear*, mas o *acoplamento quadrupolar nuclear* se manifesta no efeito Mössbauer

quando não há a esfericidade do núcleo. Este fato é caracterizado por uma quantidade denominada de *momento quadrupolar nuclear*, Q , sendo uma medida do desvio da simetria esférica da massa nuclear.

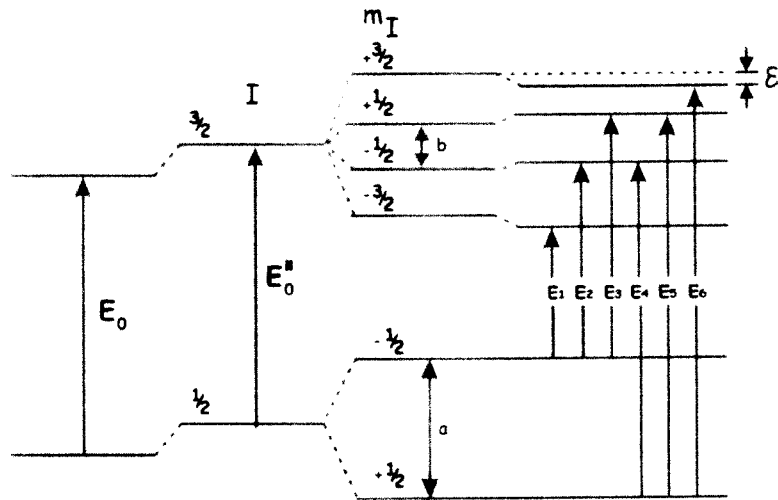
Para facilitar a interpretação do espectro é conveniente no *acoplamento quadrupolar nuclear* que a linha de emissão não seja desdobrada, tornando-se necessário que a matriz da fonte escolhida seja de núcleos emissores que ocupem sítios de rede com simetria cúbica.

O *acoplamento quadrupolar nuclear*, Δ , é dado pelo espaçamento entre dois picos de absorção, e pode ser representado pela **equação (2.11)**, novamente v_1 e v_2 são as velocidades em cada pico.

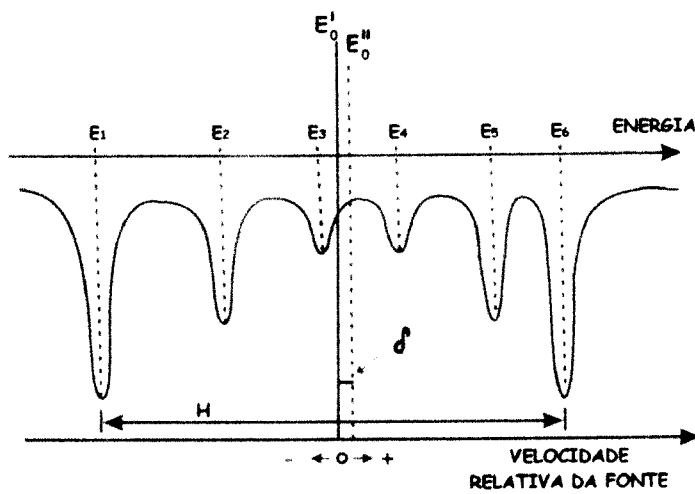
$$\Delta = v_2 - v_1 \quad (2.11)$$

A *interação hiperfina magnética* se manifesta devido ao efeito Zeeman nuclear. Pois os níveis nucleares são caracterizados pelos números quânticos de spin nuclear, I . Estes níveis, em presença de um campo magnético, H , interno e intrínseco ao núcleo, vão se desdobrar em $2I + 1$ subníveis correspondentes às distintas orientações do spin nuclear em relação ao campo magnético, ou seja, aos diferentes valores de número quântico magnético, m_I .

(Núcleo Puntiforme) (Deslocamento Isomérico) (Interação Magnética) (Acoplamento Quadrupolar)



(A)



(B)

Figura 2.8-Esquematizações: (A) dos níveis de energia, e (B) do espectro de Mössbauer considerando *deslocamento isomérico nuclear, interação hiperfina magnética e acoplamento quadrupolar nuclear.*

Na **Figura 2.8**, é esquematizada a situação onde há *deslocamento isomérico nuclear*, *acoplamento quadrupolar nuclear* e a *interação hiperfina magnética* num espectro Mössbauer.

Quando há *deslocamento isomérico nuclear*, *acoplamento quadrupolar nuclear* e a *interação hiperfina magnética* num espectro Mössbauer, os seguintes parâmetros são definidos:

O parâmetro, ε , relacionado ao *acoplamento quadrupolar nuclear*, pela **equação (2.12)**, é dado pela **equação (2.13)**.

$$\varepsilon = (\Delta/2)\cos^2 \theta \quad (2.12)$$

$$\varepsilon = (1/8)[2(v_1 + v_6) - v_2 - v_3 - v_5] \quad (2.13)$$

O deslocamento isomérico, δ , é agora expresso pela **equação (2.14)**.

$$\delta = (1/4)(v_2 + v_3 + v_4 + v_5) + \varepsilon \quad (2.14)$$

O campo magnético, H, para o núcleo, pode ser representado de duas formas dadas pelas **equações (2.15)** e **(2.16)**.

$$H = 84,327g_0 \quad (2.15)$$

$$\text{onde } g_0 = (1/2)(v_4 + v_5 - v_2 - v_3)$$

ou

$$H = 147,67g_1 \quad (2.16)$$

$$\text{onde } g_1 = (1/4)(v_6 + v_3 - v_1 - v_4)$$

Lembrando que para as **equações (2.12)** a **(2.16)** v_1, v_2, v_3, v_4, v_5 e v_6 são as velocidades em cada pico.

2.5-Difração de Raios X

Resumidamente é apresentada a seguir a técnica da *Difração de Raios X (DRX)* para o método do pó baseada nos textos de Borges (1980), Cullity (1978), Giacobazzo (1995), Hammond (1998), Klug & Alexander (1954), Moore & Reynolds (1989), Whittig (1965), Whittig & Allardice (1982).

A *DRX* é uma técnica bastante utilizada em ciência dos materiais, ciência dos solos e geologia.

É sabido que na *DRX* as ondas eletromagnéticas envolvidas no fenômeno são as de *raios X* produzidas quando há uma grande aceleração de partículas eletricamente carregadas e que geralmente são os elétrons.

Os *raios X*, ondas eletromagnéticas produzidas da forma mencionada no parágrafo anterior, ao interagirem com a matéria, tratando a mesma como constituída por cristais ideais, provocam o fenômeno de *difração de raios X*, sendo a Lei de Bragg, dada pela **equação (2.17)**, uma interpretação simples e de grande valor em cristalografia,

$$\lambda = 2d \sin \theta_B \quad (2.17)$$

sendo o comprimento de onda, λ , compreendido na extensão das ondas de *raios X* e estritamente paralelo, a distância interplanar, d , distância entre dois planos cristalográficos e o ângulo de Bragg, θ_B , relacionado ao ângulo de difração $2\theta_B$. A situação é esquematizada na **Figura 2.9**.

Alguns fatores resultam no *alargamento* e interferem na *intensidade* dos feixes difratados conferindo-lhe um perfil característico. No caso ideal a função do perfil de

difração seria uma função deltiforme, a **Figura 2.10** ilustra esta situação ideal e também a real.

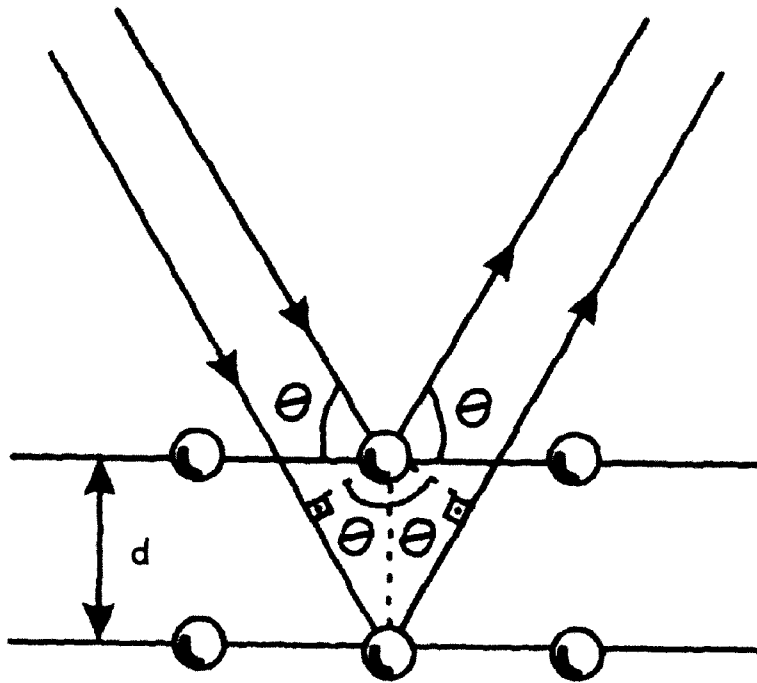


Figura 2.9-Esquemática da *DRX* e da Lei de Bragg.

Alguns destes fatores são estritamente geométricos, pois tem uma dependência com ângulo de Bragg, θ_B , e ocorrem por causa dos *raios X* não serem monocromáticos e totalmente paralelos e dos cristais serem reais, isto é, com imperfeições intrínsecas e mesmo assim a Lei de Bragg é satisfeita.

O fato dos *raios X* não serem monocromáticos provoca um *alargamento no perfil* de difração que é proporcional à $\text{tg}\theta_B$.

Como conseqüência dos *raios X* não serem estritamente paralelos, ângulos de difração, numa extensão $\Delta 2\theta$, ligeiramente diferente do ângulo de difração $2\theta_B$, exigido para a Lei de Bragg em θ_B , ainda a satisfazem e conseqüentemente provocam um certo *alargamento* do padrão de difração.

Já a equação (2.18) fornece uma representação matemática do *alargamento no perfil* de difração devido ao *tamanho médio dos cristais*, t , ao se considerar cristais reais.

$$t = \frac{0,9\lambda}{\sqrt{(B^2 - b_0^2)} \cos\theta_B} \quad (2.18)$$

Onde B é o *alargamento do perfil a meia altura*, b_0 é o *alargamento instrumental*, ambos dados em radianos, λ é o comprimento de onda e θ_B o ângulo de Bragg relacionado ao ângulo de difração $2\theta_B$.

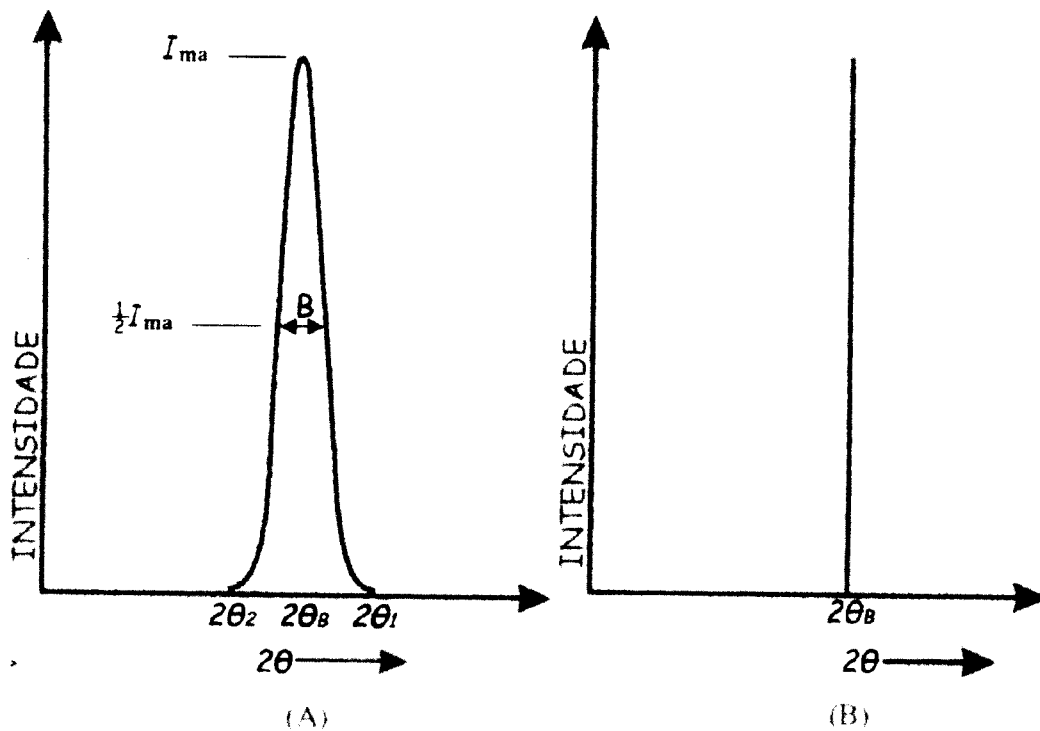


Figura 2.10-Perfil de difração: (A) caso real com *alargamento a meia altura* dado por B , e (B) caso ideal uma função deltiforme.

O *fator de Lorentz*, dado pela equação (2.19), reúne a aleatoriedade de distribuições dos planos de um grande número de partículas que podem estar

orientados de forma ligeiramente diferente da condição de difração com o número de partículas que contribuem com a difração nestas condições.

$$L = \frac{1}{4 \text{sen}^2 \theta_B \cos \theta_B} \quad (2.19)$$

Outro fator está relacionado com a interação da radiação eletromagnética com o elétron. A equação de Thomson para a intensidade do espalhamento de um feixe de raios X por um único elétron fornece o termo dado pela equação (2.20), sendo este o fator de polarização.

$$p = 1 + \cos^2 2\theta \quad (2.20)$$

Combinando os dois últimos fatores, tem-se o fator Lorentz-polarização dado pela equação (2.21).

$$Lp = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\text{sen}^2 \theta \cos \theta} \quad (2.21)$$

É possível observar, como foi dito anteriormente, que estes fatores citados acima são estritamente geométricos.

A temperatura também influencia a intensidade da difração. Pela teoria cinética de materiais no estado sólido, os átomos vibram em torno de suas posições de equilíbrio. Com o aumento da temperatura essa amplitude de vibração também aumenta, diminuindo a intensidade do feixe difratado. O fator de temperatura é dado pela equação (2.22).

$$fT = e^{-2M} \quad (2.22)$$

$$\text{onde } M = \frac{B(\text{sen}^2 \theta)}{\lambda^2}$$

O fator de espalhamento atômico é uma grandeza que mede a razão entre a amplitude da radiação de raios X emitida pelo átomo, numa dada direção, e a

amplitude da radiação que o elétron livre emitiria nas mesmas condições conforme a teoria clássica. Este *fator* é definido na **equação (2.23)**, e depende da direção do feixe difratado e do comprimento de onda da radiação utilizada, diminuindo quando a quantidade $(\text{sen}\theta/\lambda)$ aumenta.

$$f = \frac{A_{\text{átomo}}}{A_{\text{elétron}}} \quad (2.23)$$

onde $A_{\text{átomo}}$ é a amplitude da onda espalhada por um átomo, e $A_{\text{elétron}}$ é a amplitude espalhada por um elétron.

Um exemplo do comportamento do *fator de espalhamento atômico* com $(\text{sen}\theta/\lambda)$ é dado na **Figura 2.11** para o átomo de cobre.

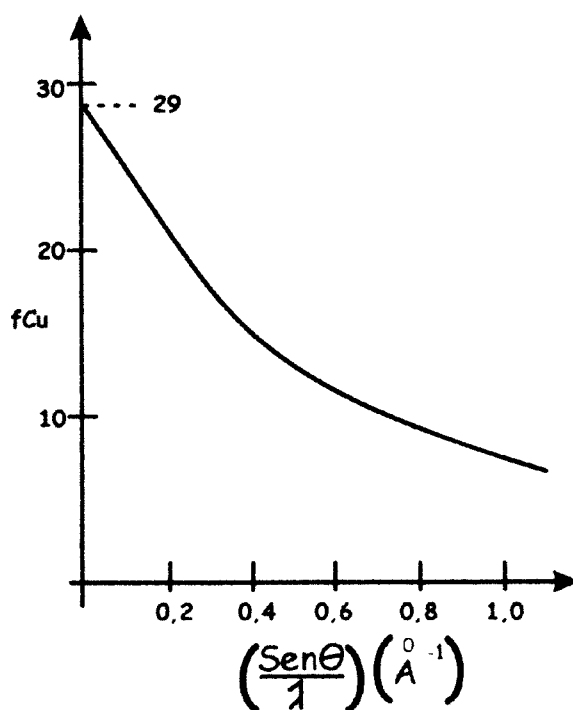


Figura 2.11-Comportamento do fator de espalhamento atômico com $(\text{sen}\theta/\lambda)$ para o átomo de cobre.

O *fator de estrutura*, definido na **equação (2.24)**, representa a onda espalhada pelo conjunto de todos os átomos de uma cela unitária.

$$F_{(hkl)} = \sum_{j=1}^n f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + i \sum_{j=1}^n f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) = A + iB \quad (2.24)$$

Na **equação (2.24)**, n é o número de átomos contidos na cela unitária, e x_j, y_j, z_j são as coordenadas fracionárias do j -ésimo átomo.

A intensidade da onda espalhada é proporcional ao *quadrado do fator de estrutura* que é expresso na **equação (2.25)**.

$$|F_{(hkl)}|^2 = \left[\sum_{j=1}^n f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right]^2 + \left[\sum_{j=1}^n f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right]^2 \quad (2.25)$$

E para finalizar, em um cristal há planos reticulares relacionados por simetria que difratam de uma mesma forma, e assim a intensidade em uma única linha de difração é reforçada por um valor denominado de *fator multiplicidade*.

2.6-Método de Rietveld

O *Método de Rietveld (MR)*, apresentado de uma forma simplificada, está baseado nos textos de Rietveld (1969), Young et al. (1977) Young (1995a) e Young et al. (1999).

É sabido que um padrão de difração obtido por varredura passo a passo, passos de $0,01^\circ$ a $0,05^\circ$, possui informações vinculadas à intensidade de cada passo. Como o

comprimento de onda é constante, os incrementos são freqüentemente passos no ângulo de espalhamento, i , que são vinculados a uma intensidade, y_i .

Conforme mencionado no item anterior, **2.5 Difração de Raios X**, são muitas as contribuições para a intensidade de *difração de raios X*, nomeada aqui por y_{iobs} , que satisfazem a Lei de Bragg em torno do ângulo de difração $2\theta_B$, em um intervalo $\Delta 2\theta_B$, arbitrariamente escolhido do padrão observado.

No **MR** nenhum esforço é feito no sentido de atribuir as intensidades observadas, y_{iobs} , a um particular pico de difração, nem resolver picos de difração sobrepostos, e por isso um modelo inicial razoavelmente bom é necessário.

Então, as intensidades calculadas, y_{icalc} , são obtidas a partir do modelo estrutural pelo somatório das difrações de Bragg vizinhas, dentro de um intervalo $\Delta 2\theta_B$, mais radiação de fundo. As intensidades calculadas, y_{icalc} , são expressas pela **equação (2.26)**.

$$y_{icalc} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(\theta_i - \theta_K) aP_K + y_{bi} \quad (2.26)$$

Na **equação (2.26)** alguns termos já foram definidos no item anterior, **2.4-Difração de Raios X**, e alguns serão definidos no decorrer deste item.

Assim,

s é o *fator de escala*,

K representa os *índices de Miller* para um dado pico de difração, relacionado com o plano de reticular que satisfaz a Lei de Bragg,

L_K contém os *fatores Lorentz-polarização e multiplicidade*, já discutidos no item anterior,

ϕ é a *função do perfil* de difração,

θ_i é o ângulo de espalhamento no passo i ,

θ_K é o ângulo de difração do plano reticular,

a é a *função de assimetria*,

P_K é a *função de orientação preferencial*,

$|F_K|^2$ é o *quadrado do fator de estrutura* do K-ésimo plano reticular, também já discutido no item anterior,

Y_{bi} é a *intensidade da radiação de fundo* para o i-ésimo passo.

Como a intensidade y_i recebe contribuições de uma ou mais reflexões é proposto empiricamente uma função de perfil para as reflexões. Várias expressões foram propostas para a *função do perfil*, ϕ , (Young, 1995a). Entretanto, para este trabalho foi escolhida a função pseudo-Voigt dada pela **equação (2.27)**.

$$\phi_{pv} = \eta L + (1 - \eta)G \quad (2.27)$$

$$\text{onde } \eta = NA + NB(2\theta)$$

Na **equação (2.27)** duas *funções do perfil*, ϕ , são utilizadas: a função Gaussiana representada por G, expressa na **equação (2.28)**, e a Lorentziana representada por L, expressa na **equação (2.29)**, e o parâmetro η , proporção da quantidade em que G e L são misturadas, sendo definida como função de 2θ , no qual os parâmetros refináveis são NA e NB.

$$G = \frac{\sqrt{C_0}}{H_K \sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{C_0(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2}\right], \quad C_0 = 4 \ln 2 \quad (2.28)$$

$$L = \frac{\sqrt{C_1}}{\pi H_K} \frac{1}{\left[1 + \frac{C_1(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2}\right]}, \quad C_1 = 4 \quad (2.29)$$

Nas **equações 2.28 e 2.29**, H_K é uma função modeladora da variação angular do parâmetro de largura H do perfil de reflexão, dado pela **equação (2.30)**.

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + CT \cot^2 \theta \quad (2.30)$$

onde U , V , W e CT são parâmetros refináveis.

Em certas amostras aparece uma tendência dos cristalitos orientarem-se segundo uma ou mais direções em decorrência dos seus respectivos hábitos, ao invés de assumirem a distribuição aleatória pressuposta pelo método do pó. Há duas funções, *de orientação preferencial*, disponíveis e a que foi utilizada é indicada na **equação (2.31)** é a função March-Dollase.

$$P_K = \left[G_1^2 \cos^2 \alpha_K + \left(\frac{1}{G_1} \right) \text{sen}^2 \alpha_K \right]^{-3/2} \quad (2.31)$$

onde G_1 é o parâmetro refinável, α_K é o ângulo entre o vetor de espalhamento de difração e a direção da orientação preferencial.

A função dada pela **equação (2.31)** só é útil se o grau de orientação preferencial não for muito grande.

A *radiação de fundo* pode ser modulada de várias maneiras. Neste trabalho, foi escolhida como função um polinômio de quinta ordem, dado pela **equação (2.32)**.

$$y_{bi} = \sum_0^5 (\text{BCK})_m \left[\left(\frac{2\theta_i}{\text{BKPOS}} \right) - 1 \right]^m \quad (2.32)$$

O termo BKPOS é a origem do polinômio, e os BCK são os termos do polinômio.

Há algumas funções que ajustam a *assimetria* do pico de difração devida a aberrações instrumentais e características físicas da amostra. Em alguns casos, neste trabalho, foi utilizada a que está indicada na **equação (2.33)**.

$$a = 1 - \frac{P[\text{sinalde}(2\theta_i - 2\theta_k)](2\theta_i - 2\theta_k)^2}{\tan \theta_k} \quad (2.33)$$

onde P é o parâmetro de assimetria que também é ajustado no procedimento de mínimos quadrados.

Os indicadores de qualidade do refinamento são dados pelos seguintes índices de discordância indicados nas **equações (2.34) a (2.39)**. Nestas equações os valores são expressos em percentual com exceção da **equação (2.39)**.

Os índices R_F e R_B expressam a qualidade do ajuste dos dados experimentais relativos às intensidades das reflexões individuais extraídas do difratograma em relação às calculadas com os parâmetros do modelo.

O índice R_{wp} que inclui a ponderação é o mais significativo, em relação ao refinamento, porque o numerador é minimizado por mínimos quadrados.

O índice R_p indica a discordância entre o perfil calculado e o perfil experimental.

R do fator de estrutura dado **pela equação (2.34)**.

$$R_F = \frac{\sum |\sqrt{I_{K^{obs}}}} - \sqrt{I_{K^{calc}}}|}{\sum \sqrt{I_{K^{obs}}}} \quad (2.34)$$

R de Bragg dado pela **equação (2.35)**.

$$R_B = \frac{\sum |I_{K^{obs}} - I_{K^{calc}}|}{\sum I_{K^{obs}}} \quad (2.35)$$

R de perfil dado pela **equação (2.36)**.

$$R_p = \frac{\sum |y_{iobs} - y_{icalc}|}{\sum y_{iobs}} \quad (2.36)$$

R de perfil ponderado dado pela **equação (2.37)**.

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_{iobs} - y_{icalc})^2}{\sum w_i (y_{iobs})^2} \right]^{1/2} \quad (2.37)$$

R esperado dado pela **equação (2.38)**.

$$R_{esp} = \left[\frac{(N - P + C)}{\sum w_i (y_{iobs})^2} \right]^{1/2} \quad (2.38)$$

Qualidade do refinamento ou “goodness of fit” dado pela **equação (2.39)**.

$$S = R_{wp} / R_{esp} \quad (2.39)$$

Nos índices acima, **equações (2.34) a (2.39)**, têm-se:

y_i intensidade do i -ésimo ponto do perfil de difração,

I_K é a intensidade integrada da K -ésima reflexão de Bragg,

o subscrito “obs” para observado (as aspas são colocados porque as intensidades não são observadas diretamente),

o subscrito calc para o calculado,

N é o número de pontos no perfil observado,

P é o número de parâmetros refinados,

C é o número de vínculos impostos no refinamento, e

w_i é definido conforme indicado na **equação (2.40)**

$$w_i = \frac{1}{y_{iobs}} \quad (2.40)$$

Quando há mais de uma fase a expressão da intensidade calculada dada pela **equação (2.26)** se torna a expressão dada pela **equação (2.41)** que fornece a intensidade calculada considerando várias fases e indicadas na fórmula por P .

$$y_{calc} = \sum_P s_P \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(\theta_i - \theta_K) aP_K + y_{bi} \quad (2.41)$$

É possível efetuar análises quantitativas pelo *MR* por meio da expressão dada pela equação (2.42) (Hill & Howard, 1987; Bish & Howard, 1988).

$$W_p = \frac{s_p (ZMV)_p}{\sum_i [s_i (ZMV)_i]} \quad (2.42)$$

onde

W_p é a fração ponderada da fase P,

s_p é o fator de escala da fase P,

Z é o número de fórmulas por cela unitária,

M é a massa da fórmula unitária,

V é o volume da cela unitária

Σ é o somatório sobre todas as i-ésimas fases presentes.

Capítulo 3

Os minerais presentes

3.1-Quartzo

Mineral de óxido de silício (SiO_2). É um composto químico de pureza quase completa, mesmo assim, seus cristais mais perfeitos têm traços de lítio (Li), sódio (Na), potássio (P), alumínio (Al), ferro (Fe), manganês (Mn) e titânio (Ti). Algumas variações nas propriedades físicas são devidas às impurezas presentes, por exemplo, a cor dá origem a diferentes variedades, podendo ser incolor, branco ou colorido, transparentes a translúcidos. São também dotados de propriedades piezelétricas e piroelétricas acentuadas, tais propriedades só ocorrem em cristais que cristalizam em grupos espaciais não centro simétricos. (Dana, 1969; Curi, 1993; Drees et al., 1989).

As frações areia e silte têm 90 a 95% de *quartzo* e devido a resistência destas frações mais grosseiras à ação do intemperismo, há um favorecimento da acumulação de *quartzo*, tornando-o a espécie mineral mais abundante na maioria dos *solos*. (Curi, 1993; Drees et al., 1989).

O *quartzo* é um mineral de estrutura *tectosilicato*. Este termo é usado em mineralogia, para designar a estrutura cristalina onde a unidade de repetição é o tetraedro de SiO_4 , cujos vértices são ocupados por átomos de oxigênio (O) e o centro ocupado por um átomo de (Si). O retículo cristalino é formado pelo compartilhamento dos átomos de oxigênio (O) por tetraedros adjacentes, isto é, cada átomo de oxigênio (O) do tetraedro é ligado a átomos de silício (Si) de tetraedros adjacentes (Dana, 1969; Drees et al., 1989).

Dados encontrados na literatura sobre o *quartzo*, utilizados neste trabalho, tais como a fórmula, composição, dados cristalográficos (os grupos espaciais são indicados conforme INTERNACIONAL Tables for X-Ray Crystallography), de

difração de raios X (DRX) e de *infra-vermelho (IV)* são apresentados na **Tabela 3.1**. A literatura consultada também é citada na **Tabela 3.1**, e sempre os dados transcritos são relativos à primeira das referências, as demais são citadas como complemento e são sugestões de consulta para o leitor.

No restante deste capítulo são apresentadas tabelas similares à **Tabela 3.1** para os demais minerais comentados. Desta forma, para a *gibbsita* é apresentada a **Tabela 3.2**, para o *anatásio* a **Tabela 3.3**, para o *rutilio* a **Tabela 3.4**, para a *ilmenita* a **Tabela 3.5**, para a *hematita* a **Tabela 3.6**, para a *goethita* a **Tabela 3.7**, para a *magnetita* a **Tabela 3.8**, para a *caulinita* a **Tabela 3.9**, para a *nacrita* a **Tabela 3.10**, e para *haloisita* a **Tabela 3.11**. E, além disso, as **Tabelas 3.6, 3.7 e 3.8** contêm dados também de *MB*. Também em todas as tabelas a legenda utilizada na seção **Bandas de Absorção Diagnóstico para IV** é dada de acordo com a **Tabela 3.1**.

Tabela 3.1-Quartzo: fórmula, composição, dados cristalográficos, de *DRX*, de *IV* e as principais referências consultadas.

Mineral	<i>fórmula</i>	α -SiO ₂
Quartzo	<i>composição</i>	Si 46,74 %; O 53,26 %
	(http://webmineral.com/data/Quartz.shtml)	
Dados	<i>sistema cristalino</i>	Trigonal
Cristalográficos	<i>Grupo espacial</i>	P 3₂ 2 1 (154)
	<i>parâmetros de rede</i>	a = b = 4,912 Å; c = 5,404 Å
	<i>volume</i>	V = 112,9 Å ³
	<i>número de moléculas</i>	Z = 3
	(Will et al., 1988; Zachariasen & Plettinger, 1965; Young et al., 1977; Young & Post, 1962)	
Picos	<i>d (Å)</i>	<i>I (%)</i>
Diagnósticos	4,257	22
para DRX	3,342	100
	1,8179	14
	(http://webmineral.com/data/Quartz.shtml ; Drees et al., 1989; Brown, 1980)	

Tabela 3.1- (continuação)

Bandas de	número de onda (cm ⁻¹)	observações:
Absorção	1200 (mfc, o)	950 a 1200 (cm ⁻¹)
Diagnóstico	1172-70 (o)	vibração de estiramento devido a ligação
para IV	1150 (o)	Si-O-Si
	1090-76 (mft, l)	
	915 (mfc)	
	<u>805-796 (md)</u>	<u>dubleto:</u>
	<u>785-775 (md)</u>	destingue dos outros minerais de sílica, região larga
	697-2 (fc, df)	destingue dos outros minerais de sílica
	668 (mfc)	
	522-03 (md, o)	destingue dos outros minerais de sílica
	479	400 a 550 (cm ⁻¹) vibração de torção devido a
	462-50	ligação O-Si-O
	<u>390-60 (md)</u>	<u>dubleto duvidoso</u>
	257	

legenda: (mfc): muito fraco; (fc): fraco; (md): médio; (ft): forte; (mft): muito forte; (var): intensidade variada; (l): largo; (ml): muito largo; (df): definido; (inf): inflexão; (fc, o): fraco ombro - nenhuma resolução apreciável; (o): ombro definido; (md, o): médio ombro; (ft, o): forte, ombro; (p): platô

(Gadsden, 1975; Dress et al., 1989; Russell, 1987; Moenke, 1974)

3.2-Gibbsita

Mineral de hidróxido de alumínio (Al(OH)₃). É também conhecida como *hidrargilita*. É o constituinte principal de muitas bauxitas, minério de alumínio, e também é componente importante da *fração argila* de muitos latossolos. Além disso, por ser um dos produtos finais da gênese do *solo*, a *gibbsita*, freqüentemente, ocorre associada com a *caulinita* em *solos* altamente intemperizados (Dana, 1969; Curi, 1993; Hsu, 1989).

Para melhor compreensão da estrutura da *gibbsita* recomenda-se Dana (1969). De uma forma sucinta, os alumínio (Al), devido a coordenação de ordem 6, ficam situados nos centros dos octaedros e os vértices são ocupados pelas oxidrilas (OH). Esse arranjo dá origem a *folhas* de *gibbsita*, isto é, um plano de (Al) entre dois planos de (OH) de empacotamento hexagonal. E ainda, devido à carga do íon alumínio (Al³⁺), apenas 2/3 dos centros dos octaedros são ocupados nas *folhas* que formam o retículo.

Os dados para a *gibbsita* são apresentados na **Tabela 3.2**.

Tabela 3.2-Gibbsita: fórmula, composição, dados cristalográficos, de *DRX*, de *IV* e as principais referências consultadas.

Mineral	<i>fórmula</i>	Al(OH) ₃
<u>Gibbsita</u>	<i>composição</i>	Al 34,59 %; H 3,88 %; O 61,53 %
	(http://webmineral.com/data/Gibbsite.shtml)	
Dados	<i>sistema cristalino</i>	Monoclínico
Cristalográficos	<i>grupo espacial</i>	P 2 ₁ /n (14)
	<i>parâmetros de rede</i>	a = 8,684 Å; b = 5,078 Å; c = 9,736 Å
		α = 90,0°; β = 94,5°; γ = 90,0°
	<i>volume</i>	V = 428,0 Å ³
	<i>número de moléculas</i>	Z = 8
	(Saalfeld & Wedde, 1974)	
Picos Diagnósticos	<i>d (Å)</i>	<i>I (%)</i>
para DRX	4,82	100
	4,34	40
	4,30	20
	(http://webmineral.com/data/Gibbsite.shtml; Hsu, 1989; Brown, 1980)	

Tabela 3.2- (continuação)

Bandas de	<i>número de onda (cm⁻¹)</i>	<i>observações:</i>
Absorção	3685	3360 a 3685 (cm ⁻¹)
Diagnóstico	3617 (ft, df)	região de estiramento (OH)
para IV	3520 (mft)	região larga
	3445-28 (mft)	
	3390-60 (ft, o)	
	1630-00 (fc)	910 a 1630 (cm ⁻¹)
	1030-18 (mft)	região de torção (OH)
	980-58 (md, o)	
	920-10 (fc, o)	
	<u>800 (ft, l)</u>	<u>dubleto</u>
	<u>749-40 (ft, l)</u>	região larga
	670-60 (ft, o)	região muito larga
	585 (md, o)	
	<u>562-40 (mft, l)</u>	<u>dubleto?</u>
	515 (mft)	
	(476)	
	455-0 (md, df)	
	<u>425-0 (fc)</u>	<u>dubleto</u>
	<u>410 (fc)</u>	região larga
	370	
	285	
	255	
	196	

legenda de acordo com a Tabela 3.1
(Gadsden, 1975; Frost et al., 1999; Hsu, 1989; Russell, 1987)

3.3-Anatásio

Mineral de bióxido de titânio (TiO₂), também conhecido como *octaedrita*. Tem sido observada na *fração argila* de alguns latossolos brasileiros. Está presente em algumas rochas ígneas e metamórficas (Curi, 1993).

A estrutura cristalina do *anatásio* é tetragonal com uma razão axial $c/a > 1$. A unidade de repetição é o octaedro distorcido de TiO_6 , cujo centro é ocupado por um átomo de (Ti) e os vértices são ocupados por átomos de oxigênio (O). O compartilhamento de quatro lados (O-O) deste octaedro com octaedros adjacentes formam o retículo. Dois destes lados, juntamente com dois outros lados diferentes destes quatro compartilhados dois a dois, formam um dos vértices principais (vértice superior) do octaedro. E da mesma forma, o outro vértice principal e oposto ao citado acima (vértice inferior) é formado pelos outros dois lados, juntamente com mais dois lados diferentes dos quatro compartilhados. E ainda, os planos que contêm estes lados dois a dois são perpendiculares entre si, ou seja, os dois lados formadores do vértice superior estão rodados de 90° em relação ao plano no qual estão contidos os dois lados formadores do vértice inferior (Milnes & Fitzpatrick, 1989).

Para o *anatásio* os dados são apresentados na **Tabela 3.3**.

Tabela 3.3-Anatásio: fórmula, composição, dados cristalográficos, de *DRX*, de *IV* e as principais referências consultadas.

Mineral	<i>fórmula</i>	TiO ₂
Anatásio	<i>composição</i>	Ti 59,94%; O 40,06%
	(http://webmineral.com/data/Anatase.shtml)	
Dados	<i>sistema cristalino</i>	tetragonal
Cristalográficos	<i>grupo espacial</i>	I 4 ₁ /a m d (141)
	<i>parâmetros de rede</i>	a = b = 3,784 Å; c = 9,514 Å
	<i>volume</i>	V = 136,3 Å ³
	<i>Número de moléculas</i>	Z = 4
(Howard et al., 1991; Horn et al., 1970; Burdett et al., 1987)		

Tabela 3.3- (continuação)

Picos	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> (%)
Diagnósticos	3,51	100
para DRX	2,379	22
	1,891	33

(<http://webmineral.com/data/Anatase.shtml>; Milnes & Fitzpatrick, 1989; Brown, 1980)

Bandas de	número de onda (cm ⁻¹)	observações:
Absorção	700 (ft, ml)	
Diagnóstico	525-460 (mft)	centrado
para IV	347 (md)	muito largo

legenda de acordo com a Tabela 3.1
(Gadsden, 1975; Milnes & Fitzpatrick 1989; Farmer, 1974b)

3.4-Rutilio

Mineral de bióxido de titânio (TiO₂). Usualmente está presente um pouco de ferro em quantidade de até 10%.

A estrutura cristalina do *rutilio* também é tetragonal, mas difere do *antásio* com uma razão axial *c/a* < 1. A unidade de repetição também é o octaedro distorcido de TiO₆. A formação do retículo cristalino é feita pelo compartilhamento de dois lados (O-O) opostos e pertencentes à seção do quadrado do octaedro com os octaedros adjacentes (Milnes & Fitzpatrick, 1989).

A Tabela 3.4 apresenta dados para o *rutilio*.

Tabela 3.4-Rutilio: fórmula, composição, dados cristalográficos, de DRX, de IV e as principais referências consultadas.

Mineral	fórmula	TiO ₂
<u>Rutilio</u>	composição	Ti 59,94 %; O 40,06 %

(<http://webmineral.com/data/Rutile.shtml>)

Tabela 3.4- (continuação)

Dados	sistema cristalino	tetragonal
Cristalográficos	<i>grupo espacial</i>	P 4₂/m n m (136)
	<i>parâmetros de rede</i>	a = b = 4,592 Å; c = 2,959 Å
	<i>volume</i>	V = 62,4 Å ³
	<i>número de moléculas</i>	Z = 2
(Sabine et al. 1982; Abrahams & Bernstein, 1971; Restori et al., 1987; Howard et al, 1991)		
Picos	<i>d (Å)</i>	<i>I (%)</i>
Diagnósticos	3,245	100
para DRX	2,489	41
	1,687	50
(http://webmineral.com/data/Rutile.shtml; Milnes & Fitzpatrick, 1989; Brown, 1980)		
Bandas de	<i>número de onda (cm⁻¹)</i>	<i>observações:</i>
Absorção	695 (ft, l)	centro em 625-608 (ft, l)
Diagnóstico	525 (ft, ml)	
para IV	423-15 (ft)	
	390 (o)	
	320 (o)	
legenda de acordo com a Tabela 3.1		
(Gadsden, 1975; Milnes & Fitzpatrick, 1989; Farmer, 1974b)		

3.5-Ilmenita

Mineral de óxido de ferro e titânio ou titanato ferroso (**FeTiO₃**). A relação entre titânio e ferro varia muito devido à introdução do óxido férrico. Podem ocorrer também soluções sólidas de *hematita-ilmenita* devido aos excessos de óxido férrico, ou seja, inclusões minúsculas de *hematita*. O ferro ferroso pode ser substituído por magnésio (**Mg**) e manganês (**Mn**) (Dana, 1969).

A *ilmenita* tem uma estrutura cristalina trigonal (ou romboédrica). Nesta estrutura cristalina os octaedros resultantes são distorcidos e tem em seu centro um cátion de coordenação de ordem seis, e seis átomos de (**O**) em seus vértices. O

retículo cristalino é formado pelo compartilhamento de faces comuns ao longo da direção [0001] e pelo compartilhamento dos lados em outras direções. Os planos de metais alternam com planos de (O) ao longo da direção [0001]. As unidades (Fe-O₃-Ti) são arranjadas em faces (0001) tais que os planos de (O) alternam com planos de metais, e estes se alternam entre planos de (Ti⁴⁺) e (Fe²⁺) (Milnes & Fitzpatrick, 1989).

Na Tabela 3.5 são encontrados dados para a *ilmenita*.

Tabela 3.5-*Ilmenita*: fórmula, composição, dados cristalográficos, de DRX, de IV e as principais referências consultadas.

Mineral	fórmula	FeTiO ₃
<i>Ilmenita</i>	composição	Ti 31,56 %; Fe 36,81 %; O 31,63 %
	(http://webmineral.com/data/Ilmenite.shtml)	
Dados	sistema cristalino	Trigonal
Cristalográficos	grupo espacial	R $\bar{3}$ (148)
	parâmetros de rede	a = b = 5,089 Å; c = 14,092 Å
	volume	V = 316,0 Å ³
	número de moléculas	Z = 6
	(Morison et al., 1978; Wechsler & Prewitt, 1984)	
Picos	d (Å)	I (%)
Diagnósticos	2,754	100
para DRX	2,544	70
	1,7261	55
	(http://webmineral.com/data/Ilmenite.shtml ; Milnes & Fitzpatrick, 1989; Brown, 1980)	
Bandas de	número de onda (cm ⁻¹)	observações:
Absorção	1000 (fc, l)	
Diagnóstico	700-690 (l, o)	
para IV	545-32 (mft, l)	
	461-44 (ft, l, o)	
	325-295 (ft, ?)	
	legenda de acordo com a Tabela 3.1	
	(Gadsden, 1975; Milnes & Fitzpatrick, 1989; Farmer, 1974b)	

3.6-Hematita

Mineral de óxido férrico ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Em alguns casos pode conter titânio. É um dos mais importantes minérios de ferro. A *hematita* é responsável pela coloração vermelha dos *solos* devido ao seu alto poder pigmentante (Dana, 1969; Curi, 1993).

O retículo cristalino da *hematita* é formado por um empacotamento hexagonal compacto de (O) empilhados perpendicularmente ao eixo cristalográfico z. Este empacotamento dá origem aos octaedros, onde dois terços dos centros são ocupados por (Fe^{3+}) e um terço é ocupado por vacâncias. Nesta estrutura, devido a suaves distorções nos octaedros vizinhos ocupados por (Fe^{3+}), ocorre um compartilhamento de uma das faces destes octaedros que dão origem a um deslocamento regular dos (Fe^{3+}). Tais deslocamentos produzem uma camada ondulada de (Fe^{3+}) entre as camadas de (O). A *hematita* possui uma estrutura cristalina similar a *ilmenita*, mas de simetria mais alta, pois só há íons ferro (Fe^{3+}) (Schwertmann et al., 1989).

Os dados sobre a *hematita* são apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6-Hematita: fórmula, composição, dados cristalográficos, de DRX, de IV, de MB e as principais referências consultadas.

Mineral	fórmula	Fe_2O_3
<i>Hematita</i>	composição	Fe 69,94 %; O 30,06 %
	(http://webmineral.com/data/Hematite.shtml)	
Dados	sistema cristalino	Trigonal
Cristalográficos	grupo espacial	$\bar{R}3c$ (167)
	parâmetros de rede	a = b = 5,029 Å; c = 13,736 Å
	volume	V = 300,8 Å ³
	número de fórmulas	Z = 6
	(Tsirel'son, 1988; Gualtieri & Venturelli, 1999; Blake et al., 1966; Pauling & Hendricks, 1925)	

Tabela 3.6- (continuação)

Picos	d (Å)	I (%)
Diagnósticos	2,69	100
para DRX	1,69	60
	2,51	50

(<http://webmineral.com/data/Hematite.shtml>; Schwertmann et al., 1989; Brown, 1980)

Bandas de	número de onda (cm^{-1})	observações:
Absorção	1175 (o)	região larga
Diagnóstico	1160 (o)	
para IV	1150 (f, l)	
	560-50 (mft, l)	
	532 (o)	
	474-67 (ft, l)	
	370 (o)	
	350 (inf)	
	310 (ft, l)	

legenda de acordo com a Tabela 3.1
(Gadsden, 1975; Schwertmann et al. 1989; Russell, 1987; Rendon & Serna, 1981; Farmer, 1974b)

Dados para	sexteto	temperatura ambiente (293 K)
Mössbauer	deslocamento isomérico	$\delta = 0,37$ mm/s
	desdobramento quadrupolar	$\epsilon = -0,11$ mm/s
	campo hiperfino	$H = 490$ Kg

(Childs & Baker-Sherman, 1984; Fysh & Clark, 1982a; Nininger & Schroerer 1978; Kündig et al., 1966)

3.7-Goethita

Mineral de óxido de ferro e hidrogênio ou oxihidróxido de ferro (α -FeOOH). O manganês (Mn) está em muitos casos presente em quantidades acima de 5%. É responsável pela coloração amarela dos solos (Dana, 1969; Curi, 1993).

O retículo cristalino da goethita é formado por uma cadeia dupla de octaedros, cujo centro são ocupados por átomos de (Fe) e os vértices por (O) ou (OH)

estendendo-se ao longo do eixo cristalográfico z. A ligação destas cadeias duplas de octaedros às cadeias duplas de octaedros vizinhas ocorre por meio de ligações (Fe-O-Fe) e (H) (Schwertmann et al., 1989).

Na Tabela 3.7 são apresentados dados para a goethita.

Tabela 3.7-Goethita: fórmula, composição, dados cristalográficos, de DRX, de IV, de MB e as principais referências consultadas.

Mineral	fórmula	FeO(OH)
Goethita	composição	Fe 62,85 %; H 1,13 %; O 36,01 %
	(http://webmineral.com/data/Goethite.shtml)	
Dados	sistema cristalino	ortorrômbico
Cristalográficos	grupo espacial	P b n m (62)
	parâmetros de rede	a = 4,605 Å; b = 9,690 Å; c = 3,023 Å
	Volume	V = 138,6 Å ³
	número de moléculas	Z = 4
	(Hazemann et al., 1991; Gualtieri & Venturelli, 1999)	
Picos	d (Å)	I (%)
Diagnósticos para DRX	4,18	100
	2,69	30
	2,45	25
	(http://webmineral.com/data/Goethite.shtml ; Schwertmann et al., 1989; Brown, 1980)	
Bandas de Absorção	número de onda (cm ⁻¹)	observações:
Diagnóstico para IV	3095-2985 (md, ml)	região larga
	1660	
	1105 (md, l)	
	1040 (l, o)	
	912-882 (ft)	dubleto duvidoso
	812-793 (ft)	dubleto duvidoso
	672 (md, o)	região muito larga
	599-578 (ft, l)	
	470-450 (ft)	
	410(o)	

Tabela 3.7- (continuação)

legenda de acordo com a Tabela 3.1		
(Gadsden, 1975; Schwertmann et al. 1989; Russell, 1987)		
Dados para	<i>dubleto</i>	temperatura ambiente (293 K)
Mössbauer	<i>deslocamento isomérico</i>	$\delta = 0,37 \text{ mm/s}$
	<i>desdobramento quadrupolar</i>	$\Delta = 0,68 \text{ mm/s}$
(Childs & Baker-Sherman, 1984; Fysh & Clark, 1982b; Norrish & Taylor, 1961)		

3.8-Magnetita

Mineral de óxido de ferro de valência dupla (Fe_3O_4), ou melhor, ($\text{Fe}_2^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{O}_4$), contudo a formulação pura contendo apenas os cátions (Fe^{2+}) e (Fe^{3+}) é rara na natureza. O que freqüentemente ocorre é a presença de impurezas na *magnetita*. Estas impurezas são íons bivalentes do cobalto (Co^{+2}), níquel (Ni^{+2}), zinco (Zn^{+2}), cobre (Cu^{+2}), manganês (Mn^{+2}), íons trivalentes do alumínio (Al^{+3}), vanádio (V^{+3}) e cromo (Cr^{+3}) e íons tetravalentes do (Ti^{+4}), os quais substituem parte dos (Fe^{2+}) e (Fe^{3+}) presentes na estrutura (Curi, 1993).

A *magnetita* tem a estrutura de um espinélio inverso. O retículo é formado por 16 sítios octaédricos e 8 sítios tetraédricos. No caso da estrutura do espinélio invertido, o sítio tetraédrico é ocupado por metade dos cátions trivalentes (Fe^{3+}) e o sítio octaédrico é ocupado, aleatoriamente, pela outra metade dos cátions trivalentes (Fe^{3+}) mais os cátions bivalentes (Fe^{2+}). Essa estrutura pode ser representada por $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{3+},\text{Fe}^{2+}]\text{O}_4$, onde os parênteses representam sítios tetraédricos e os colchetes sítios octaédricos (Coey et. al., 1971). Para melhor entendimento da estrutura do espinélio sugere-se consultar Gorter (1954).

Dados sobre a *magnetita* são apresentados na Tabela 3.8.

Tabela 3.8-Magnetita: fórmula, composição, dados cristalográficos, de DRX, de IV, de MB e as principais referências consultadas.

Mineral	Fórmula	Fe ₃ O ₄
Magnetita	Composição	Fe 72,36%; O 27,64%
	(http://webmineral.com/data/Magnetite.shtml)	
Dados	sistema cristalino	cúbico
Cristalográficos	grupo espacial	Fd $\bar{3}m$ (227)
	parâmetros de rede	a = b = c = 8,394 Å
	Volume	V = 591,5 Å ³
	número de moléculas	Z = 8
	(Fleet, 1981)	
Picos	d (Å)	I (%)
Diagnósticos para DRX	2,53	100
	1,483	85
	1,614	85
	(http://webmineral.com/data/Magnetite.shtml ; Schwertmann et al., 1989; Brown, 1980)	
Bandas de Absorção	número de onda (cm ⁻¹)	observações:
Diagnóstico para IV	575-0 (ft, l)	
	410-380 (ft, ml)	preferencialmente para frequências mais baixas
	legenda de acordo com a Tabela 3.1	
	(Gadsden, 1975; Schwertmann et al. 1989)	
Dados para Mössbauer	2 sextetos	temperatura ambiente (293 K)
	deslocamento isomérico	δ = 0,27 mm/s
Alto	desdobramento quadrupolar	ε = -0,05mm/s
	campo hiperfino	H = 491 kG
	(Childs & Baker-Sherman, 1984; Coey et al., 1971)	

3.9-Caulinita

Mineral de silicato de alumínio hidratado, $(Al_4Si_4O_{10}(OH)_8)$. Um dos principais minerais de certas *argilas*. De uma maneira geral, ela representa um grupo de argilominerais de *camada 1:1* com estrutura de *filossilicato dioctaedrais*.

A estrutura dos *filossilicatos dioctaedrais camada 1:1* é um retículo formado pelo empilhamento regular de uma *folha de tetraedros* e de uma *folha de octaedros dioctaedrica*, a tal empilhamento dá origem ao que é denominado de *camada 1:1*. Na *folha de tetraedros* o centro de cada *tetraedro* é ocupado preferencialmente por silício (Si) e os vértices são constituídos de oxigênios (O) ou oxidrilas (OH). Na *folha de octaedros dioctaedrica* dois terços dos centros dos octaedros são ocupados e um terço são vacâncias, por isso o nome *folhas dioctaedricas*. No caso das *caulinitas* os centros dos octaedros são ocupados preferencialmente por alumínio (Al) e novamente os vértices são (O) ou (OH). Fazem parte deste grupo os argilominerais *dioctaedrais: caulinita, haloisita, nacrita e diquita*. A descrição geral e sumária da estrutura dos argilominerais do *tipo 1:1* foi baseada na literatura dada por Dana (1969), Bailey (1980), Dixon, (1989), Moore & Reynolds (1989), e Curi (1993).

Dados encontrados na literatura sobre a *caulinita* tais como a fórmula, e a composição utilizadas no trabalho são apresentadas na **Tabela 3.9**.

Tabela 3.9-Caulinita: fórmula, composição, dados cristalográficos, de *DRX*, de *IV* e as principais referências consultadas.

Mineral	fórmula	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Caulinita	composição	Al 20,90%; Si 21,76%; H 1,56%; O 55,78%
(http://webmineral.com/data/Kaolinite.shtml)		

Tabela 3.9- (continuação)

Dados	<i>sistema cristalino</i>	triclínico
Cristalográficos	<i>grupo espacial</i>	C 1 (1)
	<i>parâmetros de rede</i>	a = 5,155 Å; b = 8,945 Å; c = 7,405 Å α = 91,7 °; β = 104,9 °; γ = 89,8 °
	<i>volume</i>	V = 329,9 Å ³
	<i>número de moléculas</i>	Z = 2
	(Bish et al., 1989)	
Picos	<i>d (Å)</i>	<i>I (%)</i>
Diagnósticos	7,17	100
para DRX	3,58	80
	1,49	90
	(http://webmineral.com/data/Kaolinite.shtml; Dixon, 1989; Brown & Brindley, 1980)	
Bandas	<i>número de onda (cm⁻¹)</i>	<i>observações:</i>
Absorção	3696 (ft, df)	
Diagnóstico	3670-56 (md, o)	
para IV	3645 (fc)	
	3630-24 (ft, df)	
	1117-05 (ft, df)	
	<u>1035-30 (ft)</u>	dubleto
	<u>1019-05 (ft)</u>	região larga
	940-35 (md, o)	
	918-09 (ft)	
	800-784 (fc)	
	760-48 (fc)	
	700-686 (md)	
	605 (fc, o)	
	542-35 (ft)	
	475-68 (ft)	
	435-28 (md, o)	
	347 (fc)	
	277 (fc)	
	202 (fc, o)	
	190 (fc)	
	legenda de acordo com a Tabela 3.1	
	(Gadsden, 1975; Dixon, 1989; Farmer, 1974c)	

3.10-Nacrita

Mineral de silicato de alumínio hidratado, $(Al_4Si_4O_{10}(OH)_8)$, com formulação idêntica à *caulinita*. Faz parte do grupo de argilominerais do *tipo 1:1* com estrutura de *filossilicatos dioctaedrais* que já foi descrita no item **4.9-Caulinita** (Dana, 1969; Bailey, 1980; Moore & Reynolds, 1989; Dixon, 1989; Curi, 1993).

A diferença da estrutura cristalina da *nacrita* e da *caulinita* está na forma do empilhamento das *camadas 1:1* subseqüentes. Na *nacrita* cada *camada 1:1* é deslocada de $(1/3)a$, isto é, $1/3$ de 8,9 Å, e ainda rodada de 180° em relação a anterior (Bailey, 1963; Blount et. al., 1969).

Dados sobre a *nacrita* são apresentados na **Tabela 3.10**.

Tabela 3.10-Nacrita: fórmula, composição, dados cristalográficos, de *DRX*, de *IV* e as principais referências consultadas.

Mineral	fórmula	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
<i>Nacrita</i>	composição	Al 20,90 %; Si 21,76 %; H 1,56 %; O 55,78 %
	(http://webmineral.com/data/Nacrite.shtml)	
Dados	sistema cristalino	monoclínico
Cristalográficos	grupo espacial	C c (9)
	parâmetros de rede	a = 8,909 Å; b = 5,146 Å; c = 15,697 Å
		$\beta = 113,7^\circ$
	volume	V = 658,9 Å ³
	número de moléculas	Z = 4
	(Blount et. al., 1969; Zheng & Bailey, 1994)	
Picos	d (Å)	I (%)
Diagnósticos	7,187	100
para DRX	4,383	39
	3,593	53
	(http://webmineral.com/data/Nacrite.shtml ; Dixon, 1989; Brown & Brindley, 1980)	

Tabela 3.10- (continuação)

Bandas	<i>número de onda (cm⁻¹)</i>	<i>observações:</i>
Absorção	3710-3696 (df, o)	
Diagnóstico	3658-54 (ft, df)	
para IV	3627	
	3450	
	1120 (df, o)	
	1038-34 (mft)	
	1002 (mft)	
	956 (mfc,o)	
	936-32 (md, o)	
	914 (ft)	
	794 (md)	
	754 (md,o)	
	700-697 (md, l, o)	
	605-03 (o)	
	540-30 (mft, l)	
	472 -70 (mft)	
	430-25 (md)	
	415 (o)	
legenda de acordo com a Tabela 3.1		
(Gadsden, 1975; Dixon, 1989; Farmer, 1974c)		

3.11-Haloisita

Mineral de silicato de alumínio hidratado, (Al₄Si₄O₁₀(OH)₈). Também faz parte do grupo de argilominerais do *tipo 1:1* com estrutura de *filossilicato dioctaedrais* A estrutura já foi descrita no item **4.9-Caulinita**. Existem dois tipos de *haloisita*: a forma de menor hidratação *haloisita-2H₂O* ou *meta-haloisita*, (Al₄Si₄O₁₀OH₈), idêntica à *caulinita*, e forma mais hidratada a *haloisita-4H₂O* ou *endelita*, (Al₄Si₄O₁₀OH₈4H₂O), apresentando uma camada da monomolecular de água

separando as camadas estruturais, e pode apresentar morfologia tubular (Dana, 1969; Bailey, 1980; Dixon, 1989; Moore & Reynolds, 1989; Curi, 1993).

A estrutura cristalina da *haloisita* 7Å tem a mesma forma de empilhamento das camadas 1:1 da *caulinita*. O empilhamento é mais ou menos regular na direção do eixo *c*, mas são deslocados de forma aleatória na direção paralela ao plano *ab*, e por isso, dão um alto grau de desordem a sua estrutura cristalina (Brindley et al., 1963; Mitra & Bhattacharjee, 1975).

Dados encontrados na literatura sobre a *haloisita* são apresentados na **Tabela 3.11**.

Tabela 3.11-Haloisita: fórmula, composição, dados cristalográficos, de **DRX**, de **IV** e as principais referências consultadas.

Mineral	<i>fórmula</i>	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
<u>Haloisita</u>	<i>composição</i>	Al 20,90%; Si 21,76%; H 1,56%; O 55,78%
	(http://webmineral.com/data/Halloysite.shtml)	
Dados	<i>sistema cristalino</i>	monoclínico
Cristalográficos	<i>grupo espacial</i>	C m (8)
	<i>parâmetros de rede</i>	a = 5,150 Å; b = 8,900 Å; c = 7,570 Å
		$\beta = 100,0^\circ$
	<i>volume</i>	V = 341,7 Å ³
	<i>número de moléculas</i>	Z = 2
	(Mehmel, 1935)	
Picos	<i>d (?)</i>	<i>I (%)</i>
Diagnósticos para DRX	7,3	65
	4,42	100
	3,62	60
	(http://webmineral.com/data/Halloysite.shtml; Dixon, 1989; Brown & Brindley, 1980)	

Tabela 3.11- (continuação)

Bandas de	número de onda (cm⁻¹)	observações:
Absorção	3702-3696 (df, o)	região larga
Diagnóstico	3629-24 (ft, df)	
para IV	3414(ft, ml)	
	3250	duvidoso
	1650-40 (f)	
	1112-1093 (o)	região larga
	1040-35 (mft)	
	1020-05 (o)	
	918-10 (ft, o)	
	830 (l, o)	
	797-90 (md, o)	região larga
	758-50 (md, o)	
	723 (o)	
	695-90 (md, l, o)	
	660 (md, l)	
	545 -50 (ft, ml)	
	474-50 (ft)	
	436 (md)	

legenda de acordo com a **Tabela 3.1**
(Gadsden, 1975; Dixon, 1989; Farmer, 1974c)

Capítulo 4

Preparação das amostras dos solos em estudo

4.1-Os solos e seus respectivos horizontes em estudo

Como já foi dito anteriormente, neste trabalho foram estudados três *solos*. O primeiro dos *solos* é proveniente da região de Piracicaba-SP, uma *Terra Roxa Estruturada Eutrófica*. E os dois últimos procedentes da região de Ponta Grossa-PR, um *Cambissolo* e um *Latossolo Vermelho-Escuro*.

Os *solos* foram coletados em vários *horizontes*. Estes *horizontes* e as respectivas profundidades estão indicadas para a *Terra Roxa Estruturada Eutrófica*, na **Tabela 4.1**, para o *Cambissolo* na **Tabela 4.2**, para *Latossolo Vermelho-Escuro*, na **Tabela 4.3**. O significado da nomenclatura utilizada para cada *horizonte* nas tabelas acima e nas demais deste capítulo é encontrado em Oliveira et al. (1992).

Tabela 4.1-Horizontes e respectivas profundidades para o solo: Terra Roxa Estruturada Eutrófica, região de Piracicaba-SP.

<i>Horizonte</i>	profundidade (cm)
Ap	0 - 20
Bt ₁	20 - 76
Bt ₂	76 - 113
Bw ₁	113 - 130
Bw ₂	130 - 165
<i>solo</i>	<i>Terra Roxa Estruturada Eutrófica</i>

Tabela 4.2-Horizontes e respectivas profundidades para o solo: Cambissolo, da região de Ponta Grossa-PR.

<i>horizonte</i>	profundidade (cm)
A	0 - 24
AB	24 - 39
B ₂	96 - 126
<i>solo</i>	<i>Cambissolo</i>

Tabela 4.3-Horizontes e respectivas profundidades para o solo: *Latossolo Vermelho-Escuro*, da região de Ponta Grossa - PR

<i>horizonte</i>	<i>profundidade (cm)</i>
A	0 - 13
AB	13 - 29
B ₃	89 - 116
<i>solo</i>	<i>Latossolo Vermelho-Escuro</i>

Para o solo: *Terra Roxa Estruturada Eutrófica*, foram coletadas amostras dos horizontes A e horizonte B, observar que no caso deste segundo foi considerado suas subdivisões, totalizando um número de cinco horizontes considerados na seqüência de profundidades sem intercalações, Tabela 4.1, de tal modo a estudar um perfil de solo na seqüência e sem intercalações.

Já os outros dois solos: *Cambissolo*, Tabela 4.2, e *Latossolo Vermelho-Escuro*, Tabela 4.3, foram coletados três horizontes, não na seqüência de profundidade, mas intercalados, sendo dois mais superficiais e um mais profundo, com a intenção de analisar horizontes superficiais e mais profundos.

E por último, também relacionar os três horizontes superficiais de cada solo. Como será visto posteriormente, devido à quantidade de amostras obtidas e análises realizadas, apenas esta comparação será apresentada no corpo desta tese.

4.2-*Procedimento para o fracionamento físico*

O fracionamento físico foi realizado em dois laboratórios: a parte preliminar, como a preparação de soluções e a suspensão foram efetuadas no Laboratório de Preparação de Amostras e o fracionamento físico, propriamente, no Laboratório de Solo, ambos nas dependências da Embrapa Instrumentação Agropecuária.

De uma forma geral, o procedimento adotado para o fracionamento físico dos três solos em estudo em várias frações granulométricas, isto é, amostra separadas em intervalos de tamanhos de partículas: fração argila ($\leq 2 \mu\text{m}$), fração silte ou limo ($2 \mu\text{m} - 20 \mu\text{m}$), fração areia fina ($20 \mu\text{m} - 53 \mu\text{m}$), e fração areia grossa ($53 \mu\text{m} - 1\text{mm}$), foi baseado em EMBRAPA (1997) e Vettori (1969), mas é descrito a seguir pois foram feitas modificações. Observar que a fração areia fina ($20 \mu\text{m} - 53 \mu\text{m}$) e fração areia grossa ($53 \mu\text{m} - 1\text{mm}$) foram separadas em intervalos de tamanhos de partículas um pouco diferente do que é definido na escala de frações do solo internacional, fração areia fina ($20 \mu\text{m} - 200 \mu\text{m}$) e fração areia grossa ($200 \mu\text{m} - 2 \text{mm}$) (Curi, 1993), por questões operacionais, pois se dispunha apenas de peneiras de aberturas de 1mm e 53 μm .

Antes de dar início à descrição do fracionamento físico, esclarece-se aqui que não houve uma grande preocupação com a matéria orgânica contida no material.

Agora, passa-se a descrever o procedimento para o fracionamento físico propriamente.

A - Processo de peneiração

Cada horizonte dos solos em estudo foi, em primeiro lugar, fracionado em partículas $\leq 1 \text{ mm}$. Esse processo, bastante simples, foi realizado com o auxílio de uma peneira de abertura de 1 mm. Efetuou-se este processo com a intenção de retirar partículas, tais como pedaços de raízes, folhas e pequenos pedaços de galhos. Em alguns casos, antes de se processar a peneiração, foi necessário triturar o material, pois, algumas amostras dos horizontes dos solos em estudo apresentavam-se em forma de torrões.

B - Secagem do solo a 105 °C por 24 horas

Após a peneiração, as amostras de todos os *horizontes* de cada *solo* foram levadas a estufa a 105 °C por 24 horas, objetivando-se assim obter amostras de *solo* livres de umidade, para serem pesadas. Pois, para cada amostra de *solo*, foram necessários 20g de *solo* seco para preparar as suspensões.

C - Preparação do solo para o tratamento por ultra-som

Antes de levar as amostras de *solo* ao aparelho de ultra-som, para produzir maior desagregação das partículas, preparou-se uma suspensão de água, hidróxido de sódio (NaOH) e o respectivo *solo*. Utilizou-se para essa suspensão, 200 mL de água destilada, 10 mL de hidróxido de sódio 1 molL⁻¹ e 20 g de *solo*. A suspensão foi deixada em descanso por uma noite.

D – Ultra-som

No dia seguinte todas as amostras preparadas foram submetidas ao ultra-som. Os valores operacionais utilizados foram: 2 intervalos de tempo de 3 minutos intercalados por um intervalo de 1 minuto, totalizando 7 minutos, isto foi feito por precaução para evitar um aquecimento do aparelho a uma potência de 280 W.

E - Peneiração das partículas maiores que 53 µm e menores que 1 mm (fração areia grossa)

Após processar as suspensões água, hidróxido de sódio (NaOH) e o respectivo *solo* com o ultra som, iniciou-se a peneiração da suspensão para cada amostra. Num recipiente adequado foi disposta uma peneira de abertura de 53 µm. Sobre a peneira

uma das suspensões foi despejada e em seguida lavada até o que a água passada na peneira não se apresentasse mais turva. A *fração* obtida na peneira, das partículas maiores que 53 μm e menores que 1 mm, foi colocada em um recipiente e seca a temperatura ambiente. A suspensão passada na peneira foi armazenada de forma adequada para possibilitar a separação das *frações* granulométricas menores 53 μm , que será descrito nas duas etapas seguintes.

F - Separação das partículas menores que 53 μm

Para as três separações granulométricas menores foi utilizado um equipamento que nada mais é que uma mesa onde são dispostos 20 canos de PVC que servem de recipiente para as suspensões de *solo*. Cada tubo de PVC é fechado em uma das extremidades e possui capacidade de aproximadamente 2 L, mas há uma marca de 1 L para referência no trabalho de separação das partículas.

O processo de separação das três *frações* granulométricas menores foi realizado agitando a suspensão contida no tubo de PVC do equipamento para o fracionamento, por aproximadamente 2 minutos, e em seguida, tomou-se nota da temperatura inicial. Com esta temperatura inicial estimou-se o tempo de espera para a sedimentação das partículas levando-se em consideração a viscosidade da suspensão e a densidade do *solo*. Um pouco antes do término do tempo estimado, aproximadamente 10 minutos, tomou-se o valor da temperatura novamente. Fez-se a média aritmética para a temperatura e com este valor recalculou-se o tempo de espera que foi adotado para a coleta. Coletou-se a quantidade referente aos 5 cm de altura do tubo num frasco de 1 L. Cada coleta corresponde a 200 mL. Repetiu-se o procedimento, até que a

quantidade de líquido coletado no processo estivesse bem clara. Este procedimento nada mais é que a utilização da Lei de Stokes.

G-Separação das partículas menores que 2 μm (fração argila)

Foi realizada inicialmente a separação das partículas menores que 2 μm fração argila. Foram necessárias de uma maneira geral, 40 a 45 coletas num total de 8 a 9 L e a duração do processo foi de aproximadamente 15 dias e 3 coletas por dia. As suspensões obtidas foram colocadas em estufa a 60 °C para a total evaporação da água nas amostras.

H-Separação das partículas maiores que 2 μm e menores que 20 μm (fração silte ou limo)

Na seqüência, foi realizada a separação das partículas maiores que 2 μm e menores que 20 μm (fração silte ou limo). Foram necessárias, de uma maneira geral, 20 a 25 coletas num total de 4 a 5 L e a duração do processo foi de aproximadamente 8 dias e 3 coletas por dia. Aqui as suspensões obtidas foram colocadas em recipientes para a decantação da amostra durante aproximadamente 2 dias. A água sobre a amostra decantada foi retirada com a ajuda de um sifão e em seguida colocada em estufa a 60 °C para a total evaporação da água nas amostras.

I-Separação das partículas maiores que 20 μm e menores que 53 μm (fração areia fina)

Essa separação corresponde à suspensão restante no tubo de PVC que foram colocadas em recipientes para a decantação durante aproximadamente 1 dia e a água

sobre a amostra decantada foi retirada por meio de um sifão e em seguida seca a temperatura ambiente.

Após a realização do fracionamento físico de todos os *solos*, obteve-se 44 amostras que são indicadas e relacionadas: para a *Terra Roxa Estruturada Eutrófica*, **Tabela 4.4**, para o *Cambissolo*, **Tabela 4.5**, para o *Latossolo Vermelho-Escuro*, **Tabela 4.6**. Nas tabelas também são indicadas as denominações dadas a cada *fração* granulométrica de cada *solo* e que será sempre referência no decorrer da apresentação deste trabalho, e para melhor compreensão repetiu-se os *horizontes* e suas respectivas profundidades.

Ainda, com o intuito de facilitar a exposição dos resultados e conclusões desta tese, cada conjunto de amostras relacionado ao respectivo *solo* foi denominado de *lote*. Assim sendo, o *lote TRX* é relacionado à *Terra Roxa Estruturada Eutrófica*, com 20 amostras, o *lote CAM* é relacionado ao *Cambissolo*, com 12 amostras e o *lote LVE* é relacionado ao *Latossolo Vermelho-Escuro*, com 12 amostras.

Tabela 4.4-Lista de amostras do *solo: Terra Roxa Estruturada Eutrófica*, da região de Piracicaba-SP, (*lote TRX*).

<i>lote TRX</i>		
<i>amostra</i>	<i>horizonte (profundidade, cm)</i>	<i>fração granulométrica</i>
TRX01	Ap (0 - 20)	
TRX02	Bt ₁ (20 - 76)	<i>fração argila</i>
TRX03	Bt ₂ (76 - 113)	($\leq 2\mu m$)
TRX04	Bw ₁ (113 - 130)	
TRX05	Bw ₂ (130 - 165)	
TRX06	Ap (0 - 20)	
TRX07	Bt ₁ (20 - 76)	<i>fração silte ou limo</i>
TRX08	Bt ₂ (76 - 113)	($2 - 20 \mu m$)
TRX09	Bw ₁ (113 - 130)	
TRX10	Bw ₂ (130 - 165)	

Tabela 4.4 (continuação)

TRX11	Ap (0 - 20)	
TRX12	Bt ₁ (20 - 76)	fração areia fina
TRX13	Bt ₂ (76 - 113)	(20 - 53 μ m)
TRX14	Bw ₁ (113 - 130)	
TRX15	Bw ₂ (130 - 165)	
TRX16	Ap (0 - 20)	
TRX17	Bt ₁ (20 - 76)	fração areia grossa
TRX18	Bt ₂ (76 - 113)	(53 μ m - 1 mm)
TRX19	Bw ₁ (113 - 130)	
TRX20	Bw ₂ (130 - 165)	
<i>solo</i>		
origem	região	Piracicaba-SP
classificação	Terra Roxa Estruturada Eutrófica	

Tabela 4.5-Lista de amostras do solo, Cambissolo, da região de Ponta Grossa-PR, (lote CAM).

<i>lote CAM</i>		
<i>amostra</i>	<i>horizonte (profundidade, cm)</i>	<i>fração granulométrica</i>
CAM01	A(0 - 24)	fração argila
CAM02	AB(24 - 39)	($\leq 2\mu$ m)
CAM03	B2(96 - 126)	
CAM04	A(0 - 24)	fração silte ou limo
CAM05	AB(24 - 39)	(2 - 20 μ m)
CAM06	B2(96 - 126)	
CAM07	A(0 - 24)	fração areia fina
CAM08	AB(24 - 39)	(20 - 53 μ m)
CAM09	B2(96 - 126)	
CAM10	A(0 - 24)	fração areia grossa
CAM11	AB(24 - 39)	(53 μ m - 1 mm)
CAM12	B2(96 - 126)	
<i>solo</i>		
origem	região	Ponta Grossa-PR
classificação	Cambissolo	

Tabela 4.6-Lista de amostras do solo, *Latossolo Vermelho-Escuro*, da região de Ponta Grossa-PR, (lote *LVE*).

<i>lote LVE</i>		
<i>amostra</i>	<i>horizonte (profundidade, cm)</i>	<i>fração granulométrica</i>
<i>LVE01</i>	A(0 - 13)	<i>fração argila</i>
<i>LVE02</i>	AB(13 - 29)	($\leq 2\mu\text{m}$)
<i>LVE03</i>	B3(89 - 116)	
<i>LVE04</i>	A(0 - 13)	<i>fração silte ou limo</i>
<i>LVE05</i>	AB(13 - 29)	($2 - 20\mu\text{m}$)
<i>LVE06</i>	B3(89 - 116)	
<i>LVE07</i>	A(0 - 13)	<i>fração areia fina</i>
<i>LVE08</i>	AB(13 - 29)	($20 - 53\mu\text{m}$)
<i>LVE09</i>	B3(89 - 116)	
<i>LVE10</i>	A(0 - 13)	<i>fração areia grossa</i>
<i>LVE11</i>	AB(13 - 29)	($53\mu\text{m} - 1\text{mm}$)
<i>LVE12</i>	B3(89 - 116)	
<i>solo</i>		
origem	região	Ponta Grossa-PR
classificação	<i>Latossolo Vermelho – Escuro</i>	

4.3-Técnicas utilizadas, frações analisadas em cada técnica, preparação das amostras e condições das análises

A - Fluorescência de Raios X (FRX)

Esta etapa foi realizada no Laboratório de Fluorescência de Raios X do DMP-IG/USP.

As amostras de maior granulometria, frações de $53\mu\text{m}$ a 1mm (*fração areia grossa*), e as de menor granulometria, $\leq 2\mu\text{m}$ (*fração argila*), foram analisadas por *FRX*, com pastilhas fundidas a partir das amostras secas obtidas no fracionamento físico. A metodologia detalhada empregada para a manufatura das pastilhas é descrita por Mori (1999).

B - Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Induzido (“ICP-AES”)

Esta segunda etapa foi realizada no Laboratório de Química e ICP-AES do DMP-IG/USP.

As amostras de granulometria intermediária, isto é, *frações* de 20 μm a 53 μm (*fração areia fina*) e 2 μm a 20 μm (*fração silte ou limo*), foram analisadas por “*ICP-AES*”. A preparação das amostras foi feita de acordo com o protocolo descrito por Janasi et al. (1995).

Para as *frações* de granulometria intermediária, isto é, *frações* de 20 μm a 53 μm (*fração areia fina*) e 2 μm a 20 μm (*fração silte ou limo*) não haviam grandes quantidades de amostra, e então estas foram analisadas por “*ICP-AES*”, pois nesta técnica, a quantidade de amostra necessária para a análise é de 0,5 g.

As amostras de maior granulometria, *frações* de 53 μm a 1mm (*fração areia grossa*), e as de menor granulometria, $\leq 2\mu\text{m}$ (*fração argila*) foram analisadas por *FRX*, pois se dispunha de quantidades maiores de amostras, satisfazendo a exigência de 2 g por pastilha para esta técnica.

C - Espectroscopia de Infravermelho (IV)

A realização desta etapa ocorreu em dois laboratórios. As amostras foram preparadas no Laboratório de Preparação de Amostras da Embrapa Instrumentação Agropecuária e as medidas de *IV* realizadas no Laboratório de Biofísica do IFSC/USP.

As regiões de varredura dos intervalos de número de onda analisados foram de 4000 a 400 cm^{-1} , e de 600 a 200 cm^{-1} . As pastilhas foram prensadas, confeccionadas

com 2 mg de amostra seca obtida no fracionamento físico e 100 mg de KBr e mantidas livre de umidade num dessecador a vácuo (Russell, 1987; Gadsden, 1975).

O equipamento utilizado foi um espectrômetro NICOLET Magna - IR 560, usado no modo absorvância e uma resolução de 4 cm^{-1} . Para a região de número de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} foi utilizado o detector CsI, o “beam splitter” CsI, e 64 varreduras. Para a região de número de onda 600 cm^{-1} foi utilizado o detector: Polyester, o “beam splitter” substrato sólido, e 128 varreduras. O programa ou “software” do equipamento utilizado para obter o espectro é o OMNIC NICOLET FT-IR.

D - Espectroscopia de Mössbauer (MB)

A realização desta etapa ocorreu no Laboratório de Espectroscopia de Mössbauer do IF/USP.

Somente as amostras de menor granulometria, $\leq 2\mu\text{m}$ (*fração argila*), foram submetidas a técnica de **MB**. As amostras secas e em pó obtidas no fracionamento físico foram misturadas com sacarose (açúcar) e colocadas em porta-amostras cilíndricos de 0,1 cm de altura e $0,2\text{ cm}^3$ de volume. O conjunto, amostra e porta-amostra, foi levado ao interior de um tubo fechado, câmara da amostra, preso à ponta inferior de uma haste na posição vertical conforme procedimento adotado pelo laboratório. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente, devido a possível presença de *magnetita*. O espectrômetro Mössbauer utilizado contém como núcleo emissor o ^{57}Co e como núcleo absorvedor o ^{57}Fe . Cada perfil do espectro de Mössbauer foi ajustado com o programa FESITIOS utilizado pelo laboratório.

E - Testes preliminares com Difração de Raios X (DRX)

Inicialmente, as amostras de menor granulometria, $\leq 2\mu\text{m}$ (*fração argila*), secas obtidas no fracionamento físico, foram analisadas por **DRX** com varredura contínua. Foram feitos três tipos de análises com o objetivo de identificar os prováveis argilominerais: (a) *solo* seco na estufa a 100°C ; (b) *solo* tratado com etileno-glicol; estes dois com 2θ em varredura contínua de 3° a 40° , velocidade $2^{\circ}/\text{min.}$; e (c) *solo* submetido a tratamentos térmicos *in situ*, a temperatura selecionada constante, 2θ em varredura contínua de 3° a 100° , velocidade $2^{\circ}/\text{min.}$ Estes testes são procedimentos metodológicos adotados freqüentemente na identificação dos argilominerais (Moore & Reynolds, 1989; Brown & Brindley, 1980), mas a principal diferença está nos tratamentos térmicos realizados que neste trabalho foram feitos *in situ*. As amostras em forma de pó foram colocadas no porta-amostra e ligeiramente pressionadas.

F - Difração de Raios X (DRX) e o Método de Rietveld (MR)

Da mesma forma que na etapa anterior, E - Testes preliminares com Difração de Raios X (DRX), as amostra em forma de pó foram colocadas no porta-amostra e ligeiramente pressionadas. Todas as amostras obtidas no fracionamento físico e listadas nas Tabelas 4.4, 4.5 e 4.6 foram analisadas por **DRX**.

Para possibilitar a utilização do **MR**, o procedimento de varredura 2θ passo a passo foi de 3° a 100° , com passo de $0,02^{\circ}$ e tempo de contagem de 2 s.

As duas últimas etapas: E - Testes preliminares com Difração de Raios X (DRX) e F - Difração de Raios X (DRX) e o Método de Rietveld (MR) foram realizadas no Laboratório de Difração de Raio X do IFSC/USP. Para a realização das mesmas foi utilizado um difratômetro automático (ânodo rotatório), RIGAKU

ROTAFLEX, modelo RU-200B, anodo de cobre (Cu): radiação $\lambda_{k\alpha 1} = 1,54433 \text{ \AA}$, $\lambda_{k\alpha 2} = 1,54051 \text{ \AA}$, com uma tensão no tubo de 50 kV, uma corrente de 100 mA, fenda divergência (DS): $1,00^\circ$, fenda recepção (RS): $0,30^\circ$, fenda espalhamento (SS): $1,00^\circ$.

Para facilitar a apresentação dos resultados e conclusões desta tese são indicadas na **Tabela 4.7** as técnicas utilizadas em cada amostra.

O **MR** foi aplicado utilizando o programa DBWS 9807a (Young, 1995b; Young et al., 1999), e de uma forma geral, os parâmetros refinados são listados a seguir.

Para todas as fases: fatores de escala; parâmetros de rede; fatores da função largura do perfil: U, V e W; os parâmetros: N_A e N_B relativos ao η da função pseudo-Voigt; fator térmico total; deslocamento da amostra; zero; e os 6 termos do ajuste da função da radiação de fundo (em alguns casos foram feitos ajustes com polinômios de ordem mais baixa).

Em todas as amostras em que predominaram uma fase, mais especificamente o mineral *quartzo*, quando possível, foram refinados os fatores de ocupação, os fatores térmicos anisotrópicos e as coordenadas atômicas.

Após o refinamento citado acima, todos os parâmetros foram fixados com exceção dos fatores de escala. E, então, o **MR** foi finalizado com um último refinamento dos fatores de escala.

Tabela 4.7-Amostras e respectivas técnicas utilizadas.

	<i>lote</i>		
<i>TRX</i>	<i>CAM</i>	<i>LVE</i>	
	<i>amostra</i>		<u><i>técnicas utilizadas</i></u>
<i>TRX01</i>	<i>CAM01</i>	<i>LVE01</i>	<i>FRX, IV, MB</i>
<i>TRX02</i>	<i>CAM02</i>	<i>LVE02</i>	testes preliminares com <i>DRX</i> ,
<i>TRX03</i>	<i>CAM03</i>	<i>LVE03</i>	<i>DRX e MB</i>
<i>TRX04</i>			<i>fração argila</i>
<i>TRX05</i>			<i>(≤ 2 μm)</i>
<i>TRX06</i>	<i>CAM04</i>	<i>LVE04</i>	
<i>TRX07</i>	<i>CAM05</i>	<i>LVE05</i>	
<i>TRX08</i>	<i>CAM06</i>	<i>LVE06</i>	<i>"ICP-AES", IV, DRX e MR</i>
<i>TRX09</i>			<i>fração silte ou limo</i>
<i>TRX10</i>			<i>(2 - 20 μm)</i>
<i>TRX11</i>	<i>CAM07</i>	<i>LVE07</i>	
<i>TRX12</i>	<i>CAM08</i>	<i>LVE08</i>	
<i>TRX13</i>	<i>CAM09</i>	<i>LVE09</i>	<i>"ICP-AES", IV, DRX e MR</i>
<i>TRX14</i>			<i>fração areia fina</i>
<i>TRX15</i>			<i>(20 - 53 μm)</i>
<i>TRX16</i>	<i>CAM10</i>	<i>LVE10</i>	
<i>TRX17</i>	<i>CAM11</i>	<i>LVE11</i>	
<i>TRX18</i>	<i>CAM12</i>	<i>LVE12</i>	<i>FRX, IV, DRX e MR</i>
<i>TRX19</i>			<i>fração areia grossa</i>
<i>TRX20</i>			<i>(53 μm - 1 mm)</i>

Capítulo 5

Resultados das técnicas de FRX e "ICP-AES"

Os resultados das duas técnicas: *FRX* e "*ICP-AES*" são apresentados em conjunto, pelo motivo já mencionado no *Capítulo 4* item *4.3-Técnicas utilizadas, frações analisadas em cada técnica, preparação das amostras e condições das análises*.

Como há uma grande quantidade de amostras, *lotes TRX, CAM, LVE*, pertencente a cada tipo de *solo*, e ainda, como cada *lote* tem *sublotes* formados por suas *frações* granulométricas, são portadores de muita semelhança nos resultados, tomou-se à liberdade de apresentar os resultados apenas para amostras provenientes dos *horizontes superficiais* de cada um dos *solos*, ou seja, do *lote TRX: TRX01, TRX06, TRX11, TRX16*; do *lote CAM: CAM01, CAM04, CAM07, CAM10*; do *lote LVE: LVE01, LVE04, LVE07, LVE10*. Para relacioná-los com o tipo de *solo* a que pertencem e suas respectivas granulometrias, verificar *Tabela 4.7*, dada no *Capítulo 4* item *4.3* citado acima.

Além disso, para facilitar a compreensão dos resultados, preferiu-se apresentá-los em ordem de granulometria. Desta forma, sempre haverá resultados da *fração argila* ($\leq 2. \mu m$), seguidos das *frações silte* ($2 \mu m - 20 \mu m$) e *areia fina* ($20 \mu m - 53 \mu m$), e por fim da *fração areia grossa* ($53 \mu m - 1mm$).

Nos capítulos subseqüentes serão apresentados os resultados das técnicas de *IV, MB, DRX* e *MR*, seguindo a ordem de apresentação adotadas no Capítulo presente.

Os resultados para amostras restantes dos *lotes TRX, CAM, e LVE* são apresentados nos **Apêndice A, B, e C**, respectivamente, seguindo os mesmos critérios de apresentação do texto principal desta tese.

Por último, antes de se iniciar a apresentação dos resultados vale aqui algumas observações quanto à apresentação dos resultados.

Na *FRX* a sigla "LOF" (do inglês "Lost Of Fusion") expressa a perda de massa na fusão da amostra mais fundente, e aparece indicada em todas as figuras e tabelas dessa técnica.

Na "*ICP-AES*", a sigla "P.F." significa Perda ao Fogo, efetuada a 1000°C, também conhecida como "LOI" (do inglês "Lost On Ignition"). E a sigla "H₂O-"significa Perda de Água de Umidade Do Material a 110 °C.

Para a determinação de erros, desvios ou precisão das medidas é necessário que se faça mais de duas medições em cada amostra. Isto, para as técnicas de *FRX* e "*ICP-AES*", significa triplicar o tempo de medida para cada amostra o que inviabiliza o custo. Assim sendo, o que é utilizado nos laboratórios onde foram realizadas as análises de *FRX* e "*ICP-AES*" como controle de qualidade são "BRANCOS", duplicatas de algumas amostras e materiais de referência internacionais certificados e/ou recomendados. Este é o procedimento usual nos diversos Laboratórios, tanto comerciais como os de Pesquisa. Além disso, como forma de monitorar a qualidade das análises (exatidão), os respectivos laboratórios, onde foram realizadas as análises, participam de Teste Interlaboratoriais Internacionais realizados a cada seis meses.

Os intervalos de concentração como os respectivos desvios padrão relativo na repetibilidade (RDS %) esperados estão listados abaixo.

100 % m/m 1,0; 10 % m/m 1,4; 1% m/m 2,0; 1000 ppm 2,8; 100 ppm 4,0; 10 ppm 5,0 a 11,0; 1 ppm 8,0 a 16,0.

5.1-Fração argila ($\leq 2 \mu m$)

As amostras que foram submetidas a **FRX** e apresentadas aqui, conforme **Tabela 4.7** do **Capítulo 4**, são **TRX01**, **CAM01**, **LVE01**.

A **Figura 5.1** apresenta a distribuição da porcentagem em massa dos óxidos dos elementos para **TRX01**.

Da mesma forma as **Figuras 5.2** e **5.3** representam respectivamente os resultados da **FRX** para **CAM01** e **LVE01**.

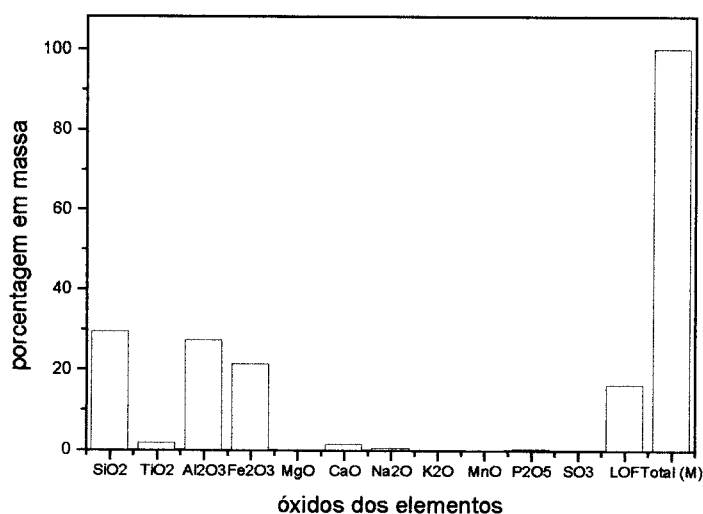


Figura 5.1-Gráfico mostrando a distribuição da porcentagem em massa dos óxidos dos elementos presentes obtidas pela análise de **FRX**: amostra **TRX01**.

Na amostra **TRX01** observa-se a predominância dos óxidos de **Si**, **Al**, e **Fe**, nesta ordem, com seus valores comparáveis entre si. Destaca-se, ainda, a presença de óxidos de **Ti**, **Na** e **Ca**, de uma forma bem mais tímida do que os três óxidos dos elementos anteriores, e seus valores também são comparáveis entre si. Além disto, os óxidos dos elementos **Ca** e **Na**, alternam suas quantidades em relação a profundidade

do solo. Pois o óxido de **Ca** está em maior quantidade na amostra **TRX01**, *horizonte* mais superficial e ficando menor que o óxido de **Na** para os *horizontes* mais profundos. Isto pode ser observado comparando estes resultados com os resultados apresentados no **Apêndice A, Figura A.1 a Figura A.4.**

Na amostra **CAM01** repete-se a predominância de óxidos de **Si, Al, Fe**, mas aqui há uma quantidade ainda maior de óxidos de **Al** do que **Si**. Destaca-se, também óxidos de **Ti** e **Na**. A comparação com as demais amostras deste *sublote* pode ser feita com os resultados apresentados no **Apêndice B, Figura B.1 e Figura B.2.**

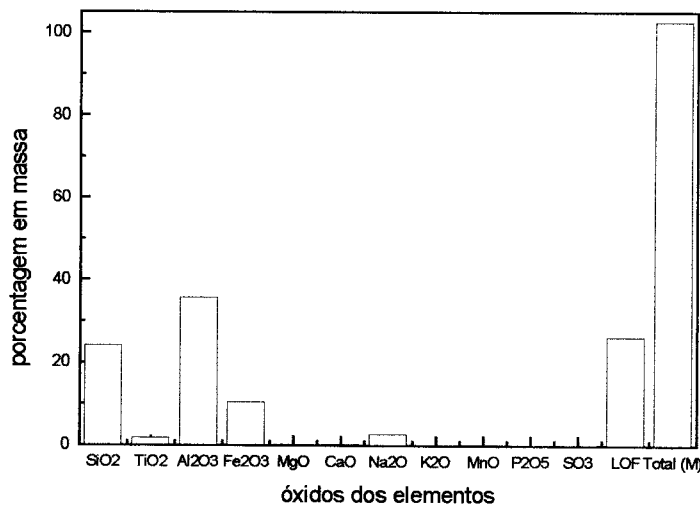


Figura 5.2-Gráfico mostrando a distribuição da porcentagem em massa dos óxidos dos elementos presentes obtidas pela análise de **FRX**: amostra **CAM01**.

Para **LVE01**, novamente predominam óxidos de **Si, Al, e Fe**. Aqui, como na amostra **CAM01**, também o óxido de **Al** prevalece em relação aos óxidos de **Si** e **Fe**, e a quantidade de óxido de **Fe** é ligeiramente maior que a do óxido de **Si**. Destaca-se também a presença de óxidos de **Ti** e **Na**. No **Apêndice C, Figura C.1 e Figura C.2**, é possível comparar os resultados desta amostra com as demais deste *sublote*.

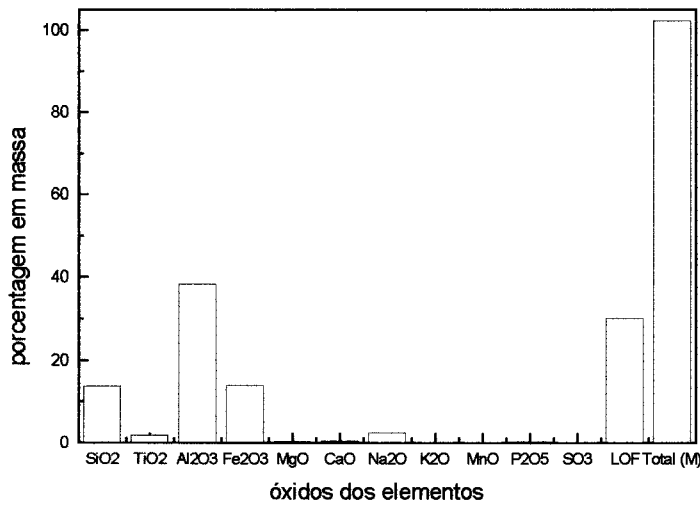


Figura 5.3-Gráfico mostrando a distribuição da porcentagem em massa dos óxidos dos elementos presentes obtidas pela análise de FRX: amostra LVE01.

Tabela 5.1-Dados referentes à análise de FRX para TRX01, CAM01 e LVE01.

Óxidos dos elementos	porcentagem em massa		
	TRX01	CAM01	LVE01
SiO ₂	29,49	24,12	13,86
TiO ₂	1,913	1,865	1,927
Al ₂ O ₃	27,42	35,83	38,46
Fe ₂ O ₃	21,53	10,51	13,96
MgO	0,23	0,38	0,38
CaO	1,6	0,39	0,46
Na ₂ O	0,71	2,72	2,55
K ₂ O	0,113	0,238	0,191
MnO	0,184	0,019	0,031
P ₂ O ₅	0,495	0,228	0,314
SO ₃	0,04	0,052	0,088
LOF	16,48	26,27	30,19
Total (M)	100,2	102,62	102,41

A **Tabela 5.1** apresenta dados referentes à análise de **FRX** para **TRX01**, **CAM01** e **LVE01**. Para as demais amostras destes *sublotes* os dados se encontram no **Apêndice A, Tabela A.1; Apêndice B, Tabela B.1; e Apêndice C, Tabela C.1;** respectivamente.

5.2-Frações silte (2 μ m - 20 μ m)

As amostras que foram submetidas a "**ICP-AES**", conforme **Tabela 4.7** do **Capítulo 4**, são **TRX06, CAM04, LVE04**.

Como nas figuras anteriores a **Figura 5.4** apresenta a distribuição da porcentagem em massa dos óxidos dos elementos para **TRX06**.

Na mesma linha de apresentação as **Figuras 5.5 e 5.6** representam respectivamente os resultados da **FRX** para **CAM04 e LVE04**.

Na amostra **TRX06** há a predominância de óxido de **Si**, seguido de óxido de **Fe**, e depois dos óxidos de **Al**, e **Ti**, com os valores dos dois últimos comparáveis entre si. A comparação com o restante deste *sublote* pode ser feita consultando o **Apêndice A, Figura A.5 a Figura A.8**.

Verifica-se uma diminuição de óxido **Al** nesta amostra, **TRX06**, em relação à *fração argila* deste mesmo *solo*, **TRX01, Figura 6.1**.

Na amostra **CAM04** há predominância de óxido de **Si**, seguido dos óxidos de **Al, Ti, e Fe**, com os valores dos três últimos comparáveis entre si. Mas há uma pequena flutuação, uma diminuição de óxido de **Ti** e um aumento de óxido de **Fe** são evidenciados na amostra **CAM06, horizonte** mais profundo deste *solo*. Estas comparações podem ser vistas no **Apêndice B, Figura B.3 e Figura B.4**.

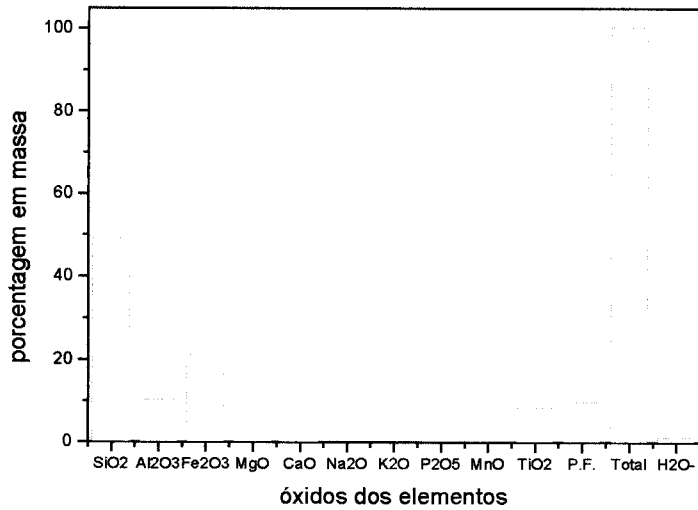


Figura 5.4-Gráfico mostrando a distribuição da porcentagem em massa dos óxidos dos elementos presentes obtidas pela análise de "ICP-AES": amostra *TRX06*.

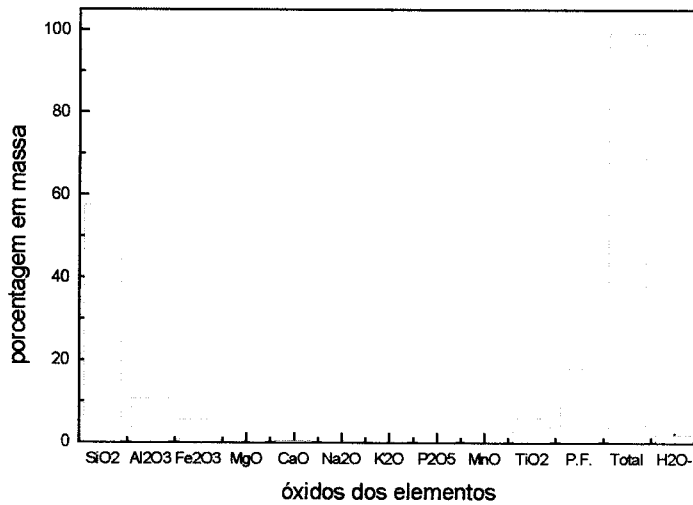


Figura 5.5-Gráfico mostrando a distribuição da porcentagem em massa dos óxidos dos elementos presentes obtidas pela análise de "ICP-AES": amostra *CAM04*.

Comparando este resultado com a *fração argila* deste mesmo *solo*, amostra *CAM01*, **Figura 5.2**, é possível perceber que nesta, *CAM04*, há predominância de óxido de Si, em relação aos óxidos de Al, Ti e Fe, sendo a quantidade de óxido de Al

bem menor em relação ao óxido de Si, e o óxido de Ti, prevalecendo sobre o óxido de Fe.

Na amostra *LVE04* há predominância de óxidos de Al e Si com seus valores comparáveis, seguidos de óxidos de Fe e de Ti, nesta ordem. Entretanto, nas outras amostras deste *sublote* apresentadas no Apêndice C, Figura C.3 e Figura C.4 há predominância de óxidos de Si, seguidos de óxidos de Al, de Fe e de Ti, estes três últimos com valores comparáveis entre si.

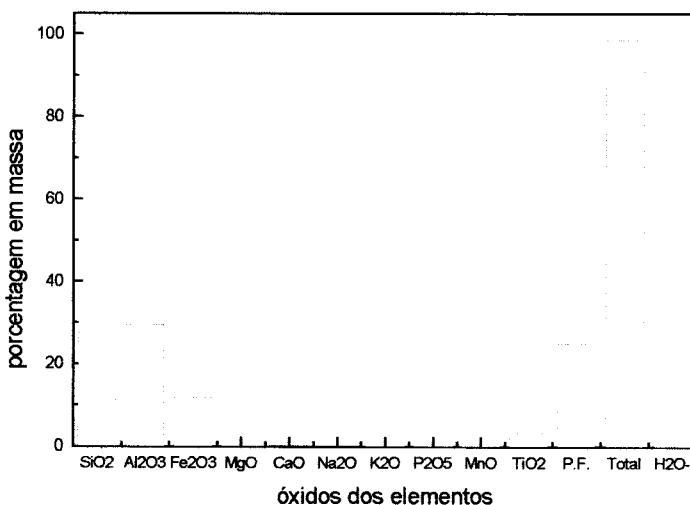


Figura 5.6-Gráfico mostrando a distribuição da porcentagem em massa dos óxidos dos elementos presentes obtidas pela análise de "ICP-AES": amostra *LVE04*.

Comparando este resultado, *LVE04*, com os resultados da *fração argila* deste mesmo *solo*, *LVE01*, Figura 5.3, se observa uma diminuição de óxidos de Al, mas ainda predominante sobre o óxido de Si que aumentou consideravelmente. Por outro lado, ao se comparar *LVE01* com os resultados dos outros *horizontes* deste mesmo *sublote* o valor de óxido de Si fica consideravelmente maior que o valor de óxido de Al, verificar no Apêndice C, Figura C.3 e Figura C.4.

A **Tabela 5.2** apresenta dados referentes à análise de "**ICP-AES**" para **TRX06**, **CAM04** e **LVE04**. Para as demais amostras destes *sublotes* os resultados se encontram no **Apêndice A, Tabela A.2; Apêndice B, Tabela B.2; e Apêndice C, Tabela C.2;** respectivamente.

Tabela 5.2-Dados referentes à análise de "**ICP-AES**" para **TRX06, CAM04 e LVE04.**

Óxidos dos elementos	porcentagem em massa		
	TRX06	CAM04	LVE04
SiO ₂	49,21	57,72	27,67
Al ₂ O ₃	10,41	10,79	29,64
Fe ₂ O ₃	21,21	5,63	11,9
MgO	0,16	0,24	0,27
CaO	0,21	0,49	0,34
Na ₂ O	0,04	0,08	--
K ₂ O	0,08	0,24	0,12
P ₂ O ₅	0,32	0,13	0,2
MnO	0,34	0,05	0,04
TiO ₂	8,52	6,06	3,35
P.F.	9,98	18,04	25,07
Total	100,48	99,48	98,6
H ₂ O-	1,35	2,02	3,28

5.3-Fração areia fina (20 μm - 53 μm)

As amostras que foram submetidas a "**ICP-AES**", conforme **Tabela 4.7** do **Capítulo 4**, são **TRX11, CAM07, LVE07.**

A **Figura 5.7**, como nas figuras anteriores, apresenta a distribuição da porcentagem em massa dos óxidos dos elementos para **TRX11.**

Em seguida, as **Figuras 5.8 e 5.9** representam respectivamente os resultados da **"ICP - AES"**, para **CAM07** e **LVE07**.

Na amostra **TRX11**, há a predominância de óxido de **Si**, depois seguido de óxidos de **Fe** e de **Ti**, com valores comparáveis entre estes dois, e por último, óxidos de **Al**. Os resultados das demais amostras deste *sublote* podem ser vistos no **Apêndice A, Figura A.9 a Figura A.12**.

Comparando com as duas outras *frações*, amostras **TRX01** e **TRX06**, **Figura 5.1**, e **Figura 5.4**, respectivamente, é possível afirmar que há a predominância de óxidos de **Si**, e os valores de óxidos de **Al** são menores do que os óxidos de **Fe** e de **Ti**.

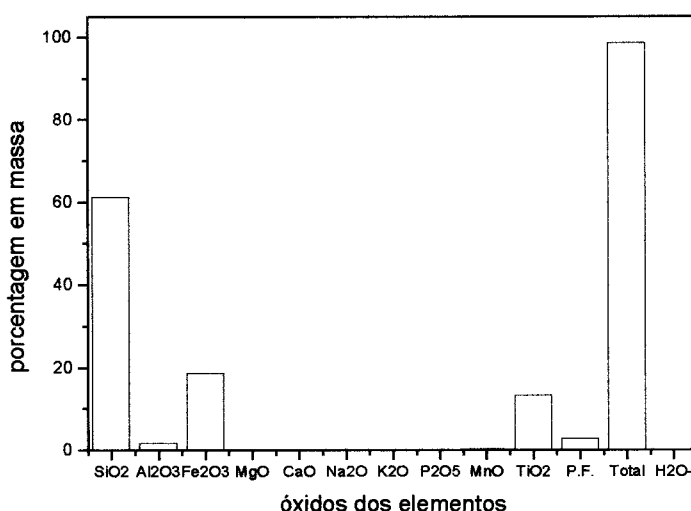


Figura 5.7-Gráfico mostrando a distribuição da porcentagem em massa dos óxidos dos elementos presentes obtidas pela análise de **"ICP-AES"**: amostra **TRX11**.

Para **CAM07**, há a predominância de óxidos de **Si**, as quantidades de óxidos de **Ti**, de **Fe** e de **Al**, são bem inferiores e nesta ordem. Para **CAM09** há uma pequena flutuação entre os valores de óxidos de **Fe** e de **Al**, sendo o segundo maior, conforme

os resultados apresentados das demais amostras deste *sublote* no **Apêndice B**, **Figura B.5** e **Figura B.6**.

Comparando com as duas outras *frações*, amostras **CAM01** e **CAM04**, **Figura 5.2** e **Figura 5.5**, respectivamente, prevalece a predominância de óxidos de **Si**, a diminuição de óxidos de **Al** em relação a este aos valores de óxidos de **Ti** e de **Fe**.

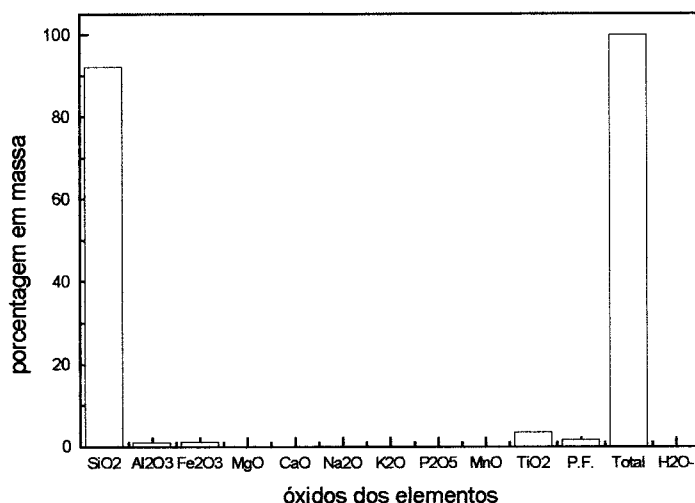


Figura 5.8-Gráfico mostrando a distribuição da porcentagem em massa dos óxidos dos elementos presentes obtidas pela análise de "ICP-AES": amostra **CAM07**.

Para **LVE07**, há a predominância de óxidos de **Si** e as quantidades de óxidos de **Al**, de **Fe** e de **Ti**, são bem inferiores, comparáveis e nesta ordem. Havendo para as duas outras amostras **LVE08** e **LVE09** uma pequena flutuação entre os valores de óxidos de **Ti**, de **Fe** e de **Al**, sendo os valores de óxidos de **Ti**, maiores que os outros dois e os valores de óxidos de **Al** inferior aos demais, conforme os resultados deste *sublote* apresentados no **Apêndice C**, **Figura C.5** e **Figura C.6**.

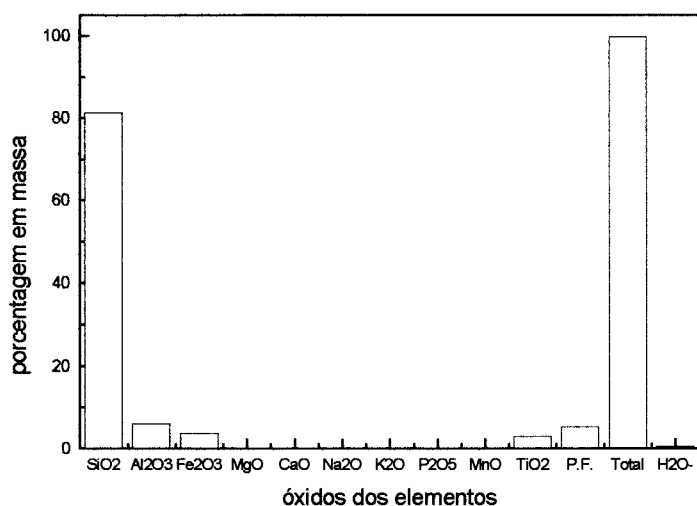


Figura 5.9-Gráfico mostrando a distribuição da porcentagem em massa dos óxidos dos elementos presentes obtidas pela análise de "ICP-AES": amostra LVE07.

Tabela 5.3-Dados referentes à análise de "ICP-AES" para TRX11, CAM07 e LVE07.

Óxidos dos elementos	porcentagem em massa		
	TRX11	CAM07	LVE07
SiO ₂	61,35	92,14	81,35
Al ₂ O ₃	1,77	1,05	6,01
Fe ₂ O ₃	18,75	1,29	3,64
MgO	0,14	0,07	0,13
CaO	0,09	0,07	0,21
Na ₂ O	0,02	--	--
K ₂ O	0,02	0,02	0,03
P ₂ O ₅	0,09	0,03	0,16
MnO	0,33	0,02	0,02
TiO ₂	13,35	3,52	2,99
P.F.	2,83	1,69	5,28
Total	98,73	99,9	99,83
H ₂ O-	0,23	0,16	0,41

Comparando com as duas outras frações, amostras *LVE01* e *LVE04*, **Figura 5.3** e **Figura 5.6**, respectivamente, prevalece a predominância de óxidos de Si, há diminuição de óxidos de Al em relação a este.

A **Tabela 5.3** apresenta dados referentes à análise de “ICP-AES” para *TRX11*, *CAM07* e *LVE07*. Para as demais amostras destes *sublotes* os resultados se encontram no **Apêndice A, Tabela A.3; Apêndice B, Tabela B.3; e Apêndice C, Tabela C.3**; respectivamente.

5.4-Fração areia grossa (53 μm - 1 mm)

As amostras que foram submetidas a *FRX*, conforme **Tabela 4.7** do **Capítulo 4**, são *TRX16*, *CAM10*, *LVE10*.

A **Figura 5.10**, da mesma forma que as figuras anteriores, apresenta a distribuição da porcentagem em massa dos óxidos dos elementos para *TRX16*.

Em seguida, a **Figura 5.11** e **5.12** representam respectivamente os resultados da *FRX*, para *CAM10* e *LVE10*.

Para *TRX16*, há a predominância de óxidos de Si, depois seguido de óxidos de Fe, de Ti e por último, óxidos de Al. Os resultados das demais amostras deste *sublote* podem ser visto no **Apêndice A, Figura A.13 a Figura A.16**.

Comparando com as três outras frações deste lote, amostras *TRX01*, *TRX06* e *TRX11*, **Figuras 5.1, 5.4 e 5.7**, respectivamente, é possível afirmar que em todos os casos há a predominância de óxidos de Si, mesmo para *TRX01*, a quantidade de óxidos de Si é maior.

A partir da amostra **TRX06** a quantidade de óxidos de **Fe** é maior que a quantidade de óxidos de **Al** e nas amostras **TRX11** e **TRX16** a quantidade de óxidos de **Ti** se torna maior que a de óxidos de **Al**.

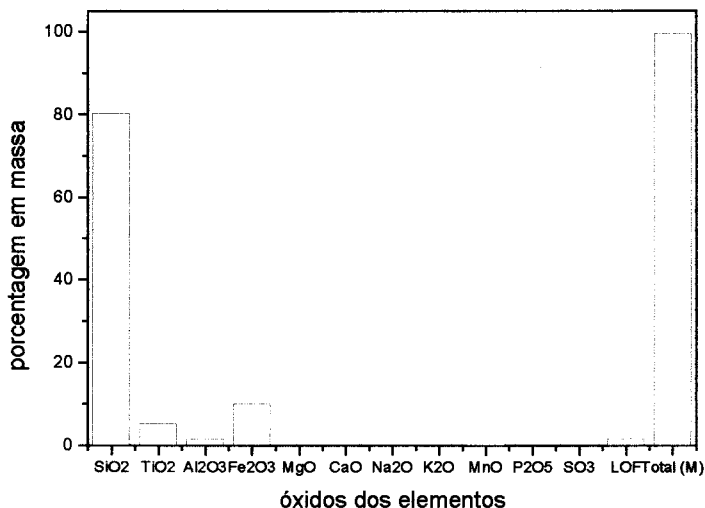


Figura 5.10-Gráfico mostrando a distribuição da porcentagem em massa dos óxidos dos elementos presentes obtidas pela análise de **FRX**: amostra **TRX16**.

Para **CAM10**, há a predominância de óxidos de **Si**, as quantidades de óxidos de **Ti**, de **Fe** e de **Al**, são bem inferiores. Os resultados das demais amostras deste *sublote* pode ser visto no **Apêndice B**, **Figura B.7** e **Figura B.8**.

, Comparando com as três outras *frações*, amostras **CAM01**, **CAM04** e **CAM10**, **Figuras 5.2**, **5.5** e **5.8**, respectivamente, prevalece a predominância de óxidos de **Si** para todas as amostras, havendo uma flutuação entre os valores de óxidos de **Al**, de **Fe** e de **Ti**.

Na amostra **LVE10**, novamente há a predominância de óxidos de **Si**, as quantidades de óxidos de **Al**, de **Fe** e **Ti**, são bem inferiores e comparáveis entre si.

Os resultados das demais amostras deste *sublote* pode ser visto no Apêndice C, **Figura C.7 a Figura C.8.**

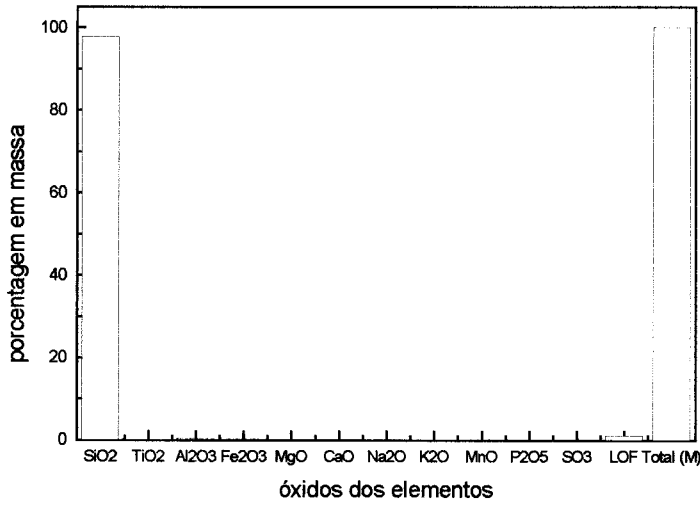


Figura 5.11-Gráfico mostrando a distribuição da porcentagem em massa dos óxidos dos elementos presentes obtidas pela análise de *FRX*: amostra *CAM10*.

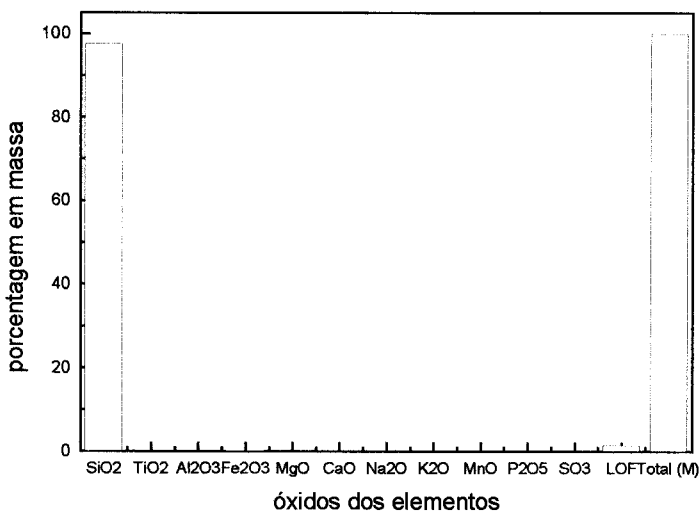


Figura 5.12-Gráfico mostrando a distribuição da porcentagem em massa dos óxidos dos elementos presentes obtidas pela análise de *FRX*: amostra *LVE10*.

Comparando com as três outras frações, amostras *LVE01*, *LVE04* e *LVE07*, Figuras 5.3, 5.6, e 5.9, respectivamente, prevalece a predominância de óxidos de Si, mas para *LVE04* uma predominância de óxidos de Al, mas os valores são comparáveis aos valores de óxidos de Si. Do restante deste conjunto o que se pode afirmar é que a ordem para óxidos de Al, de Fe e de Ti permanece esta.

A Tabela 5.4 apresenta dados referentes à análise de "ICP-AES" para *TRX16*, *CAM10* e *LVE10*. Para as demais amostras destes sublotos os resultados se encontram no Apêndice A, Tabela A.4; Apêndice B, Tabela B.4; e Apêndice C, Tabela C.4; respectivamente.

Tabela 5.4-Dados referentes à análise de *FRX* para *TRX16*, *CAM10* e *LVE10*.

Óxidos dos Elementos	porcentagem em massa		
	<i>TRX16</i>	<i>CAM10</i>	<i>LVE10</i>
SiO ₂	80,42	97,98	96,76
TiO ₂	5,324	0,179	0,193
Al ₂ O ₃	1,62	0,45	0,9
Fe ₂ O ₃	10,15	0,31	0,59
MgO	0,03	--	--
CaO	0,03	0,01	0,03
Na ₂ O	-0,05	--	--
K ₂ O	0,022	0,006	0,008
MnO	0,169	0,002	0,003
P ₂ O ₅	0,058	0,014	0,021
SO ₃	--	--	--
LOF	1,82	1,32	2,01
Total (M)	99,59	100,27	100,52

De uma maneira geral, há a presença dos óxidos dos elementos **Si**, **Al**, **Fe** e **Ti**. Os demais elementos: **Mg**, **Ca**, **Na**, **K**, **Mn**, **P**, **S** não parecem significativos nestas análises.

Em grande parte das amostras os óxidos do elemento **Si**, predominam ou sempre estão presentes em grandes proporções. Entretanto, na *fração argila* ($\leq 2 \mu\text{m}$) também deve haver os filossilicatos, pois há grande quantidade de óxidos de **Al**. Também há presença de óxidos de **Al**, óxidos de **Fe**, e por fim óxidos **Ti**. Todos estes óxidos juntamente com os filossilicatos podem ser cristalinos ou amorfos.

Capítulo 6

Resultados da técnica de IV



As análises por *IV* foram feitas com o objetivo de revelar os possíveis minerais existentes nos *solos*, pois, conforme **Capítulo 5 - Resultados das técnicas de FRX e “ICP-AES”**, foi possível apenas suspeitar de prováveis presenças de óxidos e filossilicatos.

Nos gráficos que são apresentados a seguir, são utilizados índices que indicam o tipo de óxido ou filossilicato responsável por determinada banda de absorção. A notação adotada é a seguinte:

Qz: *Quartzo*; Gb: *Gibbsita*, An: *Anatásio*, Ru: *Rutilio*, Im: *Ilmenita*, Hm, *Hematita*, Gt: *Goethita*, Mg: *Magnetita*, Ca: *Caulinita*, Na: *Nacrita*, Ha: *Haloisita*.

Na grande maioria dos casos é indicado mais de um óxido e, ou, filossilicato para a banda em questão, pois, como é sabido, muitos dos óxidos e filossilicatos têm bandas de absorção nas mesmas regiões, ficando difícil discernir entre um e outro.

Por essa razão a presença dos minerais *quartzo*, *anatásio*, *rutilio*, *ilmenita*, *hematita*, *goethita* e *magnetita* são apenas indicados não sendo possível assegurar sua presença por *IV*.

Os espectros varrem as regiões: 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , 600 cm^{-1} a 200 cm^{-1} .

Para auxiliar nas identificações das bandas de *IV* consultar **Capítulo 3 - Os minerais presentes**.

6.1-Fração argila ($\leq 2 \mu\text{m}$)

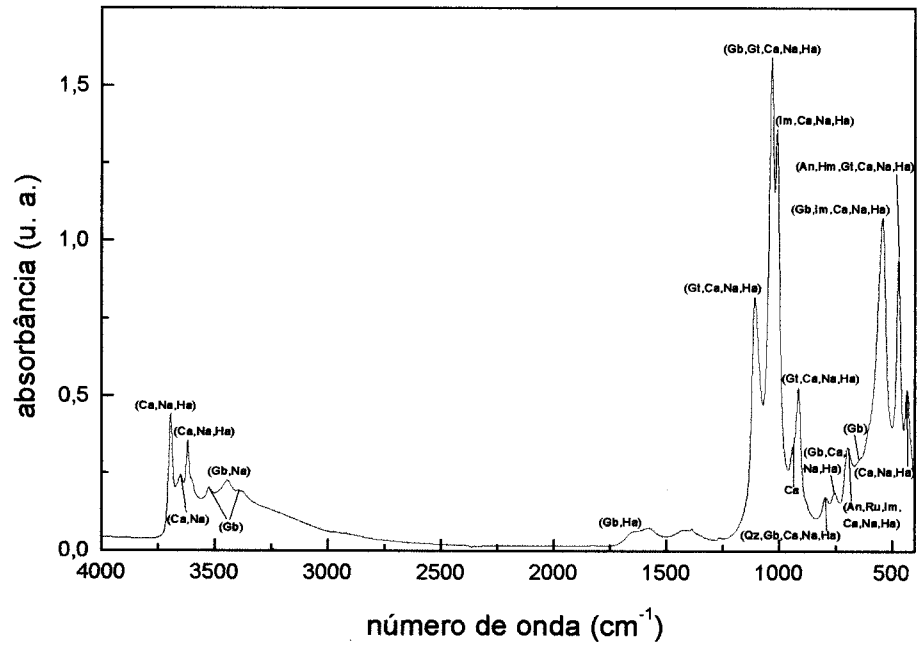
As amostras que foram submetidas a análise por *IV*, conforme **Tabela 4.7** do **Capítulo 4**, são *TRX01*, *CAM01*, *LVE01*.

Os espectros apresentados nas **Figuras 6.1 (A), 6.2 (A) e 6.3 (A)** representam os resultados da análise pela técnica de *IV* na região: 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} e os espectros apresentados nas **Figuras 6.1 (B), 6.2 (B) e 6.3 (B)** representam os resultados de *IV* na região: 600 cm^{-1} a 200 cm^{-1} , para as amostras ***TRX01*, *CAM01* e *LVE01***, respectivamente.

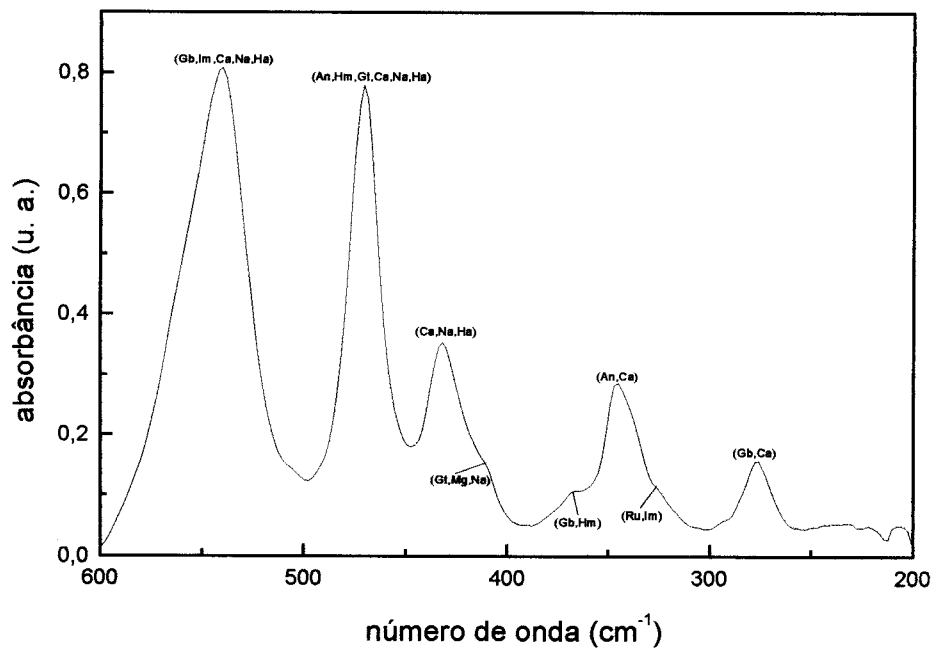
Para a amostra ***TRX01***, há a presença das bandas referentes aos argilominerais do grupo caulim: *caulinita*, *nacrita* e *haloisita* e também do mineral *gibbsita*. De uma forma qualitativa, as intensidades das bandas dão uma predominância dos argilominerais do grupo caulim. Os resultados são semelhantes para o restante do *sublote* dessa amostra, conforme pode ser visto no **Apêndice A, Figura A.17 a Figura A.20**.

Para a amostra ***CAM01***, os espectros revelam novamente a presença de *caulinita*, *nacrita* e *haloisita*, ou seja, argilominerais do grupo caulim, e a *gibbsita*, pois há bandas desses minerais. E do ponto de vista qualitativo há um predomínio da *gibbsita* evidenciado pelas intensidades das bandas desse mineral. As semelhanças nos resultados para o restante do *sublote* dessa amostra, podem ser vistas no **Apêndice B, Figuras B.9 e B.10**.

Para a amostra ***LVE01***, o comportamento é semelhante ao da amostra anterior, ***CAM01***: há *caulinita*, *nacrita* e *haloisita*, ou seja, argilominerais do grupo caulim, mas predomina a *gibbsita*, bandas mais intensas, e todos confirmados pelas presenças das bandas características. No **Apêndice C, Figuras C.9 e C.10**, as semelhanças nos resultados para o restante do *sublote* dessa amostra podem ser constatados.

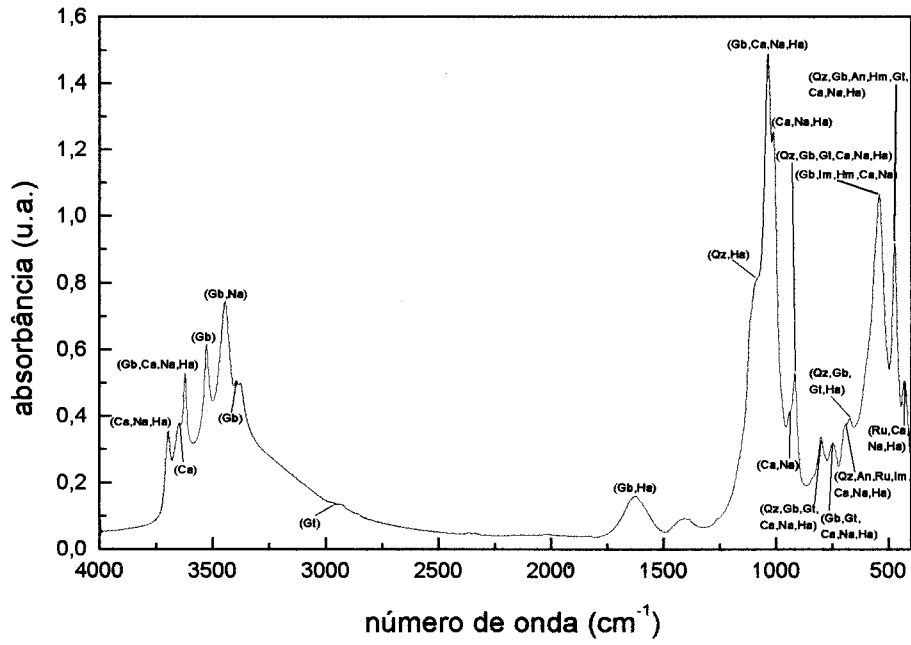


(A)

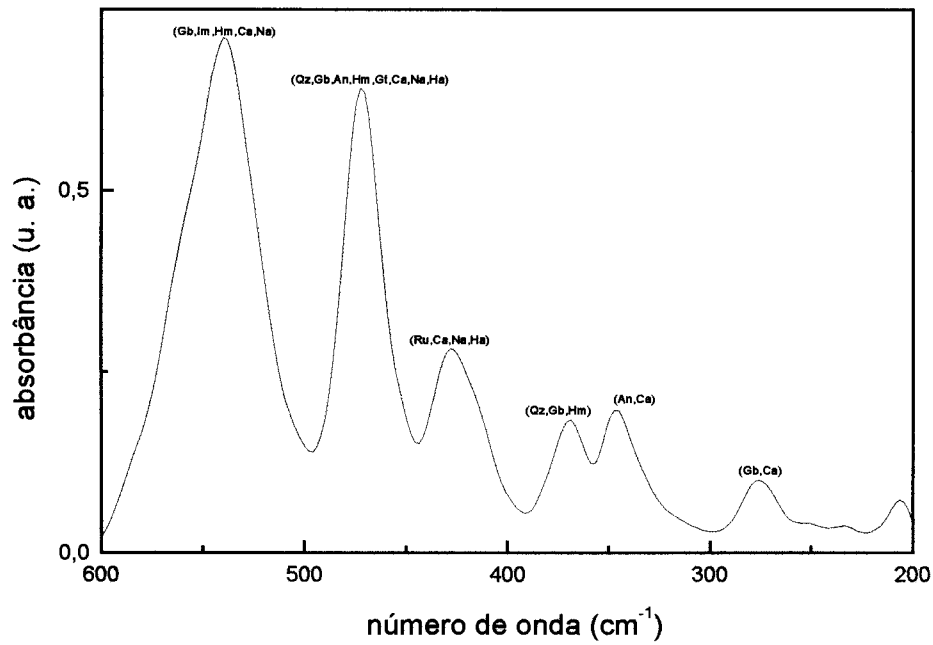


(B)

Figura 6.1-Resultado da análise IV para TRX01 na extensão: (A) de 4000 a 400 cm^{-1} e (B) 600 a 200 cm^{-1} .

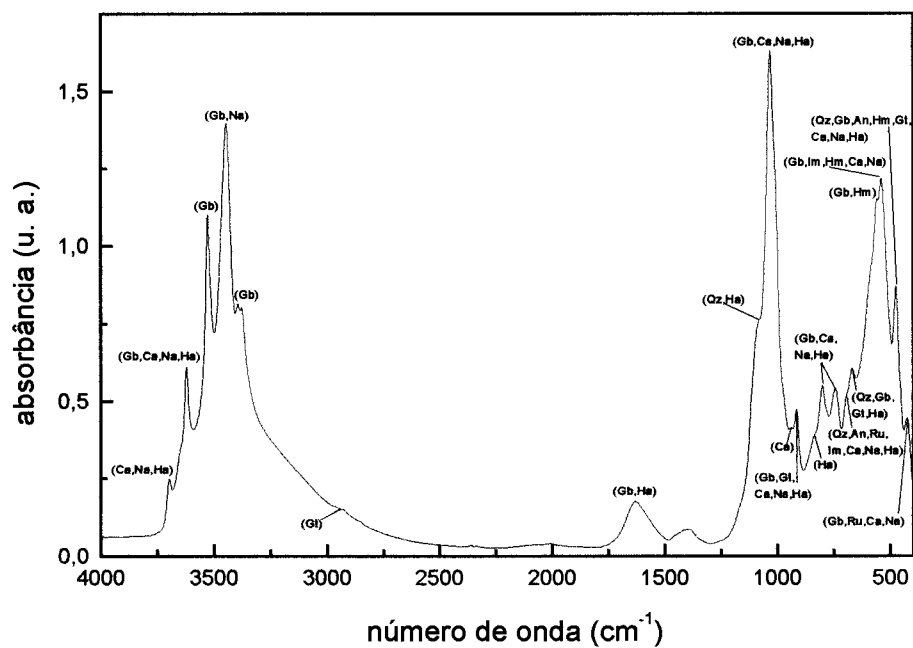


(A)

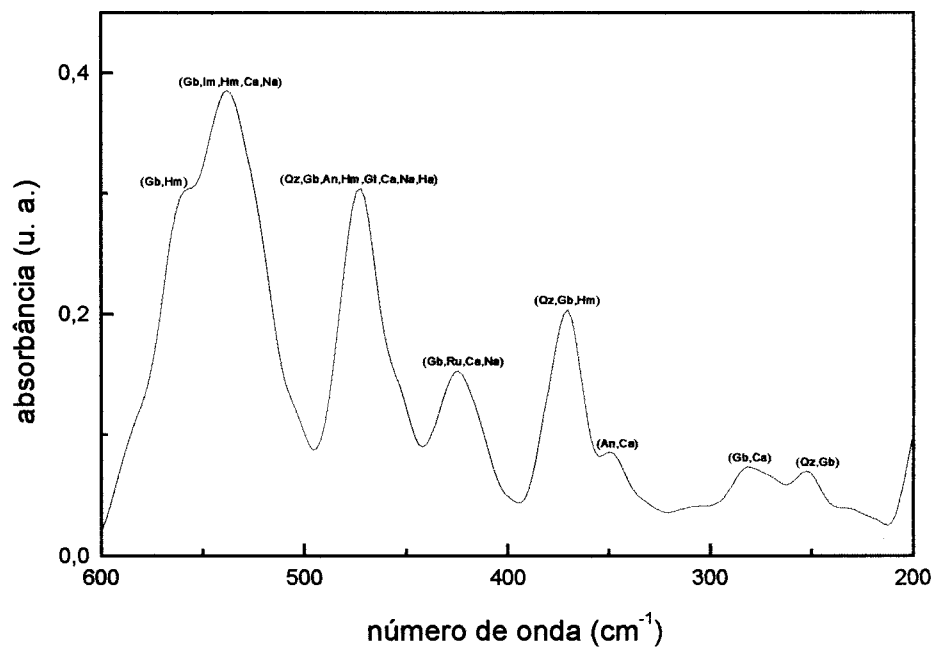


(B)

Figura 6.2-Resultado da análise IV para CAM01 na extensão: (A) de 4000 a 400 cm^{-1} e (B) 600 a 200 cm^{-1} .



(A)



(B)

Figura 6.3-Resultado da análise IV para LVE01 na extensão: (A) de 4000 a 400 cm^{-1} e (B) 600 a 200 cm^{-1} .

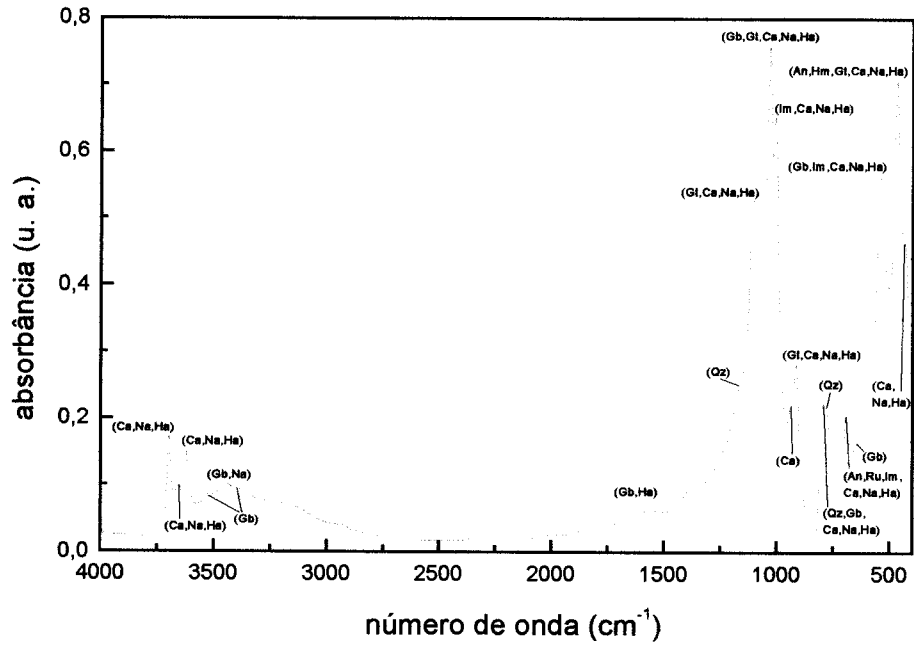
Comparando as três amostras, *TRX01*, *CAM01* e *LVE01*, Figuras 6.1, 6.2, e 6.3, na primeira há a evidência que o grupo caulim predomina, pois há presença de *caulinita*, *nacrita* e *haloisita*, seguido por *gibbsita* que nas duas últimas é a dominante.

6.2-Fração silte (2 μm - 20 μm)

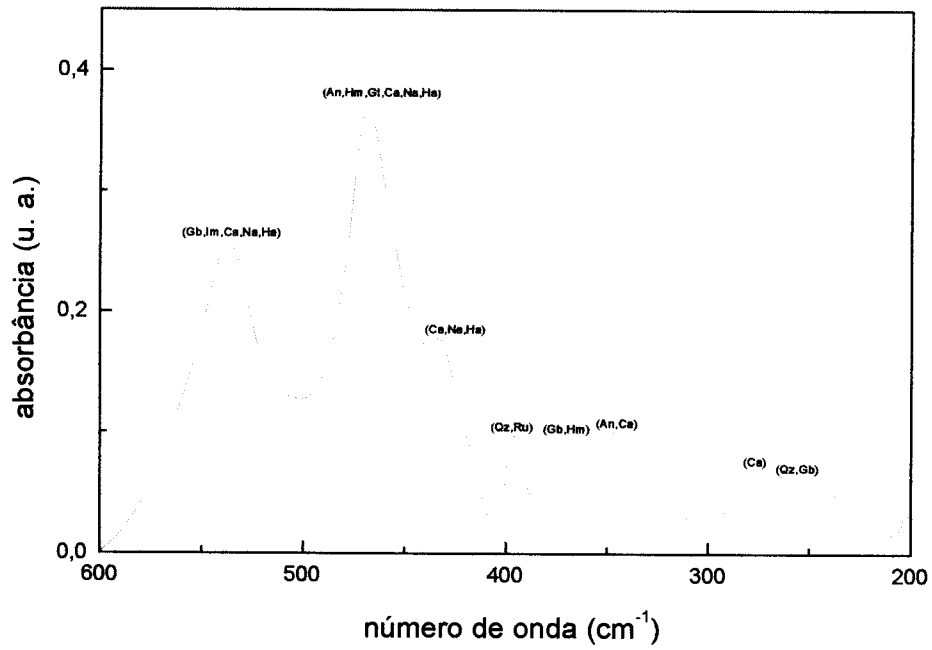
Neste item as amostras que foram submetidas a análise *IV*, conforme Tabela 4.7 do Capítulo 4, são *TRX06*, *CAM04*, *LVE04*.

Da mesma forma que anteriormente, os espectros apresentados nas Figuras 6.4 (A), 6.5 (A) e 6.6 (A) correspondem aos resultados da análise *IV* na região: 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} e os espectros apresentados nas Figuras 6.4 (B), 6.5 (B) e 6.6 (B) correspondem aos resultados da análise *IV* na região: 600 cm^{-1} a 200 cm^{-1} , para as amostras *TRX06*, *CAM04* e *LVE04*, respectivamente.

Para a amostra *TRX06*, o comportamento é semelhante a *TRX01*, Figura 6.1, com *caulinita*, *nacrita* e *haloisita*, predominantemente e a *gibbsita*. Mas aparecem algumas bandas do *quartzo*, cujos números de onda estão em 1200 cm^{-1} , 390 - 370 cm^{-1} e 257 cm^{-1} , indicadas na Figura 6.4, e revelando a presença desse mineral. Os resultados são semelhantes para o restante do *sublote* dessa amostra, conforme pode ser visto no Apêndice A, Figura A.21 a Figura A.24.



(A)



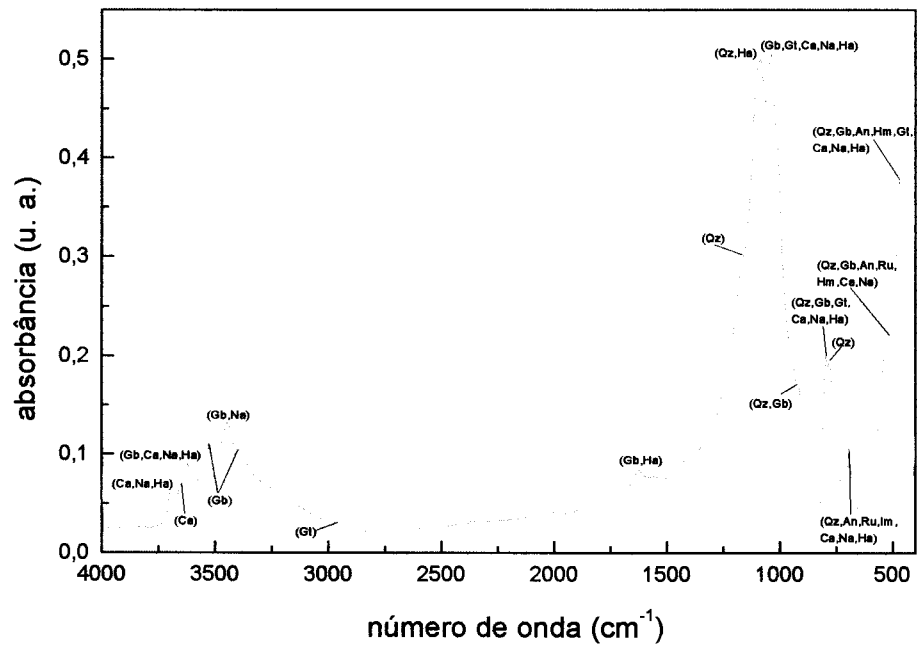
(B)

Figura 6.4-Resultado da análise IV para TRX06 na extensão: (A) de 4000 a 400 cm^{-1} e (B) 600 a 200 cm^{-1} .

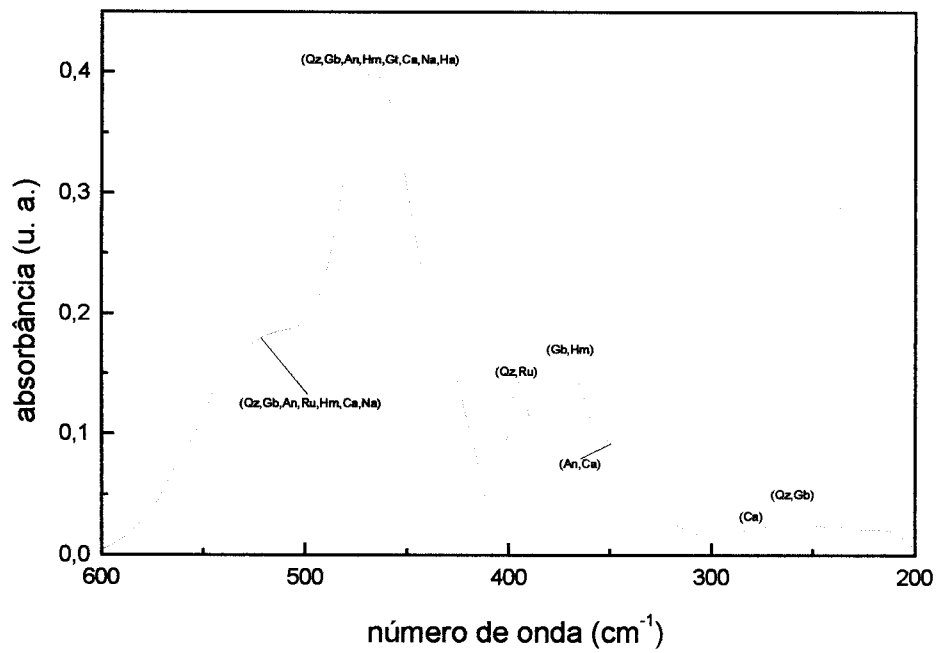
Para a amostra **CAM04**, continua o comportamento da amostra **CAM01**, **Figura 6.2**, predominância de *gibbsita* e ainda a presença dos minerais do grupo caulim e surge também evidência da presença de *quartzo*, bandas cujos números de onda estão em 1200 cm^{-1} , $390 - 370\text{ cm}^{-1}$ e 257 cm^{-1} , indicadas na **Figura 6.5**. Os resultados para o restante do *sublote* dessa amostra podem ser visto no **Apêndice B**, **Figura B.11** e **Figura B.12**.

Para a amostra **LVE04**, o comportamento é semelhante ao da amostra anterior, **CAM04**, há *caulinita*, *nacrita* e *haloisita*, ou seja, argilominerais do grupo caulim, mas predomina a *gibbsita*. O *quartzo* começa a ser evidente justificado pelas bandas em 1200 cm^{-1} , $390 - 370\text{ cm}^{-1}$ e 257 cm^{-1} , indicadas na **Figura 6.6**. No **Apêndice C**, **Figuras C.11** e **C.12**, os resultados para o restante do *sublote* dessa amostra podem ser observados.

Comparando as três amostras, **TRX06**, **CAM04** e **LVE04**, **Figuras 6.4**, **6.5**, e **6.6**, novamente na primeira há a evidência que o grupo caulim predomina, pois há presença de *caulinita*, *nacrita* e *haloisita*, seguido por *gibbsita* que nas duas últimas é a dominante, mas em todas o *quartzo* começa a se tornar evidente.

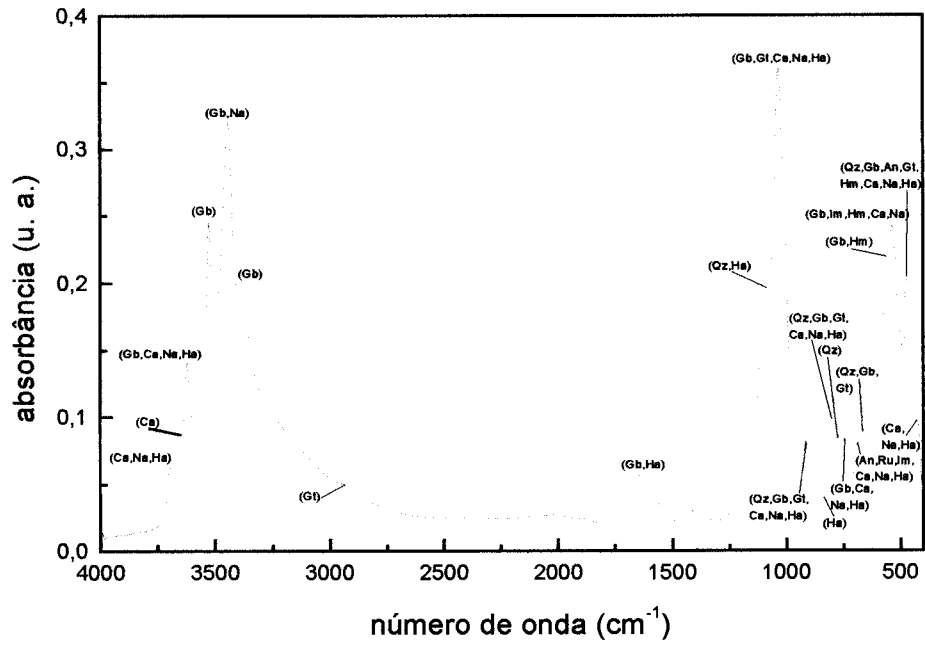


(A)

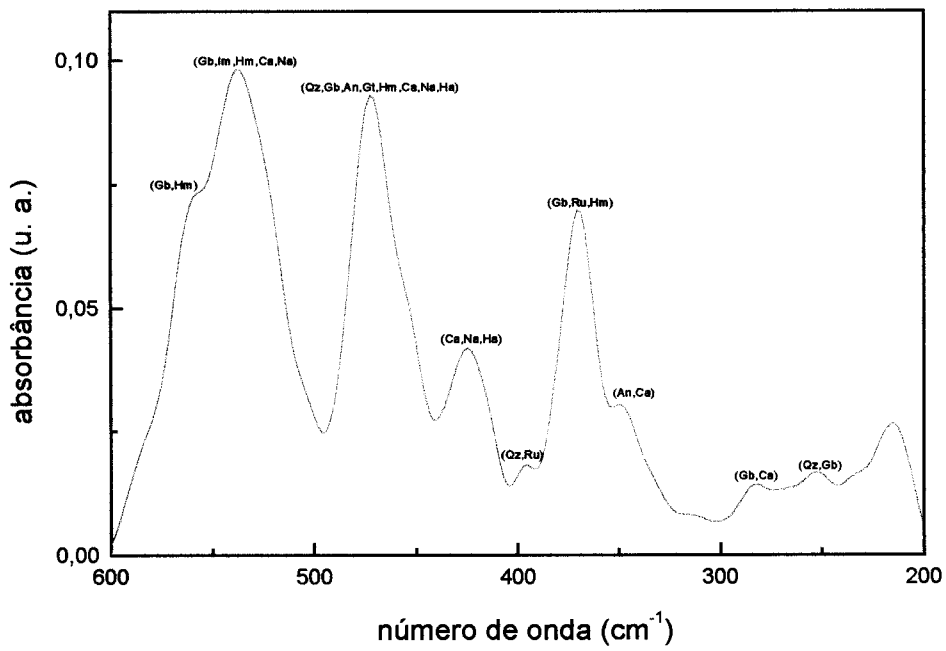


(B)

Figura 6.5-Resultado da análise IV para CAM04 na extensão: (A) de 4000 a 400 cm^{-1} e (B) 600 a 200 cm^{-1} .



(A)



(B)

Figura 6.6-Resultado da análise IV para LVE04 na extensão: (A) de 4000 a 400 cm^{-1} e (B) 600 a 200 cm^{-1} .

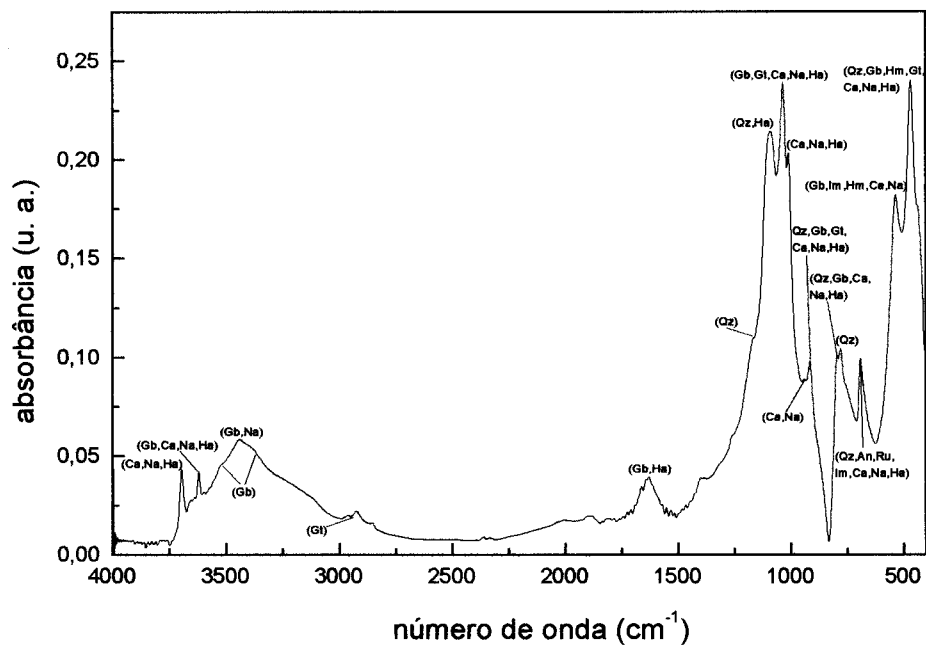
6.3-Fração areia fina (20 μm - 53 μm)

Nesse item as *frações* apresentadas que foram submetidas a análise *IV*, conforme **Tabela 4.7** do **Capítulo 4**, são as amostras **TRX11**, **CAM07**, **LVE07**.

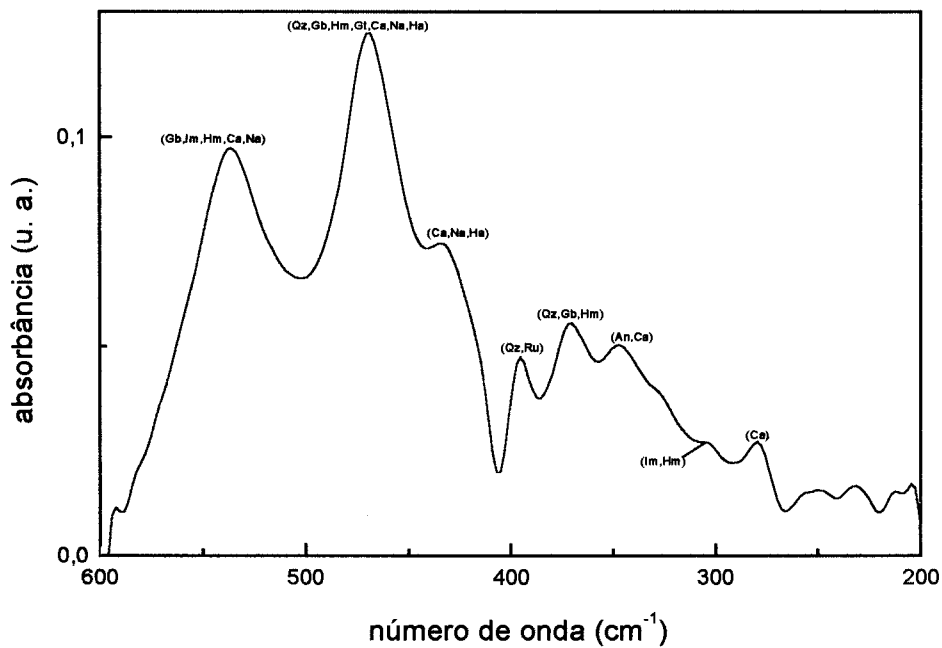
Seguindo a mesma linha de apresentação, os espectros mostrados nas **Figuras 6.7 (A)**, **6.8 (A)** e **6.9 (A)** apresentam os resultados da análise *IV* na região: 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} e os espectros mostrados nas **Figuras 6.7 (B)**, **6.8 (B)** e **6.9 (B)** apresentam os resultados da análise *IV* na região: 600 cm^{-1} a 200 cm^{-1} , para as amostras **TRX11**, **CAM07** e **LVE07**, respectivamente.

Na amostra **TRX11**, há uma nítida diminuição na presença das bandas do grupo caulim: *caulinita*, *nacrita* e *haloisita*, bandas entre 3710 cm^{-1} a 3250 cm^{-1} , e da *gibbsita*, bandas entre 3685 cm^{-1} a 3360 cm^{-1} . Aparecem mais nítidas as bandas do *quartzo*, entre 1200 cm^{-1} a 360 cm^{-1} , indicando a presença desse mineral. Os resultados são semelhantes para o restante do *sublote* dessa amostra, conforme pode ser visto no **Apêndice A**, **Figura A.25** a **Figura A.28**.

Para a amostra **CAM07**, há predominância do *quartzo*, bandas entre 1200 cm^{-1} e 257 cm^{-1} , mas a *gibbsita*, bandas entre 3685 cm^{-1} a 3360 cm^{-1} , e os minerais do grupo caulim, bandas entre 3710 cm^{-1} a 3250 cm^{-1} , ainda estão presentes. Os resultados para o restante do *sublote* dessa amostra podem ser visto no **Apêndice B**, **Figura B.13** e **Figura B.14**.

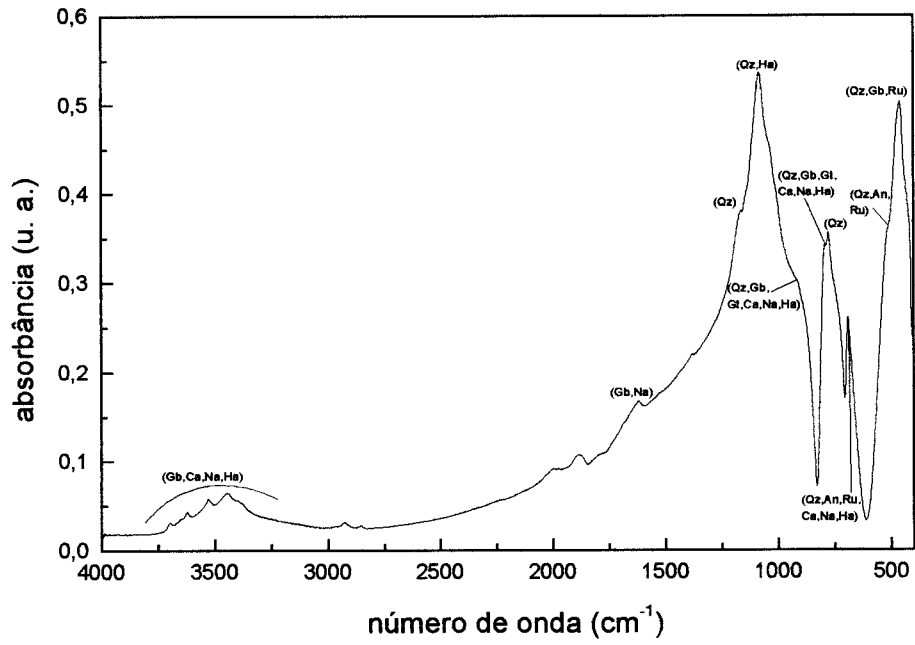


(A)

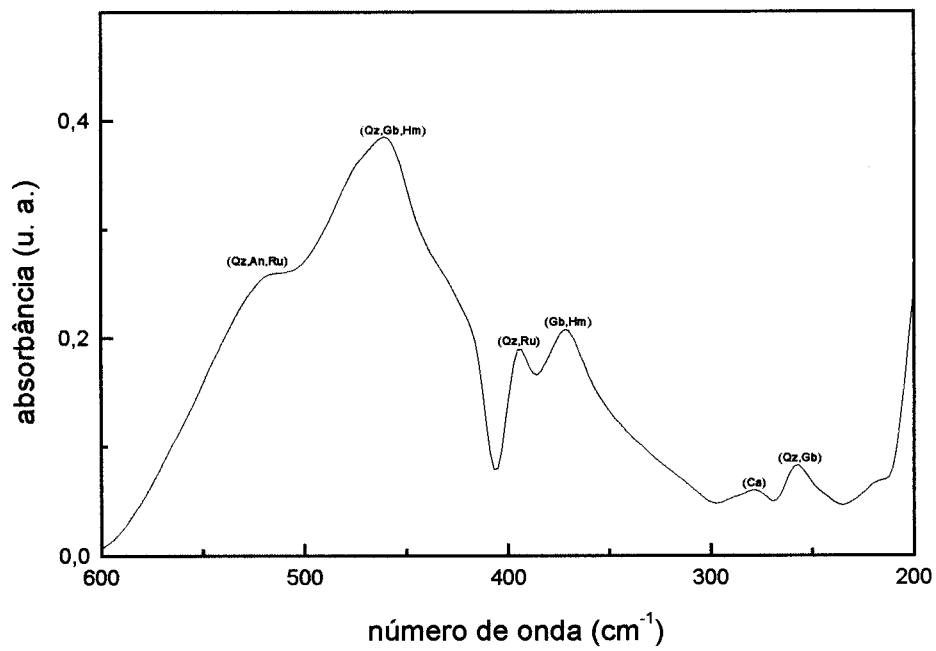


(B)

Figura 6.7-Resultado da análise IV para TRX11 na extensão: (A) de 4000 a 400 cm^{-1} e (B) 600 a 200 cm^{-1} .

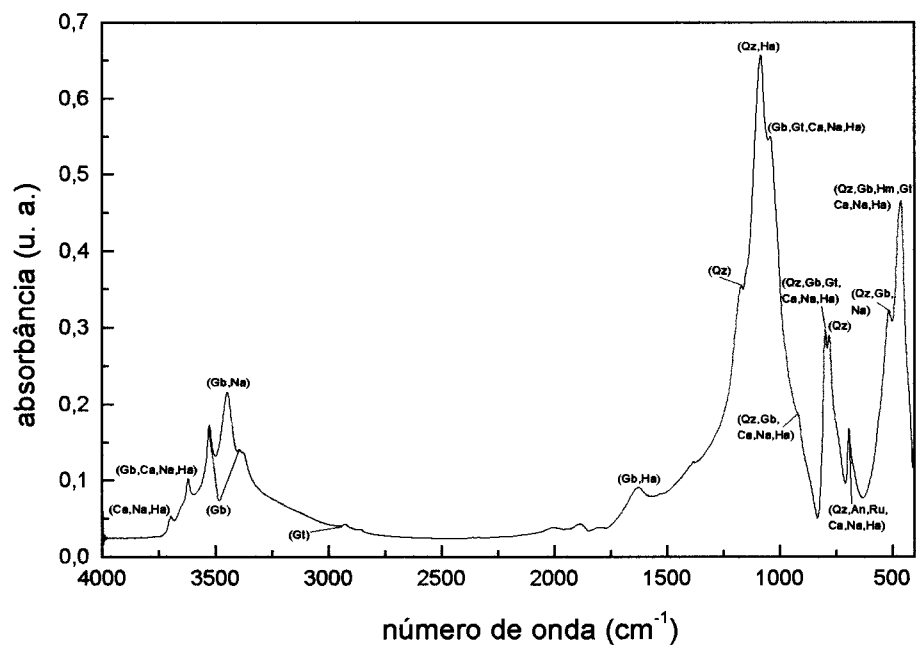


(A)

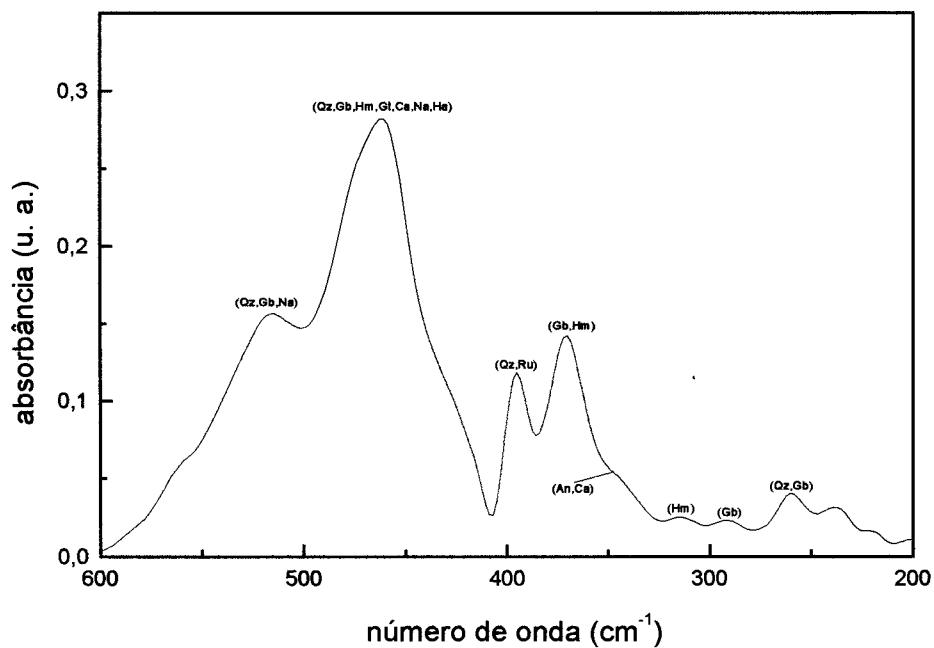


(B)

Figura 6.8-Resultado da análise IV para CAM07 na extensão: (A) de 4000 a 400 cm^{-1} e (B) 600 a 200 cm^{-1} .



(A)



(B)

Figura 6.9-Resultado da análise IV para LVE07 na extensão: (A) de 4000 a 400 cm^{-1} e (B) 600 a 200 cm^{-1} .

Para a amostra *LVE07*, o comportamento é semelhante ao da amostra anterior, há *quartzo*, bandas entre 1200 cm^{-1} e 257 cm^{-1} , mas com *gibbsita* presente, bandas entre 3685 cm^{-1} a 3360 cm^{-1} , de uma forma mais nítida do que em *CAM07*, *caulinita*, *nacrita* e *haloisita* estão presentes, justificados pelas presenças das bandas entre 3710 cm^{-1} a 3250 cm^{-1} . Os resultados para o restante do *sublote* dessa amostra podem ser observados no Apêndice C, Figura C.13 e Figura C.14.

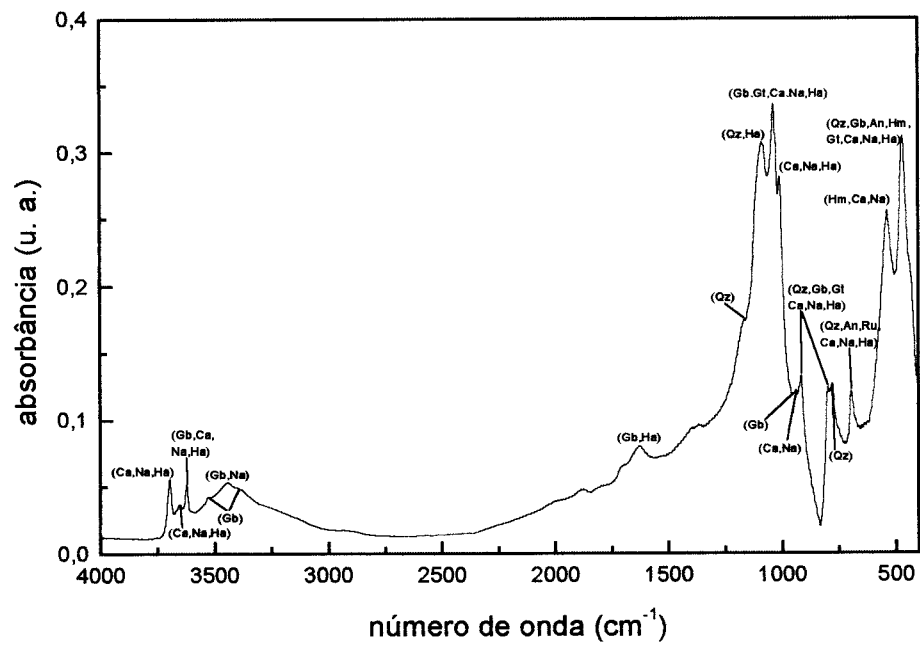
Comparando as três amostras, *TRX11*, *CAM07* e *LVE07*, Figuras 6.7, 6.8, e 6.9, o *quartzo* começa a se tornar evidente, com o grupo caulim e *gibbsita* ainda presente. Mas na primeira, o grupo caulim é superior a *gibbsita*, nas duas últimas o comportamento é inverso.

6.4-Fração areia grossa ($53\ \mu\text{m}$ - 1 mm)

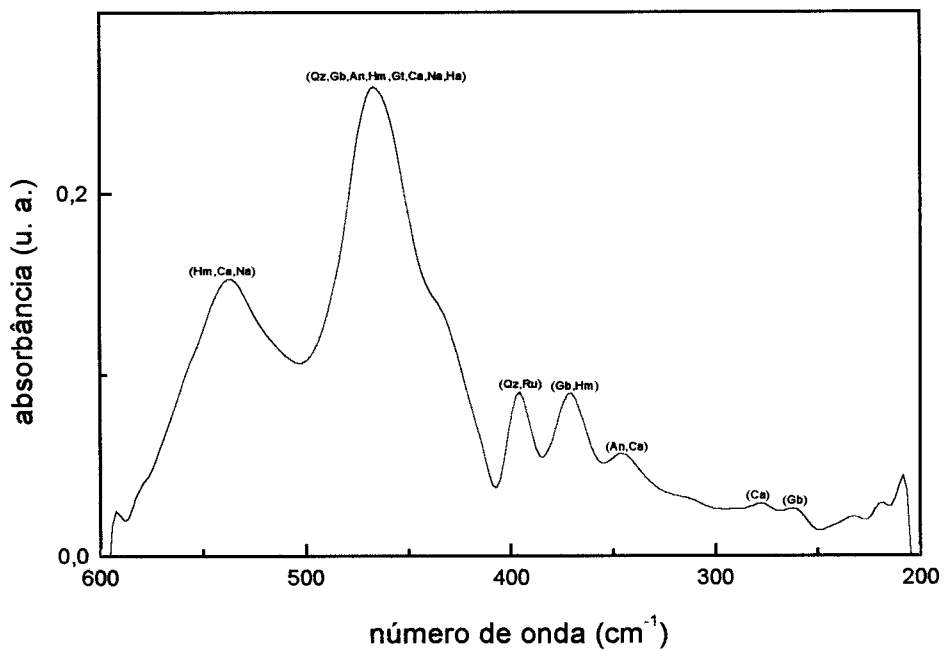
Aqui as amostras da *fração areia grossa* apresentadas, que foram submetidas a análise *IV*, conforme Tabela 4.7 do Capítulo 4, são *TRX16*, *CAM10*, *LVE10*.

Conforme a seqüência adotada, os espectros das Figuras 6.10 (A), 6.11 (A) e 6.12 (A) apresentam os resultados da análise *IV* na região: 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} e os espectros das Figuras 6.10 (B), 6.11 (B) e 6.12 (B) apresentam os resultados da análise *IV* na região: 600 cm^{-1} a 200 cm^{-1} , para as amostras *TRX16*, *CAM10* e *LVE10*, respectivamente.

A amostra *TRX16* tem a predominância de *quartzo*, devido a presença das bandas na região de 1200 cm^{-1} a 360 cm^{-1} bastante intensas. Os resultados são semelhantes para o restante do *sublote* dessa amostra, conforme pode ser visto no Apêndice A, Figura A.29 a Figura A.32.

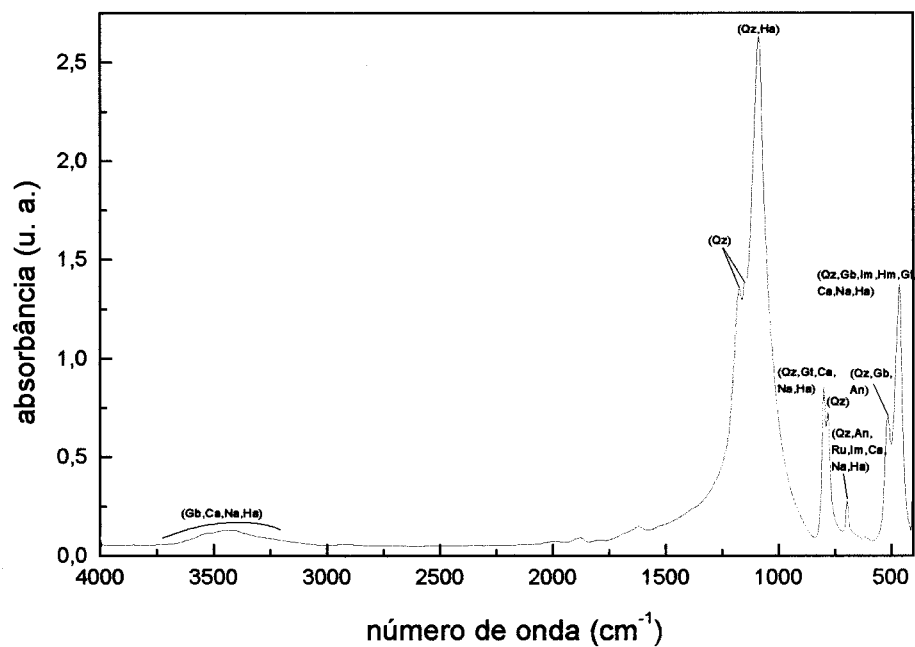


(A)

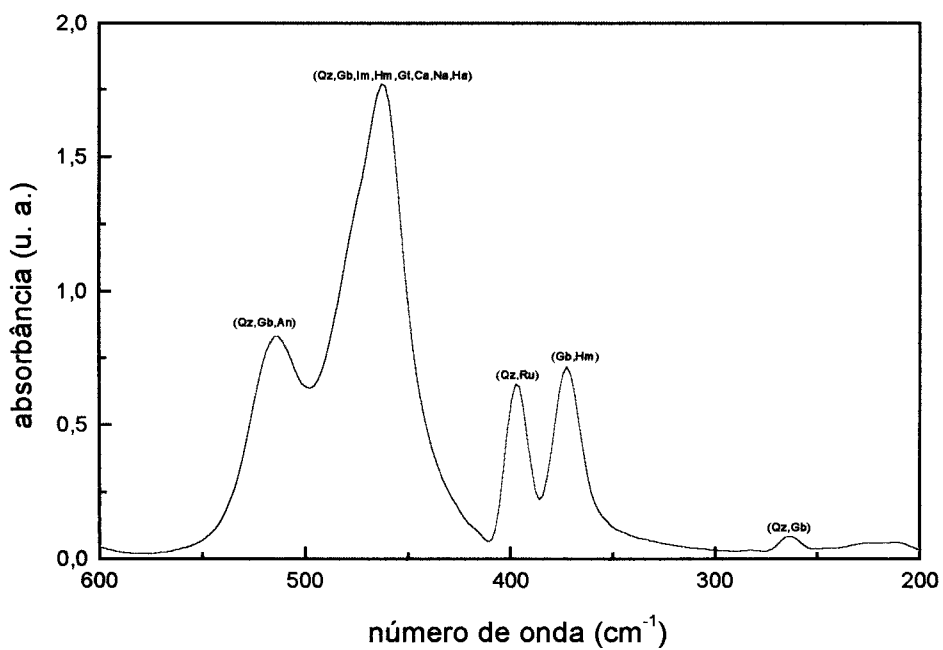


(B)

Figura 6.10-Resultado da análise IV para TRX16 na extensão: (A) de 4000 a 400 cm^{-1} e (B) 600 a 200 cm^{-1} .

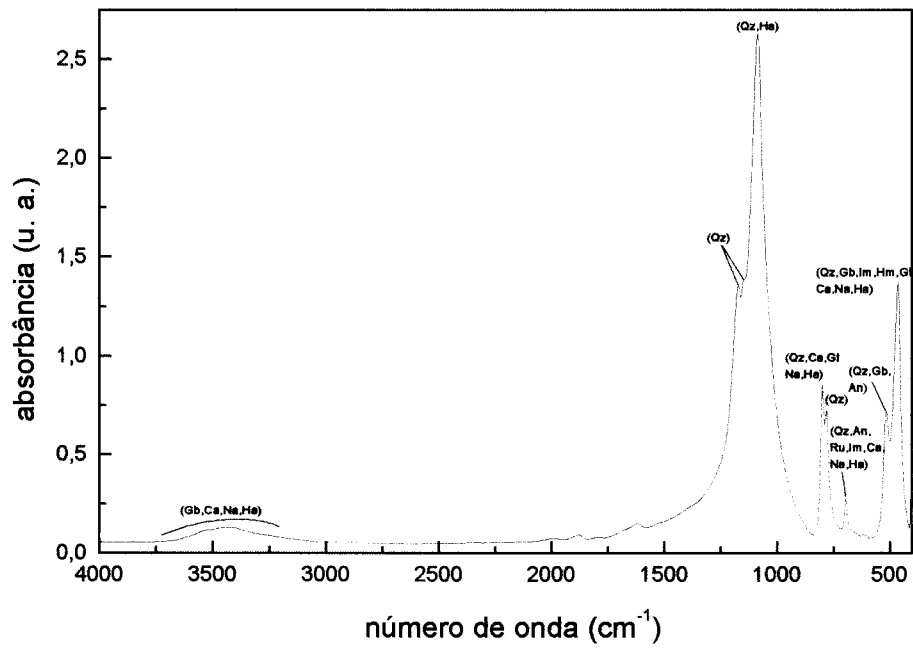


(A)

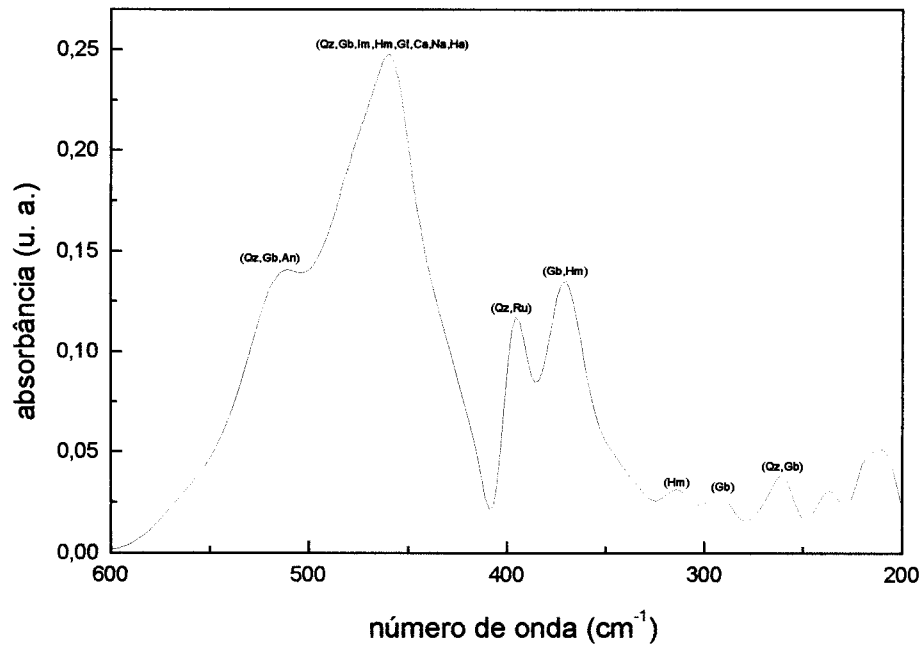


(B)

Figura 6.11-Resultado da análise IV para CAM10 na extensão: (A) de 4000 a 400 cm^{-1} e (B) 600 a 200 cm^{-1} .



(A)



(B)

Figura 6.12-Resultado da análise IV para LVE10 na extensão: (A) de 4000 a 400 cm^{-1} e (B) 600 a 200 cm^{-1} .

A amostra **CAM10** tem a predominância do *quartzo*, devido a presença das bandas na região de 1200 cm^{-1} a 257 cm^{-1} bastante intensas. Os resultados para o restante do *sublote* dessa amostra podem ser visto no **Apêndice B, Figura B.15 e Figura B.16.**

Para a amostra **LVE10**, o comportamento é semelhante ao da amostra anterior, **CAM10**, com predominância do *quartzo*, também devido a presença das bandas na região de 1200 cm^{-1} a 257 cm^{-1} bastante intensas.. No **Apêndice C, Figura C.15 e Figura C.16**, os resultados para o restante do *sublote* dessa amostra podem ser observados.

Comparando as três amostras, **TRX16, CAM10 e LVE10, Figuras 6.10, 6.11, e 6.12**, o *quartzo* é predominante em todas.

Pode-se observar, comparando cada *fração* dos solos: *Cambissolo (lote CAM)* e *Latossolo Vermelho-Escuro (lote LVE)*, uma grande semelhança de resultados. Isto pode ser verificado comparando os pares de **Figuras: 6.2 e 6.3, 6.5 e 6.6, 6.8 e 6.9, 6.11 e 6.12.**

Já, se comparadas às diferentes *frações* de um mesmo *solo*, é observável nas duas *frações* de granulometria maior o *quartzo* como predominante, e nas de menor predominância de argilominerais independentemente do *solo*, conforme **Figuras 6.1 a 6.12.**

Capítulo 7

Resultados das técnicas de MB

A apresentação iniciada aqui traz os resultados da análise de **MB**, efetuada para auxiliar a confirmação ou negação da presença de *ilmenita*, *hematita*, *goethita* e *magnetita*, ou seja, caracterizar os óxidos de ferro presentes nas amostras uma vez que as técnicas **FRX** e “**ICP-AES**” acusaram a presença de óxidos do elemento **Fe**, e a técnica de **IV**, sugere a presença dos minerais citados acima.

7.1-Fração argila ($\leq 2 \mu\text{m}$)

As amostras submetidas a **MB** foram somente os *sublotes* da *fração argila*, e são apresentados as seguintes: **TRX01**, **CAM01**, e **LVE01**, conforme **Tabela 4.7** do **Capítulo 4**. Os espectros apresentados nas **Figuras 7.1, 7.2, e 7.3** mostram os resultados da análise **MB**, para essas amostras.

A amostra **TRX01**, mostra a presença dos óxidos de ferro: *hematita*, *goethita* e *magnetita*. Esta afirmação pode ser feita já que o ajuste do perfil é confirmado utilizando dados do sexteto da *hematita*, dubleto da *goethita* e um dos sextetos da *magnetita*, cujo valor é o do campo mais baixo. Os dados iniciais são os da literatura já citada no **Capítulo 3**, **Tabela 3.6** para a *hematita*, **Tabela 3.7** para a *goethita* e **Tabela 3.8** para a *magnetita*.

A **Tabela 7.1** apresenta os dados finais do ajuste do perfil juntamente com a porcentagem em massa de cada óxido presente para a amostra **TRX01**.

Os outros dados e resultados referente a este *sublote* são mostrados no **Apêndice A**, **Figuras A.33 a A.36** e **Tabelas A.5 a A.8**.

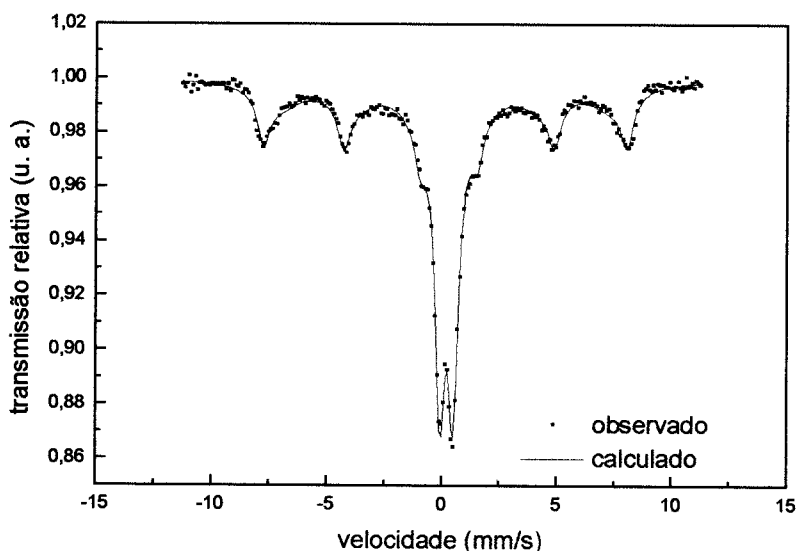


Figura 7.1-Resultado da análise de MB para amostra TRX01.

Tabela 7.1-Dados referentes ao ajuste do perfil da análise de MB para amostra TRX01.

<i>TRX01</i>		
parâmetros	valores	erro
<i>dubleto goethita</i>		
desdobramento quadrupolar (mm/s)	0,576	0,003
deslocamento isomérico (mm/s)	0,364	0,002
AR (%)	39	
<i>sexteto hematita</i>		
Campo hiperfino (kG)	489,6	0,7
desdobramento quadrupolar (mm/s)	-0,17	0,01
deslocamento isomérico (mm/s)	0,360	0,007
AR (%)	16	
<i>sexteto magnetita</i>		
Campo hiperfino (kG)	449	6
desdobramento quadrupolar (mm/s)	-0,07	0,05
deslocamento isomérico (mm/s)	0,32	0,03
AR (%)	45	

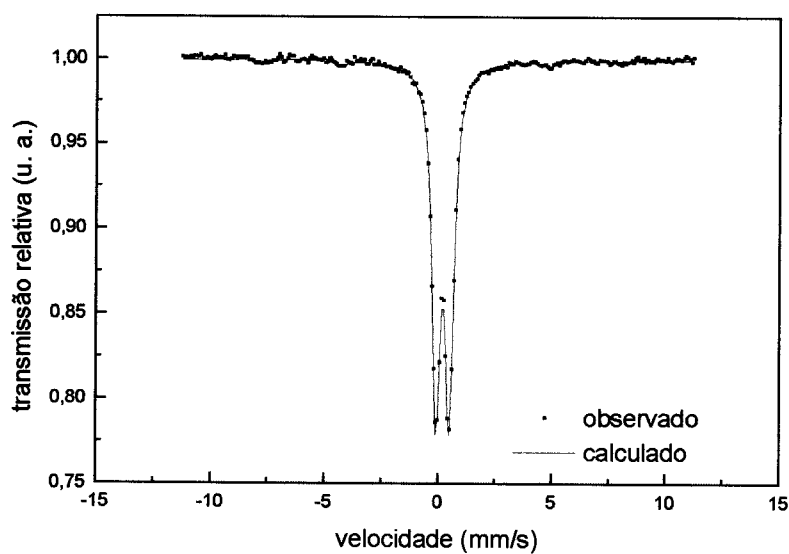


Figura 7.2-Resultado da análise de MB para amostra CAM01.

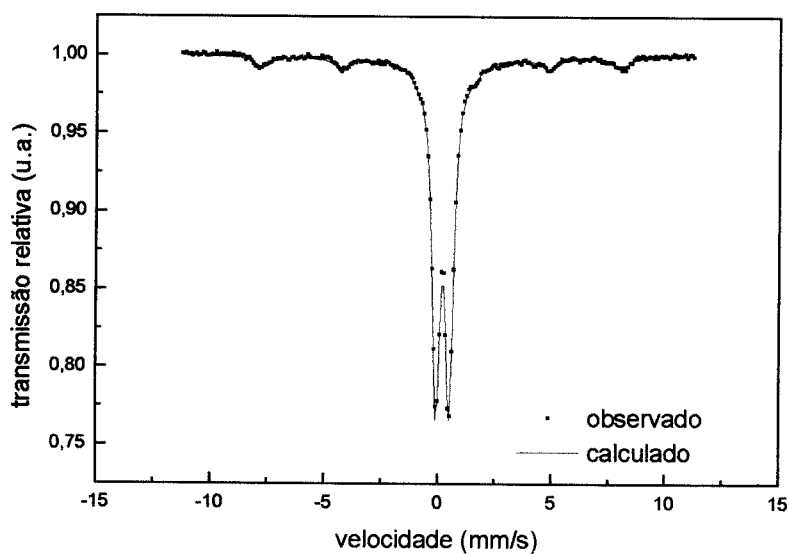


Figura 7.3 - Resultado da análise de MB para amostra LVE01.

As amostras CAM01 e LVE01, Figuras 7.2 e 7.3, respectivamente, mostram a presença dos óxidos de ferro: *hematita*, *goethita*. O ajuste do perfil utilizando dados

do sexteto da *hematita* e dubleto da *goethita* confirmam a presença deste dois minerais. Os dados iniciais são os da literatura conforme **Capítulo 3, Tabela 3.6** para a *hematita*, **Tabela 3.7** para a *goethita*.

A **Tabela 7.2** apresenta os dados finais do ajuste do perfil juntamente com a porcentagem em massa de cada óxido presente para amostra **CAM01**.

Da mesma forma a **Tabela 7.3** traz os dados finais do ajuste do perfil juntamente com a porcentagem em massa de cada óxido presente para amostra **LVE01**.

Aqui também é lembrado que os dados e resultados do *sublote* referentes à **CAM01** estão apresentados no **Apêndice B, Figuras B.17 e B.18, e Tabelas B.5 e B.6**.

E para o *sublote* referente à amostra **LVE01** é apresentado no **Apêndice C, Figuras C.17 e C.18, e Tabelas C.5 e C.6**.

Tabela 7.2-Dados referentes ao ajuste do perfil da análise de **MB** para amostra **CAM01**.

CAM01		
parâmetros	valores	erro
<i>dubleto goethita</i>		
desdobramento quadrupolar (mm/s)	0,589	0,001
deslocamento isomérico (mm/s)	0,3598	0,0006
AR (%)	95	
<i>sexteto hematita</i>		
campo hiperfino (kG)	490	2
desdobramento quadrupolar (mm/s)	-0,15	0,06
deslocamento isomérico (mm/s)	0,32	0,03
AR (%)	5	

Tabela 7.3-Dados referentes ao ajuste do perfil da análise de MB para amostra LVE01.

<i>LVE01</i>		
parâmetros	valores	erro
<i>dubleto goethita</i>		
desdobramento quadrupolar (mm/s)	0,5911	0,0009
deslocamento isomérico (mm/s)	0,3509	0,0005
AR (%)	81	
<i>sexteto hematita</i>		
campo hiperfino	487	1
desdobramento quadrupolar	-0,21	0,03
deslocamento isomérico	0,36	0,01
AR (%)	19	

Comparando as amostra *TRX01*, *CAM01* e *LVE01*, o que diferencia a primeira das outras duas e a presença de *magnetita*.

Algumas observações pertinentes são feitas neste momento e exposta a seguir.

Em relação à *magnetita*, há uma grande dúvida de sua presença na *fração argila*. Este mineral é muito instável para estar presente em condições de *solos tropicais* como é o caso da *Terra Roxa Estruturada Eutrófica* que além de tudo é um solo velho e bem drenado. Talvez esteja presente uma solução sólida de *magnetita-maghemita*. Vale lembrar que uma investigação foi realizada na tentativa de ajustar os parâmetros referentes ao mineral *maghemita*, mas essa não foi bem sucedida.

Existem algumas implicações na análise de MB quanto ao tamanho de partícula de amostra cujos constituintes são os minerais *hematita* e *goethita*. Com relação a *hematita*, partículas ultrafinas deste mineral exibem superparamagnetismo devido ao decréscimo do tempo de relaxação com o tamanho de partícula. Um padrão de seis linhas é apresentado somente por amostras com tamanho de partícula grandes maiores

ou iguais a 180 Å. Já as mistura de *hematita* e *goethita* com pequeno tamanho de partícula mostram dois tipos de formas de linhas: o espectro consiste da superposição de um sexteto alargado e um dubleto paramagnético. Abaixo da temperatura de Néel (393 K), a *goethita* é ferromagnética o que gera um espectro de seis linhas. A temperatura ambiente ela possui um deslocamento isomérico de 0,37mm/s e um campo hiperfino de 38,2 T. Contudo, a *goethita* estequiométrica quase não existe na natureza. Com o aumento da substituição isomórfica e a eliminação do tamanho de partícula faz com que o ordenamento magnético desapareça e o espectro passa a ser um dubleto paramagnético (Mitra; 1992).

Diante de tais observações, uma investigação futura será realizada com *MB* nas frações mais grosseiras com o intuito de sanar as dúvidas apresentadas aqui.

Capítulo 8

Resultados dos testes preliminares com DRX



Neste Capítulo são apresentados os resultados dos testes preliminares com **DRX** efetuados somente com as amostras da *fração argila* ($\leq 2 \mu\text{m}$).

8.1-Testes preliminares e a fração argila ($\leq 2 \mu\text{m}$)

Os testes com **DRX** foram realizados para a confirmação da *haloisita* 7 Å. Para estes testes as amostras foram secas a 100 °C por 24 horas e depois os dados coletados a temperatura ambiente. Em seguida, as amostras foram embebidas em etileno-glicol e novamente coletadas a temperatura ambiente. Os resultados destes testes são apresentados para amostra **TRX01**, na **Figura 8.1**, para amostra **CAM01**, na **Figura 8.3** e para amostra **LVE01**, na **Figura 8.5**.

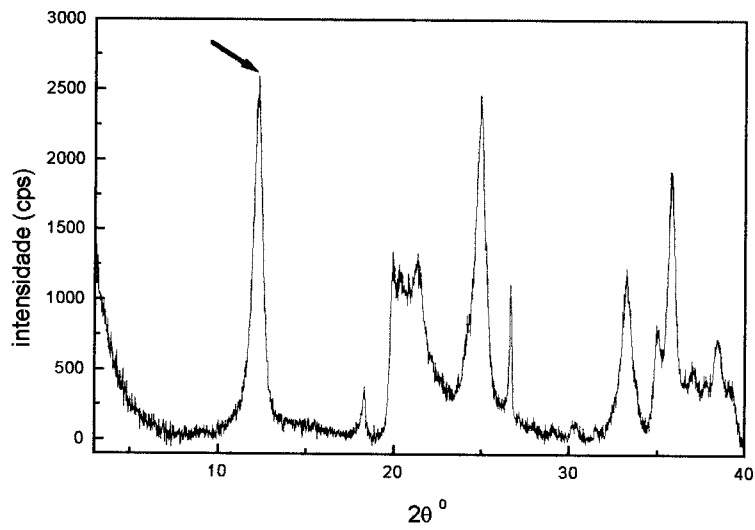
Foram realizadas análises de **DRX**, a várias temperaturas *in situ*, para observar o comportamento da amostra em relação ao aquecimento. Na **Figura 8.2** este comportamento é mostrado para amostra **TRX01**, na **Figura 8.4** o comportamento para amostra **CAM01** e na **Figura 8.6** o comportamento para amostra **LVE01**.

Em todas as figuras deste capítulo foram utilizados como referência de identificação os picos diagnósticos de **DRX**, conforme apresentados nas tabelas dos respectivos minerais no **Capítulo 4**. E ainda, no caso dos tratamentos térmicos foi feita uma indicação no pico de **DRX** do mineral correspondente, e em alguns casos por haver grande superposições de picos de **DRX** indicou-se a região que reúne os picos dos prováveis minerais presentes. Em todos os casos os picos acima de $2\theta = 40^\circ$, não foram identificados por estarem em superposição com outros, devido ao número elevado de minerais presentes, e porque suas intensidades relativas se apresentarem menores que as intensidades dos picos indicados.

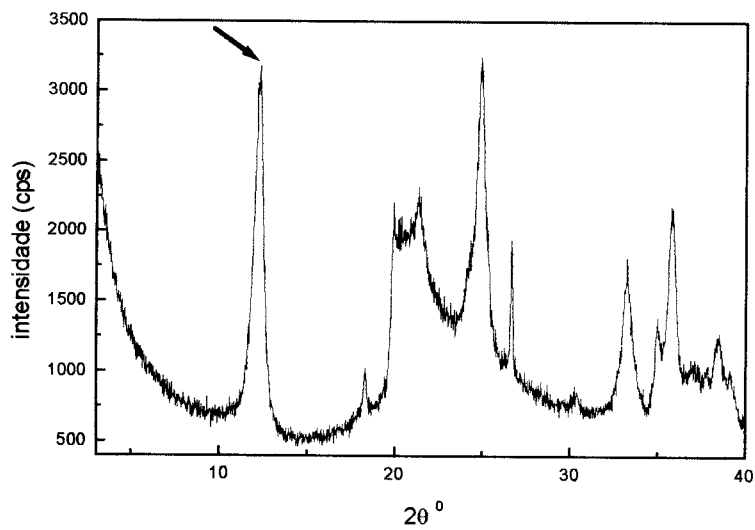
Na **Figura 8.1 (A)** o difratograma mostra o pico de difração, indicado pela flecha, do grupo caulim e, portanto a *haloisita* poderia ser *haloisita* 7 Å ou *haloisita* 10 Å. Já na **Figura 8.1 (B)** o difratograma mostra o mesmo pico na mesma posição da anterior, indicando possibilidade de haver *haloisita* 7 Å, pois se houvesse algum deslocamento para valores menores de 2θ correspondentes à distância interplanar de 10 Å, haveria *haloisita* 10 Å. A *haloisita* 10 Å tem tal comportamento, pois por se tratar de uma forma de maior hidratação, poderia estar presente na amostra na forma desidratada e seu pico de difração estaria superposto ao da posição 2θ para a *haloisita* 7 Å. Ao ser aplicado, o etileno-glicol produziria um inchamento, devido à acomodação desse complexo entre as *camadas 1:1*, confirmando sua presença. É válido lembrar que a *haloisita* 7 Å não apresenta esse comportamento de inchamento devido a sua estrutura cristalina (Brown, 1980; Brown & Brindley, 1980; Schenato, 1992; Schenato & Formoso, 1993; Moore & Reynolds 1989).

Quando a amostra é aquecida a 350°C, conforme pode ser observado na **Figura 8.2**, já se observa a ausência do pico de difração da *gibbsita*, por ter se tornado amorfa. No tratamento a 475 °C a região característica do grupo caulim tem uma boa diferenciação mostrando a transformação da *haloisita* 7 Å em material amorfo. Já no tratamento a 575°C, praticamente os picos na região do grupo caulim somem, indicando que houve a transformação da *caulinita* e *nacrita* em amorfos. Nota-se que nesta temperatura aparece um pico do *anatásio*, indicado por (An) que estava presente, mas mascarado pelo grupo caulim. A medida que as temperaturas aumentam é possível observar uma definição dos picos da *hematita* indicado por (Hm) no difratograma a 575 °C, mostrando as transformações dos outros óxidos de ferro, por exemplo *goethita* e *magnetita*, em *hematita*, além de uma indicação de que a mesma

estava presente e com o tratamento térmico foi resolvido o problema da superposição de picos com os dois minerais já citados (Brown, 1980; Brown & Brindley, 1980).



(A)



(B)

Figura 8.1-Testes com a **DRX** para amostra **TRX01**, (A) seca a 100 °C e coletada a temperatura ambiente e (B) embebida em etileno-glicol.

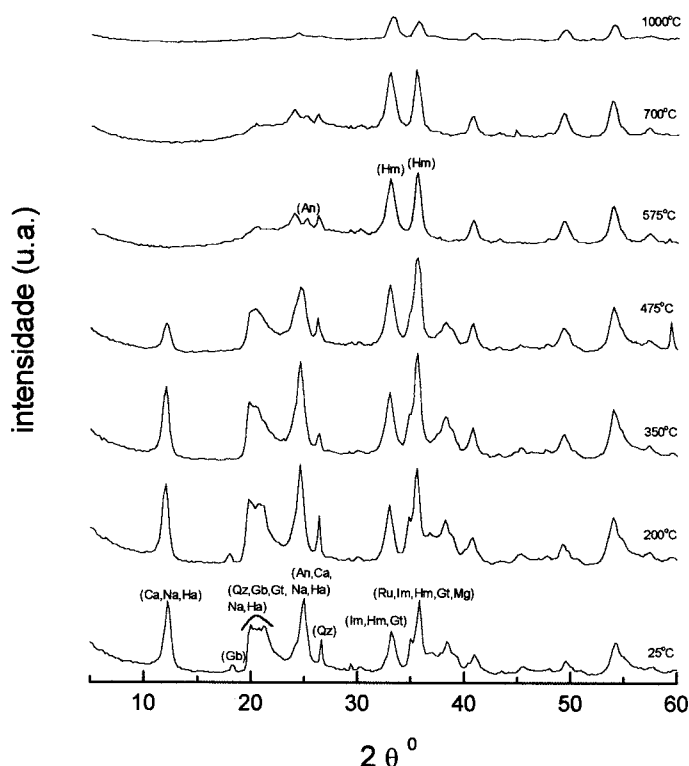
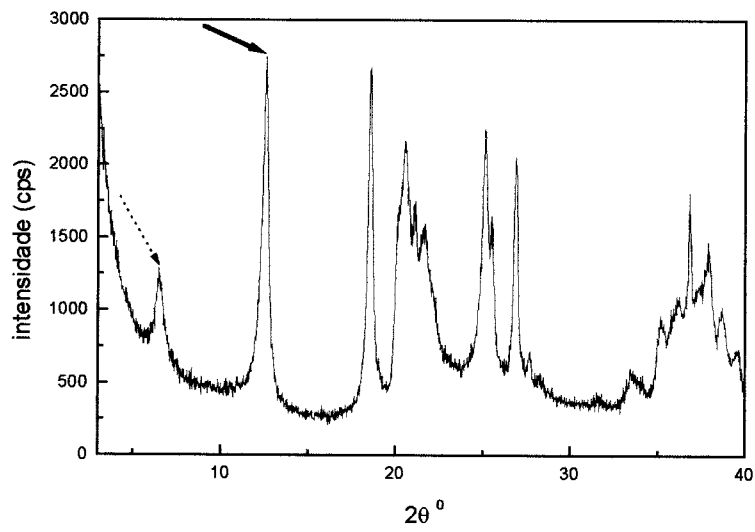


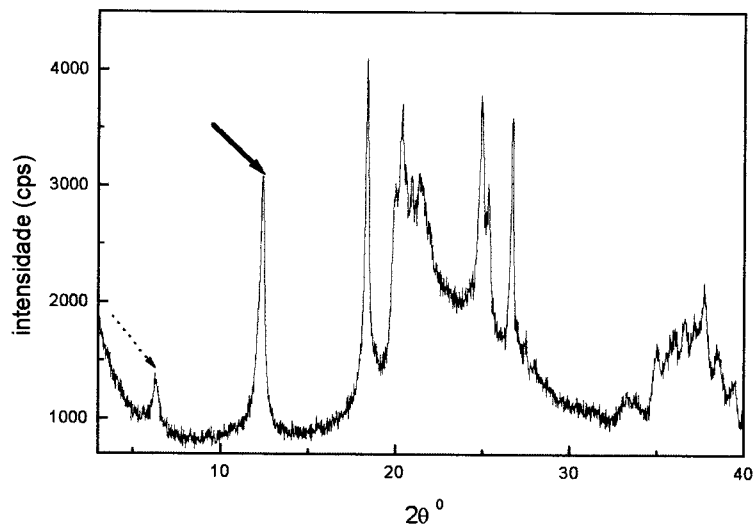
Figura 8.2-Testes com a **DRX** para amostra **TRX01**, tratamentos térmicos: 25 °C, 200 °C, 350 °C, 475 °C, 575 °C, 700 °C, 1000 °C.

Os dados dos testes preliminares para o restante deste *sublote* são semelhantes a este e são apresentados no **Apêndice A**, **Figuras A.37 a A.44**.

Para amostra **CAM01**, o comportamento é semelhante ao da amostra **TRX01**, **Figura 8.1**. Assim na **Figura 8.3 (A)** o difratograma também mostra o pico de difração, indicado pela flecha, do grupo caulim e, portanto a *haloisita* podendo ser *haloisita* 7 Å ou *haloisita* 10 Å. E a **Figura 8.3 (B)** mostra novamente o mesmo pico na mesma posição da anterior, indicando que a possibilidade de haver *haloisita* 7 Å. Uma observação deve ser feita com respeito ao pico de difração dado próximo a $2\theta = 6^\circ$. Não foi possível sua atribuição a qualquer tipo de mineral.



(A)



(B)

Figura 8.3-Testes com a *DRX* para amostra *CAM01*, (A) seca a 100 °C e coletada a temperatura ambiente e (B) embebida em etileno-glicol.

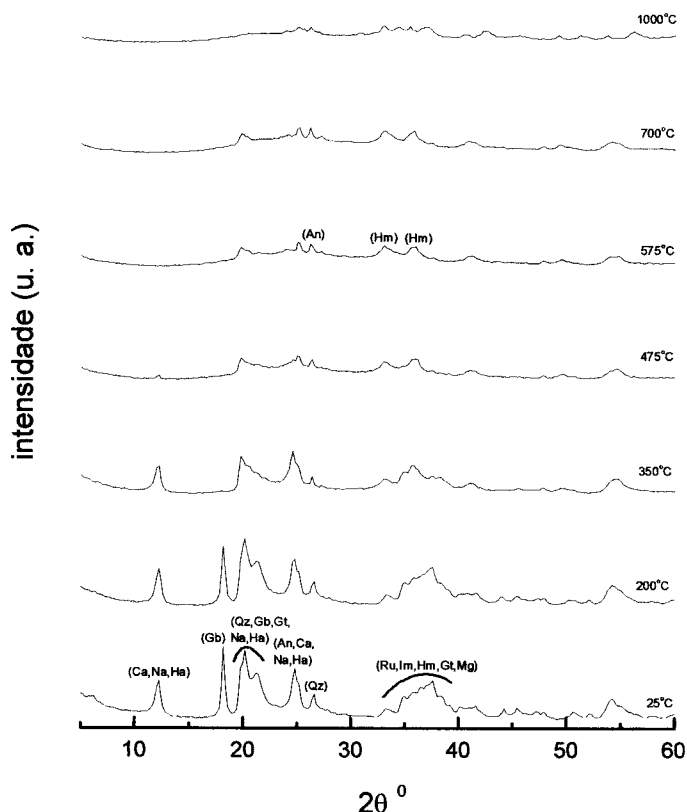


Figura 8.4-Testes com a DRX para amostra CAM01, tratamentos térmicos: 25 °C, 200 °C, 350 °C, 475 °C, 575 °C, 700 °C, 1000 °C.

Nos tratamentos térmicos o comportamento também é semelhante ao da amostra TRX01, Figura 8.2. Quando a amostra é aquecida a 350°C, já se observa a ausência do pico de difração da gibbsita, que nesta amostra é muito mais proeminente que na anterior. Também no tratamento a 475 °C a região característica do grupo caulim tem uma boa diferenciação e ainda mais nítida que a amostra anterior e possivelmente isso se dá pela transformação da haloisita 7 Å em material amorfo. No tratamento a 575°C, os picos na região do grupo caulim somem, indicando que houve a transformação da caulinita e nacrita em amorfos, e de novo, como na anterior, amostra TRX01, a esta temperatura, aparece um pico do anatásio, indicado por (An)

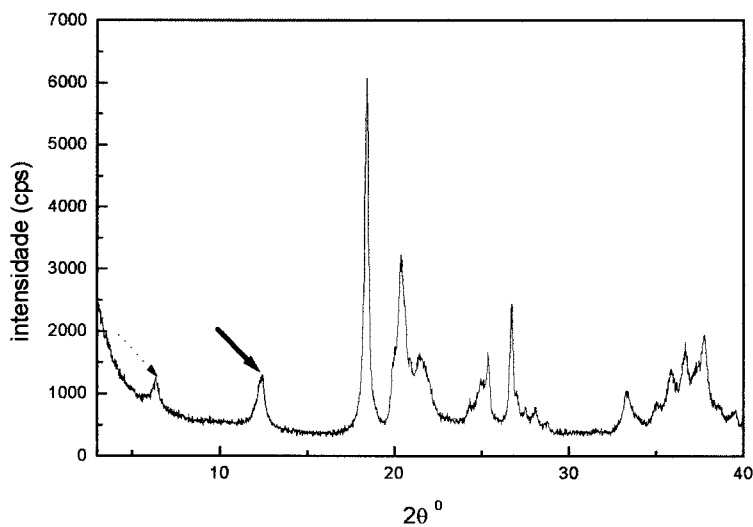
que estava presente, mas ainda mascarado pelos picos de difração do grupo caulim. E como na anterior a medida que as temperaturas aumentam é possível observar uma definição dos picos da *hematita* indicado por (Hm) no difratograma a 575 °C, mostrando as transformações dos outros óxidos de ferro em *hematita*.

Os dados dos testes preliminares para o restante deste *sublote* são semelhantes a este e estão presentes no Apêndice B, Figuras B.19 a B.22.

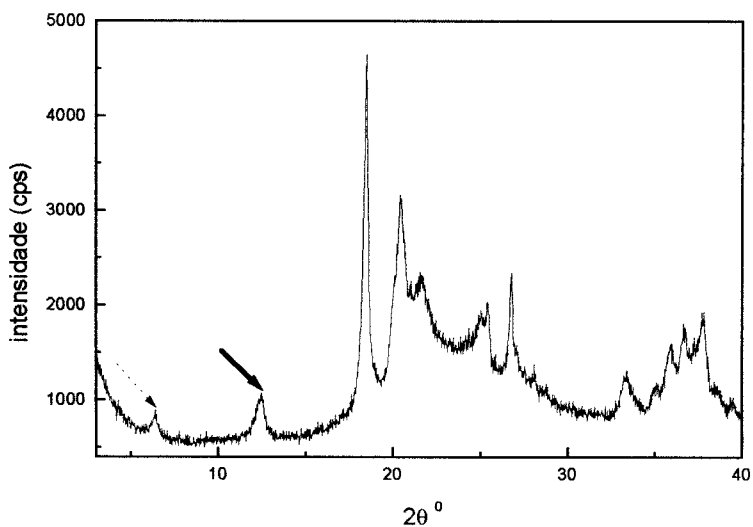
Para amostra *LVE01*, o comportamento é semelhante ao das amostras anteriores *TRX01*, Figura 8.1, e *CAM01*, Figura 8.3. Portanto no difratograma mostrado na Figura 8.5 (A) o pico de difração, indicado pela flecha, do grupo caulim pode conter a superposição da *haloisita* sendo *haloisita* 7 Å ou *haloisita* 10 Å. E na Figura 8.5 (B) mostra novamente o mesmo pico na mesma posição da anterior, indicando *haloisita* 7 Å. Aqui também se faz necessário a mesma observação da amostra *CAM01*, Figura 8.3, com respeito ao pico de difração dado próximo a $2\theta = 6^\circ$. Este pico não foi atribuído a qualquer tipo de mineral.

Novamente os tratamentos térmicos também mostram comportamento semelhante ao das amostras anteriores, *TRX01*, Figura 8.2, e *CAM01*, Figura 8.4, ou seja, quando a amostra é aquecida a 350°C, já se observa a ausência do pico de difração da *gibbsita*, que nesta amostra é muito mais proeminente que nas anteriores. No tratamento a 475 °C a região característica do grupo caulim praticamente desaparece, possivelmente pela transformação da *haloisita* 7 Å em material amorfo. No tratamento a 575°C, os picos na região do grupo caulim somem definitivamente, indicando que houve a transformação da *caulinita* e *nacrita* em amorfos, e como nas anteriores, amostras *TRX01* e *LVE01*, a esta temperatura, aparece um pico do *anatásio*, indicado por (An) que estava presente, mas ainda mascarado pelo grupo

caulim. Da mesma forma que as anteriores, a medida que as temperaturas aumentam é possível observar uma definição dos picos da *hematita* indicado por (Hm) no difratograma a 575 °C, mostrando as transformações dos outros óxidos de ferro em *hematita*.



(A)



(B)

Figura 8.5-Testes com a *DRX* para amostra *LVE01*, (A) seca a 100 °C e coletada a temperatura ambiente e (B) embebida em etileno-glicol.

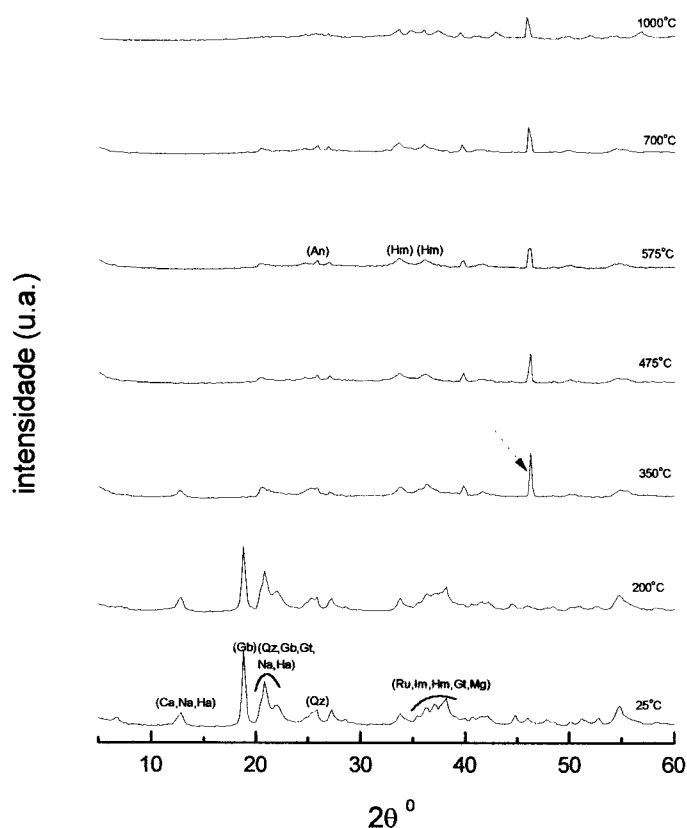


Figura 8.6-Testes com a **DRX** para amostra **LVE01**, tratamentos térmicos: 25 °C, 200 °C, 350 °C, 475 °C, 575 °C, 700 °C, 1000 °C.

Ainda resta observar que a partir do tratamento térmico a 350 °C apareceu um pico de difração, indicado na **Figura 8.6** com uma flecha tracejada, que não foi identificado.

Os dados dos testes preliminares para o restante deste *sublote* são semelhantes a este e estão presentes no **Apêndice C**, **Figuras C.19** a **C.22**.

Capítulo 9

Resultados das técnicas de DRX e MR

Neste capítulo são apresentados os resultados da **DRX** e **MR** para amostras dos lotes **TRX**, **CAM** e **LVE**. Nas **Figuras 9.1, 9.3, 9.5, 9.7, 9.9, 9.11, 9.13 a 9.18**, tem-se a seguinte notação:

difratograma obtido pela **DRX** (pontos vermelhos), ajuste do perfil pelo **MR** (contínuo azul), e diferença entre o difratograma e o ajuste do perfil (verde).

Nas mesmas **Figuras** indicam-se as posições dos picos de difração dos minerais presentes, variável de acordo com a amostra em estudo e, portanto a cor de indicação do mineral está de acordo com a cor indicada nas **Tabelas 9.1 a 9.12**, que traz o conjunto dos resultados obtidos para cada amostra estudada.

9.1-Fração argila ($\leq 2 \mu m$)

Neste item são apresentados os resultados das amostras **TRX01 CAM01** e **LVE01**, conforme **Tabela 4.7** do **Capítulo 4**.

O resultado gráfico do ajuste do perfil com o **MR** para amostra **TRX01** é apresentado na **Figura 9.1**.

A **Figura 9.2** traz o resultado gráfico da análise quantitativa, porcentagem em massa dos minerais, obtida através do **MR** para amostra **TRX01**. O conjunto dos resultados obtidos pelo **MR** para a mesma é apresentado na **Tabela 9.1**.

Todos os resultados para o restante deste sublote são semelhantes e estão presentes no **Apêndice A, Figuras A.45 a A.52 e Tabelas A.9 a A.12**.

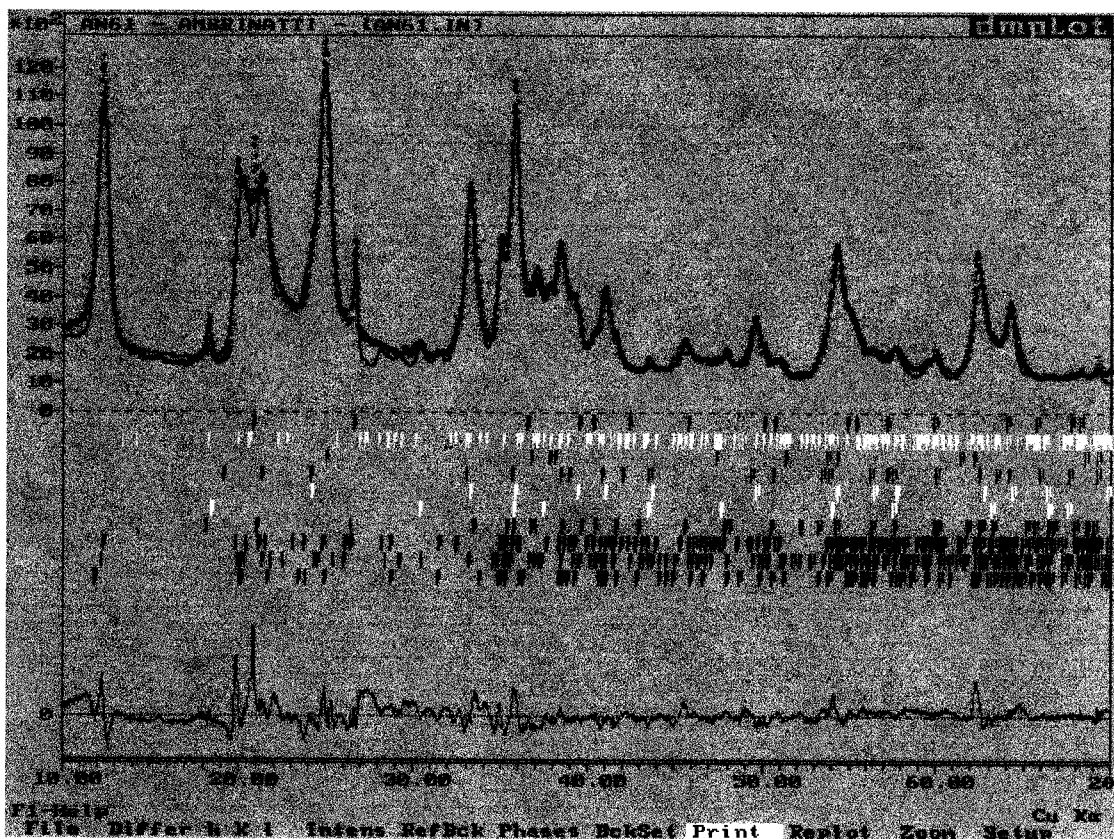


Figura 9.1-Resultado gráfico do ajuste do perfil com o MR para amostra TRX01.

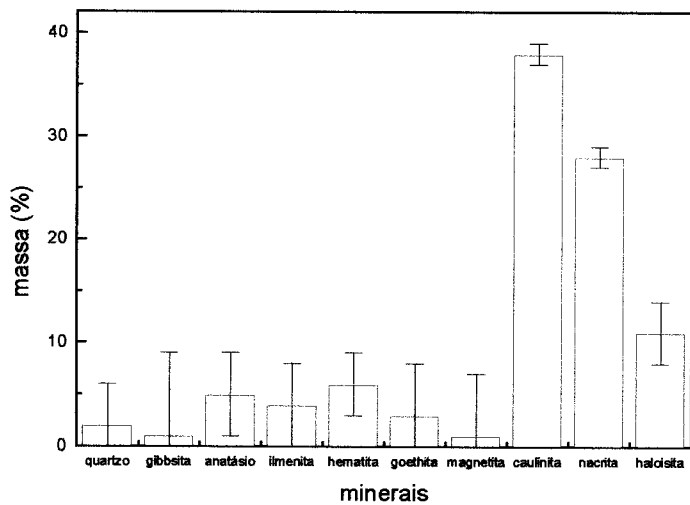


Figura 9.2-Porcentagem em massa dos minerais presentes na amostra TRX01, resultado do MR.

Tabela 9.1-Resultados do MR para amostra TRX01.

Amostra: TRX01					
fases	R _B %	R _F %	% massa	índices	gerais
hematita goethita	11,02	4,75	2 (4)	R _p %	7,32
	19,49	8,11	1 (8)	R _{WP} %	9,60
	4,52	3,22	5 (4)	R _{EXP} %	1,80
	6,22	3,41	4 (4)	S	5,31
	4,78	3,33	6 (3)	radiação	de fundo:
	9,13	4,03	3 (5)	polinômio	de 4ª ordem
	10,85	6,44	1 (6)	arquivo:	AN61.IN
	5,13	3,42	38 (1)		
	6,46	3,90	28 (1)		
	8,50	4,70	11 (3)		

Na Figura 9.3 o resultado gráfico do ajuste do perfil com o MR é apresentado para amostra CAM01.

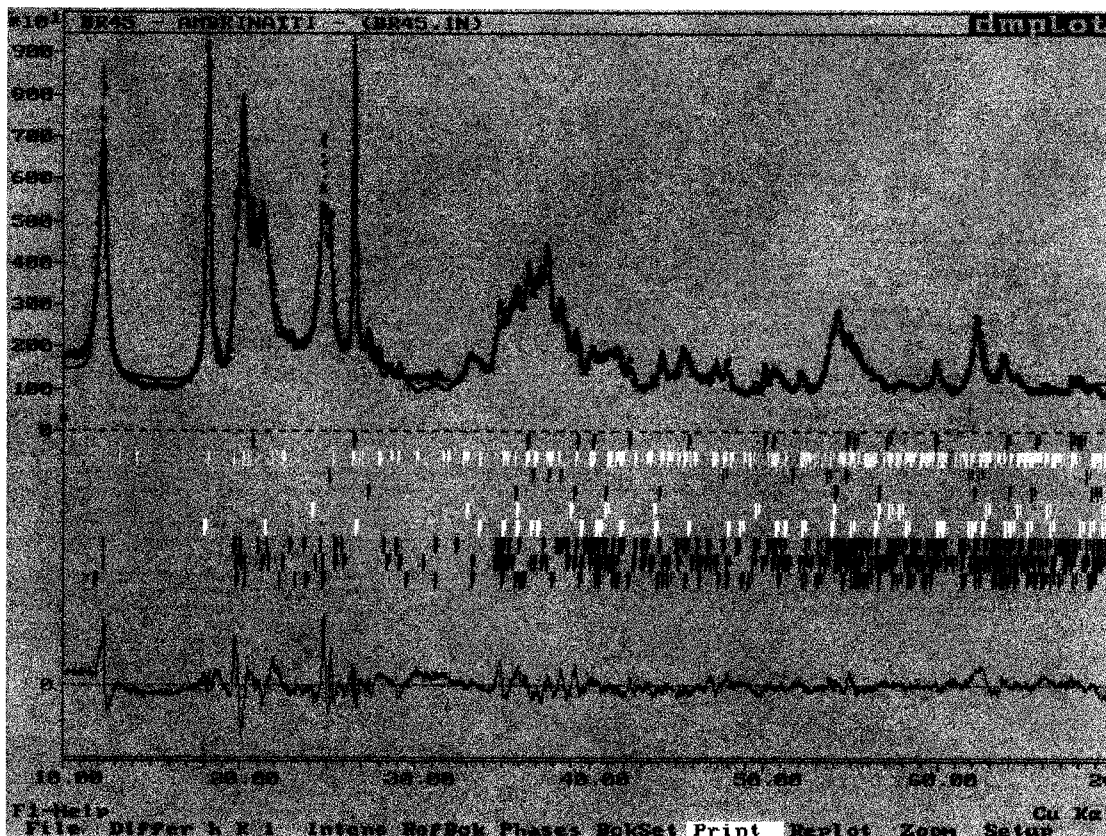


Figura 9.3-Resultado gráfico do ajuste do perfil com o MR para amostra CAM01.

O resultado gráfico da análise quantitativa, porcentagem em massa dos minerais, e o conjunto dos resultados obtidos pelo *MR* para amostra *CAM01* é mostrado na **Figura 9.4** e **Tabela 9.2**, respectivamente.

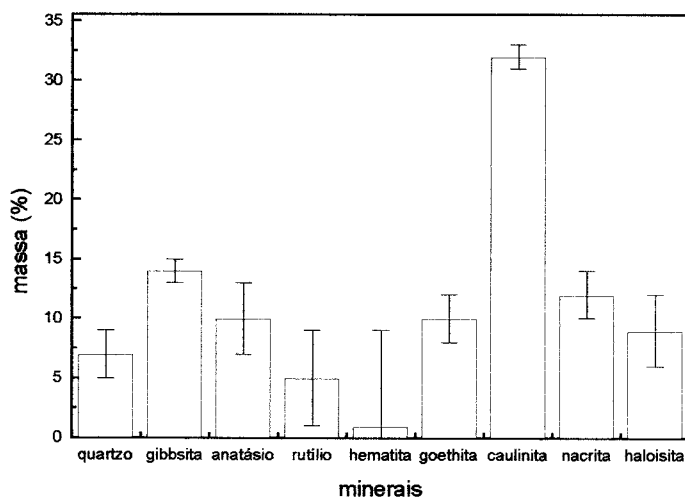


Figura 9.4-Porcentagem em massa dos minerais presentes na amostra *CAM01*, resultado do *MR*.

Tabela 9.2-Resultados do *MR* para amostra *CAM01*.

Amostra: CAM01					
fases	R _B %	R _F %	% massa	índices	gerais
hematita goethita	2,81	3,36	7 (2)	R _p %	7,83
	4,61	4,31	14 (1)	R _{WP} %	9,85
	1,97	4,77	10 (3)	R _{EXP} %	2,28
	4,54	4,06	5 (4)	S	4,30
	7,58	4,52	1 (8)	radiação	de fundo:
	3,79	2,95	10 (2)	polinômio	de 4ª ordem
	5,69	3,62	32 (1)	arquivo:	BR45.IN
	8,93	4,58	12 (2)		
9,06	4,50	9 (3)			

Todos os resultados para o restante deste *sublote* são semelhantes e estão presentes no **Apêndice B, Figuras B.23 a B.26 e Tabelas B.7 e B.8.**

Na **Figura 9.5** o resultado gráfico do ajuste do perfil com o *MR* é apresentado para amostra *LVE01*.

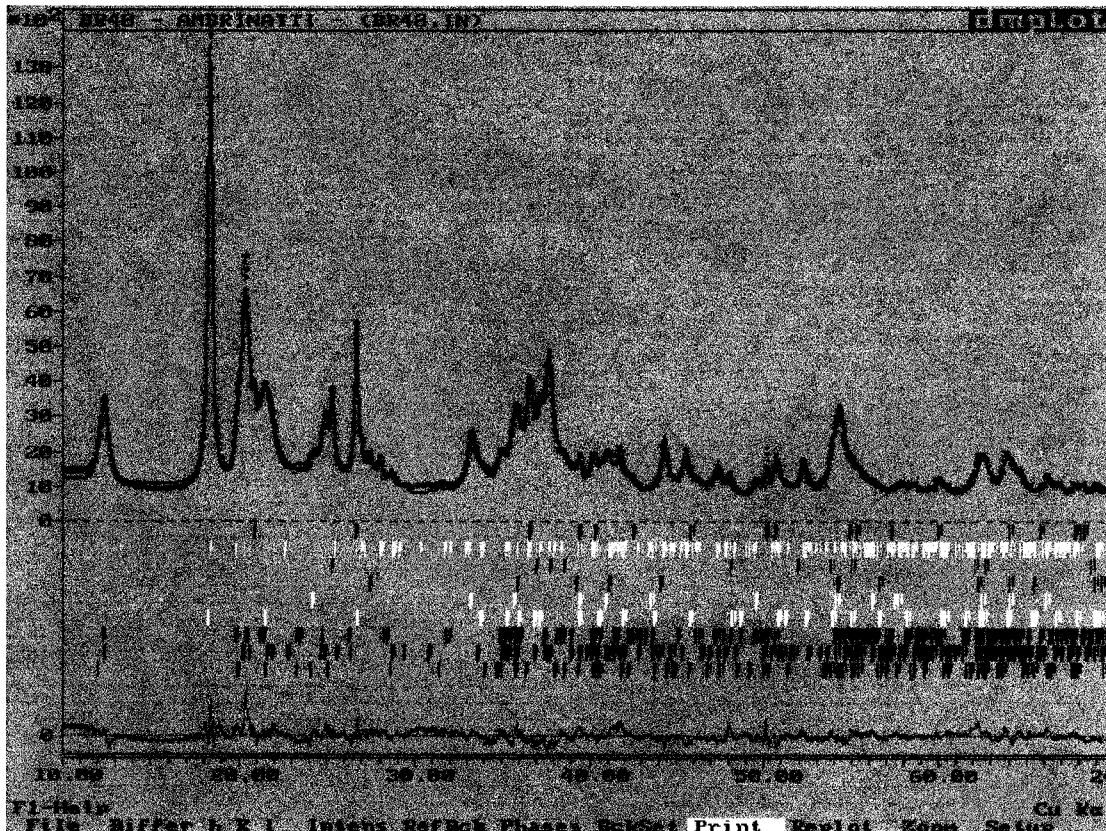


Figura 9.5-Resultado gráfico do ajuste do perfil com o *MR* para amostra *LVE01*.

O resultado gráfico da análise quantitativa, porcentagem em massa dos minerais, e o conjunto dos resultados obtidos pelo *MR* para amostra *LVE01* é mostrado na **Figura 9.6 e Tabela 9.3**, respectivamente.

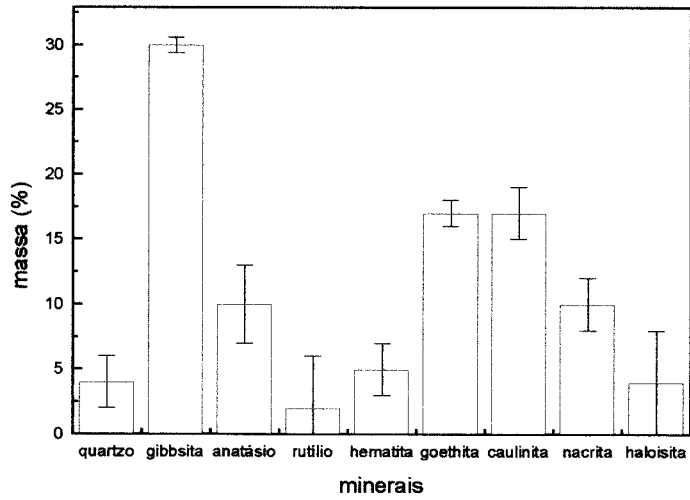


Figura 9.6-Percentagem em massa dos minerais presentes na amostra *LVE01*, resultado do *MR*.

Tabela 9.3-Resultados do *MR* para amostra *LVE01*.

Amostra: <i>LVE01</i>					
fases	R _B %	R _F %	% massa	índices	gerais
hematita goethita	3,88	3,15	4 (2)	R _p %	6,39
	5,35	3,47	30,0 (0,6)	R _{WP} %	8,04
	2,99	2,60	10 (3)	R _{EXP} %	2,43
	6,48	4,14	2 (4)	S	3,30
	4,57	2,04	5 (2)	radiação	de fundo:
	4,54	2,73	17 (1)	polinômio	de 4ª ordem
	5,80	2,75	17 (2)	arquivo:	BR48.IN
	6,47	3,38	10 (2)		
8,04	3,97	4 (4)			

Todos os resultados para o restante deste *sublote* são semelhantes e estão presentes no Apêndice C, Figuras C.23 a C.26 e Tabelas C.7 e C.8.

9.2-Fração silte (2 μ m - 20 μ m)

Neste item são apresentados os resultados da **DRX** e **MR** para amostras **TRX06**, **CAM04** e **LVE04**, conforme **Tabela 4.7** do **Capítulo 4**.

O resultado gráfico do ajuste do perfil com o **MR** para **TRX06** é apresentado na **Figura 9.7**.

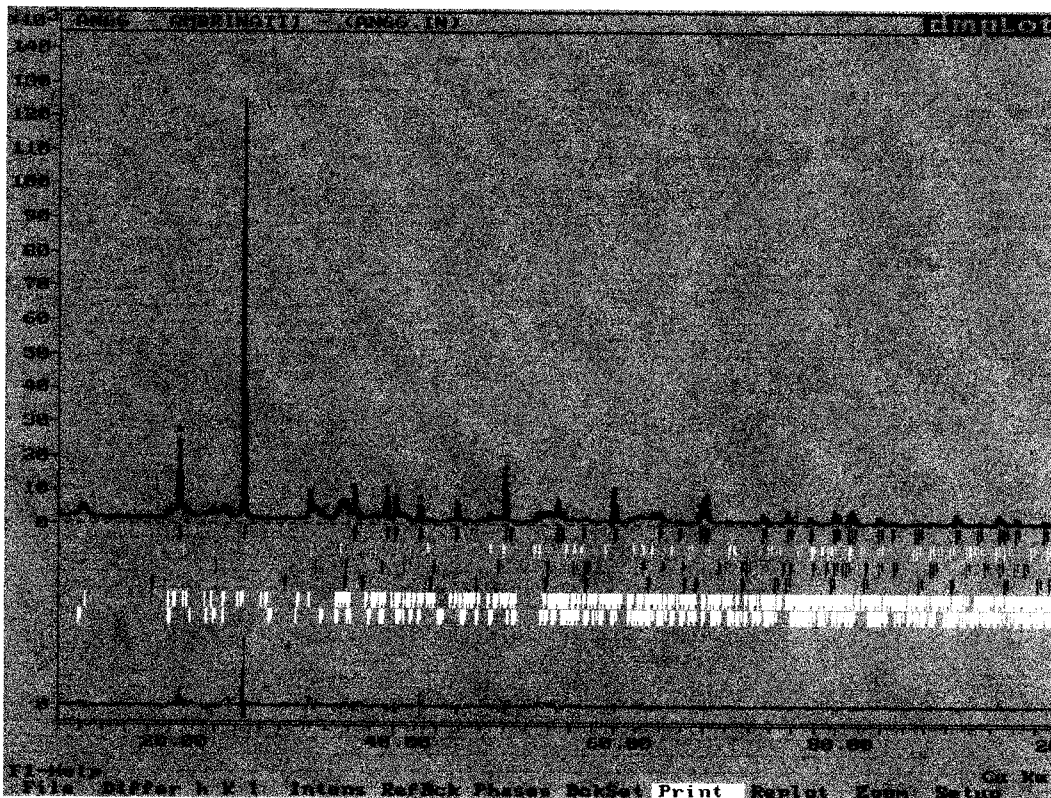


Figura 9.7-Resultado gráfico do ajuste do perfil com o **MR** para amostra **TRX06**.

A **Figura 9.8** traz o resultado gráfico da análise quantitativa, porcentagem em massa dos minerais, obtida através do **MR** para amostra **TRX01**. O conjunto dos resultados obtidos pelo **MR** para a mesma é apresentado na **Tabela 9.4**.

Todos os resultados para o restante deste *sublote* são semelhantes e estão presentes no **Apêndice A**, **Figuras A.53 a A.60** e **Tabelas A.13 a A.16**.

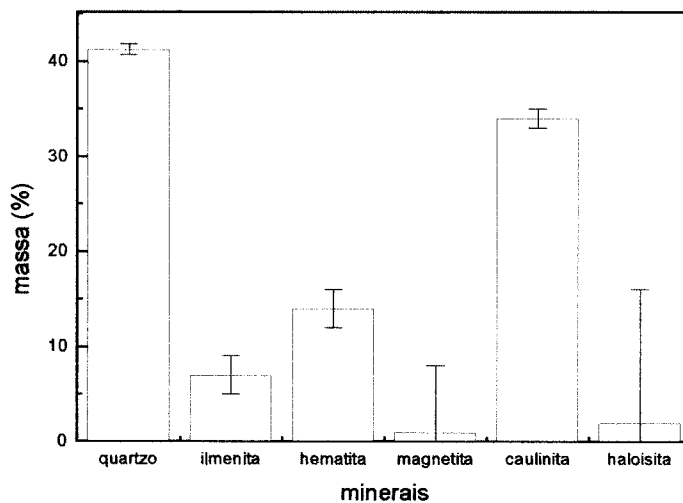


Figura 9.8-Percentagem em massa dos minerais presentes na amostra *TRX06*, resultado do *MR*.

Tabela 9.4-Resultados do *MR* para amostra *TRX06*.

Amostra: <i>TRX06</i>					
fases	R _B %	R _F %	% massa	índices	gerais
caulinita	11,06	6,67	41,3 (0,6)	R _p %	12,99
	14,94	7,67	7 (2)	R _{WP} %	16,45
	9,55	4,73	14 (2)	R _{EXP} %	2,17
	17,94	7,97	1 (7)	S	7,58
	13,79	5,78	34 (1)	radiação	de fundo:
haloisita	17,66	8,70	2 (14)	polinômio	de 4ª ordem
				arquivo:	<i>AN66.IN</i>

O resultado gráfico do ajuste do perfil com o *MR* para *CAM04* é apresentado na Figura 9.9.

A Figura 9.10 traz o resultado gráfico da análise quantitativa, porcentagem em massa dos minerais, obtida através do *MR* para amostra *CAM04*, e o conjunto dos resultados obtidos pelo *MR* para a mesma é apresentado na Tabela 9.5.

Verificar que todos os resultados para o restante deste *sublote* são semelhantes e são apresentados no Apêndice B, Figuras B.27 a B.30 e Tabelas B.9 e B.10.

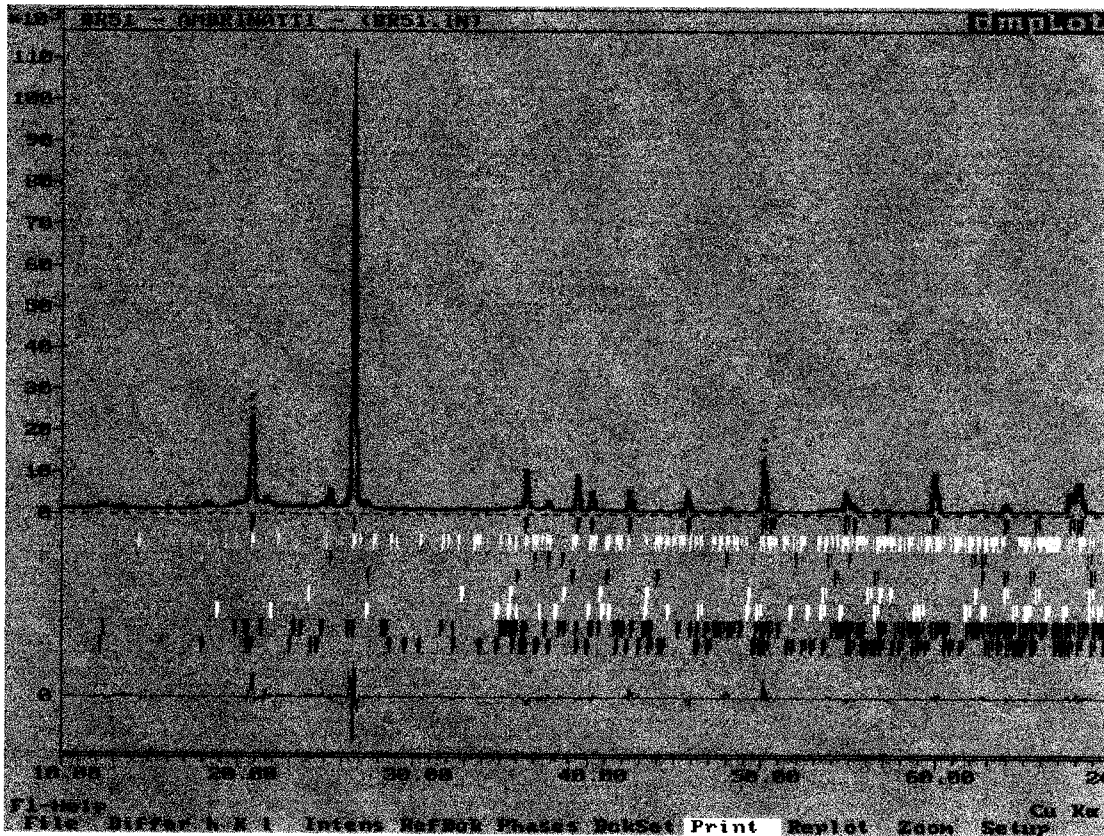


Figura 9.9-Resultado gráfico do ajuste do perfil com o *MR* para amostra *CAM04*.

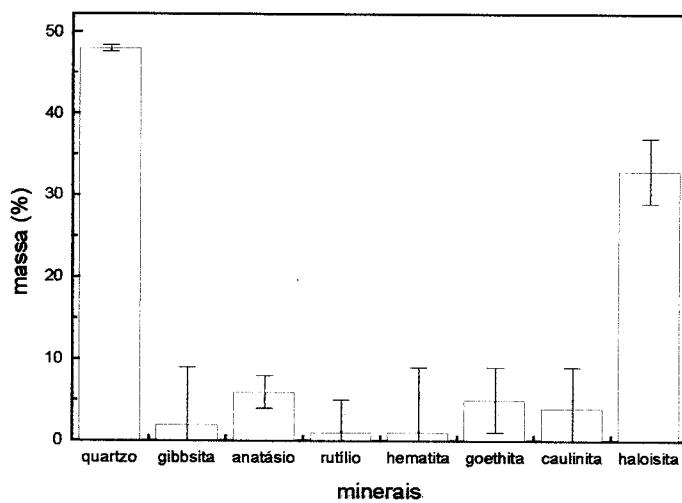


Figura 9.10-Percentagem em massa dos minerais presentes na amostra *CAM04*, resultado do *MR*.

Tabela 9.5- Resultados do MR para amostra CAM04.

Amostra: CAM04					
fases	R _B %	R _F %	% massa	índices	gerais
hematita goethita	6,78	6,31	48,0 (0,4)	R _p %	9,55
	15,94	11,05	2 (7)	R _{WP} %	12,57
	5,55	5,31	6 (2)	R _{EXP} %	2,20
	10,14	9,07	1 (4)	S	5,70
	15,64	7,15	1 (8)	radiação	de fundo:
	10,75	8,70	5 (4)	polinômio	de 4ª ordem
	14,71	10,04	4 (5)	arquivo:	BR51.IN
	12,53	7,00	33 (4)		

O resultado gráfico do ajuste do perfil com o MR para LVE04 é apresentado na

Figura 9.11.

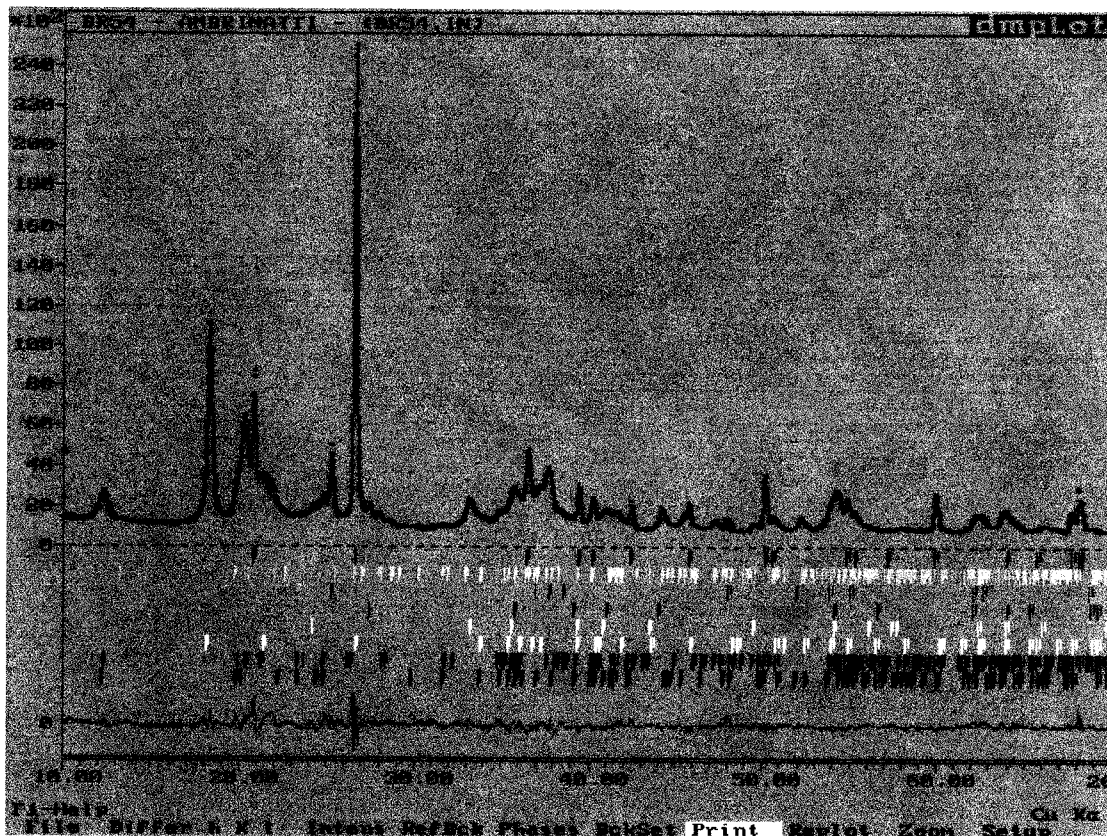


Figura 9.11-Resultado gráfico do ajuste do perfil com o MR para amostra LVE04.

A Figura 9.12 traz o resultado gráfico da análise quantitativa, porcentagem em massa dos minerais, obtida através do MR para amostra LVE04, e o conjunto dos resultados obtidos pelo MR para a mesma é apresentado na Tabela 9.6.

Todos os resultados para o restante deste subote são semelhantes e são apresentados no Apêndice C, Figuras C.27 a C.30 e Tabelas C.9 e C.10.

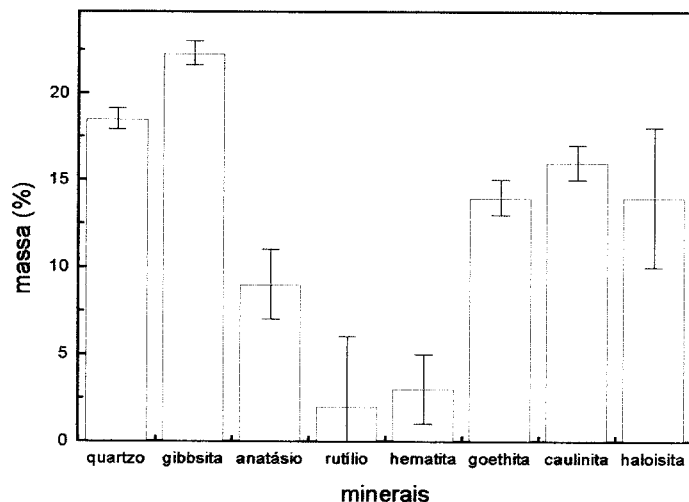


Figura 9.12- Porcentagem em massa dos minerais presentes na amostra LVE04, resultado do MR.

Tabela 9.6- Resultados do MR para amostra LVE04.

Amostra: LVE04					
fases	R _B %	R _F %	% massa	índices	gerais
hematita goethita	4,83	3,84	18,5 (0,6)	R _P %	6,28
	3,85	2,93	22,3 (0,8)	R _{WP} %	7,87
	3,29	2,08	9 (2)	R _{EXP} %	2,42
	6,07	3,23	2 (4)	S	3,24
	6,35	3,14	3 (2)	radiação	de fundo:
	5,53	2,77	14 (1)	polinômio	de 4ª ordem
	5,5	2,91	16 (2)	arquivo:	BR54.IN
5,42	3,50	14 (2)			

9.3-Fração areia fina (20 μm - 53 μm)

Agora são apresentados os resultados da **DRX** e **MR** para amostras **TRX11**, **CAM07** e **LVE07**, conforme **Tabela 4.7** do **Capítulo 4**.

O resultado gráfico do ajuste do perfil com o **MR** para **TRX11** é apresentado na **Figura 9.13**.

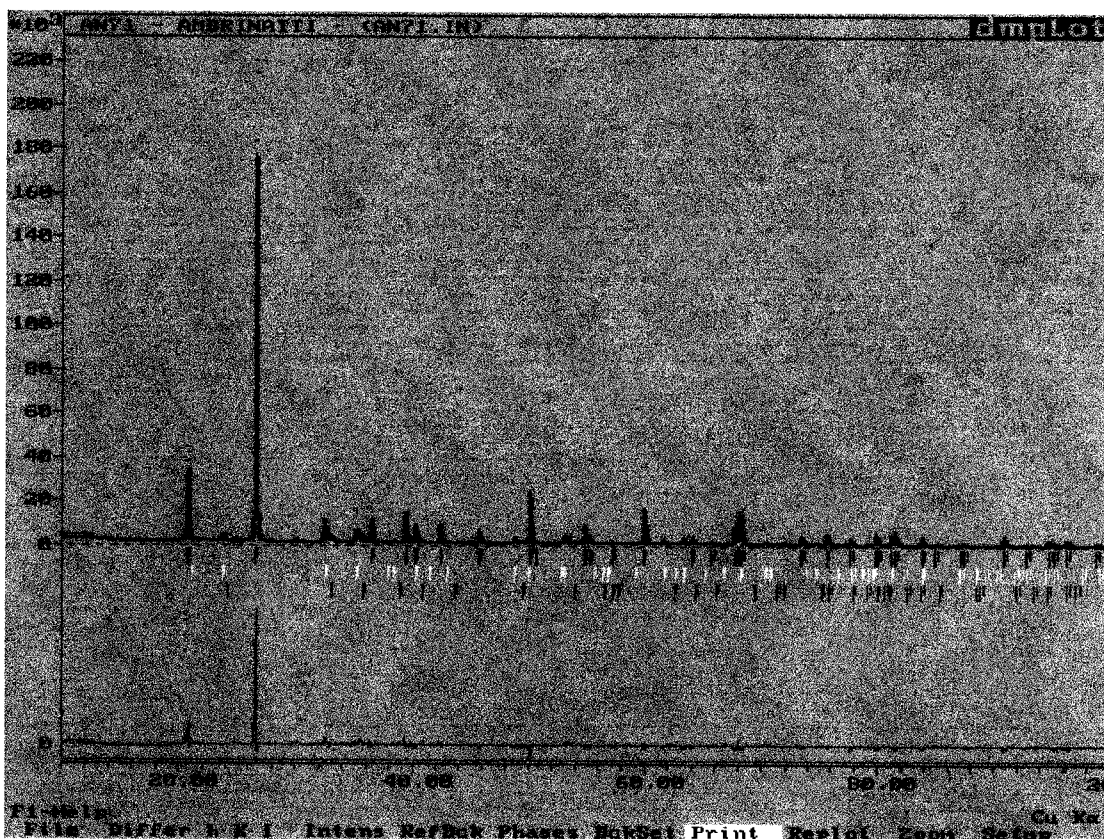


Figura 9.13-Resultado gráfico do ajuste do perfil com o **MR** para amostra **TRX11**.

O conjunto dos resultados obtidos pelo **MR** para **TRX11** é apresentado na **Tabela 9.7**.

Todos os resultados para o restante deste *sublote* são semelhantes e estão presentes no **Apêndice A**, **Figuras A.61 a A.64** e **Tabelas A.17 a A.20**.

Tabela 9.7-Resultados do MR para amostra TRX11.

Amostra: TRX11					
fases	R _B %	R _F %	% massa	índices	gerais
	21,47	11,76	84,1 (1)	R _p %	17,11
	43,07	23,86	11 (2)	R _{WP} %	21,19
	47,27	24,08	4 (5)	R _{EXP} %	2,04
				S	10,39
				radiação	de fundo:
				polinômio	de 5ª ordem
				arquivo:	AN71.IN

O resultado gráfico do ajuste do perfil com o MR para CAM07 é apresentado na Figura 9.14.

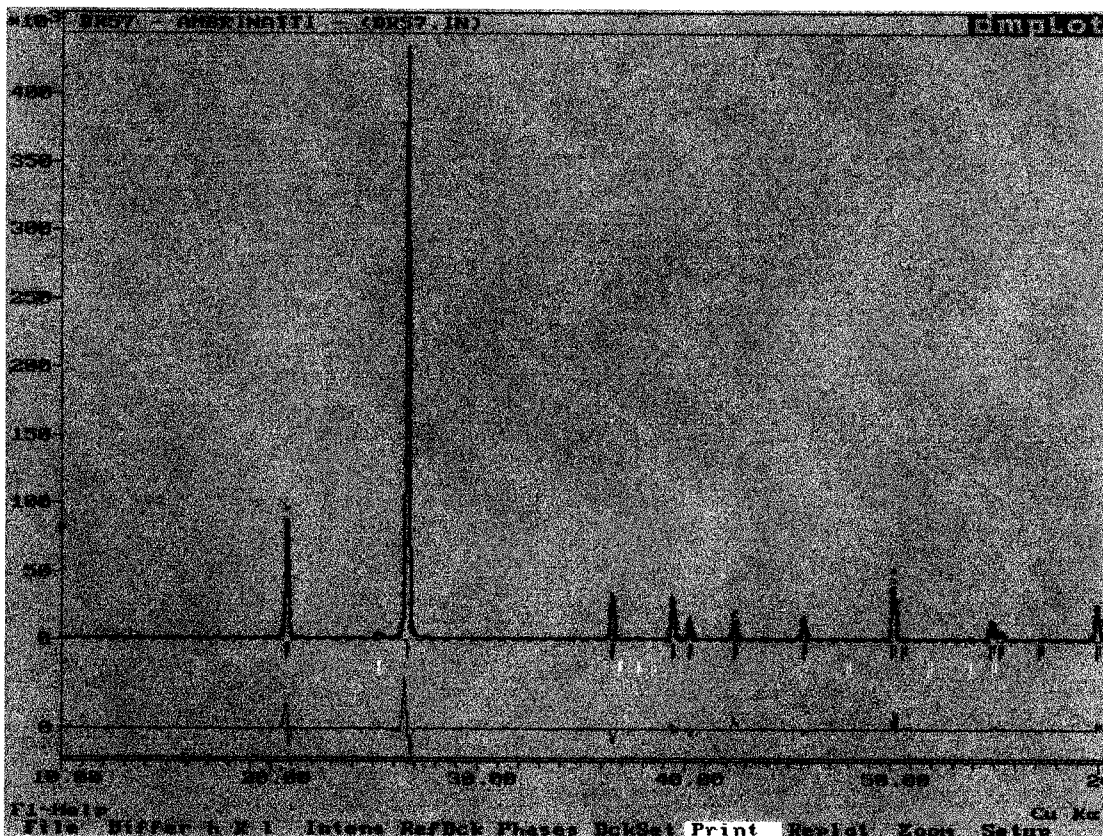


Figura 9.14-Resultado gráfico do ajuste do perfil com o MR para amostra CAM07.

Tabela 9.8-Resultados do MR para amostra CAM07.

Amostra: CAM07					
fases	R _B %	R _F %	% massa	índices	gerais
	11,22	11,58	97,9 (0,5)	R _P %	14,29
	33,59	17,51	2 (7)	R _{WP} %	21,39
				R _{EXP} %	1,58
				S	13,52
				radiação de fundo: polinômio de 5ª ordem	
				arquivo:	BR57.IN

Notar que para amostra CAM07 foi coletado somente até $2\theta = 60^\circ$, pois ela estava muito seca e na coleta caiu, foram feitas outras tentativas de coleta, mas esta foi a melhor obtida.

O conjunto dos resultados obtidos pelo MR para CAM07 é apresentado na Tabela 9.8.

Os resultados para o restante deste *sublote* são semelhantes e estão presentes no Apêndice B, Figuras B.31 e B.32 e Tabelas B.11 e B.12.

O resultado gráfico do ajuste do perfil com o MR para LVE07 é apresentado na Figura 9.15.

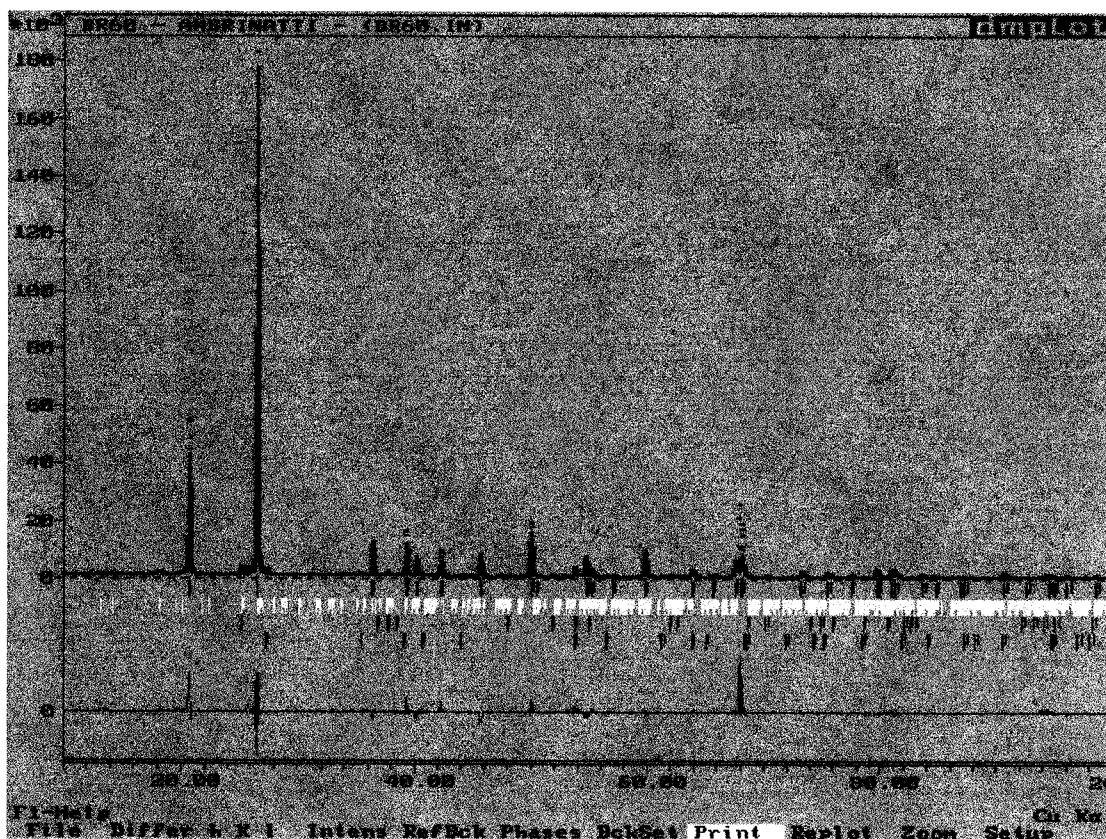


Figura 9.15-Resultado gráfico do ajuste do perfil com o *MR* para amostra *LVE07*.

O conjunto dos resultados obtidos pelo *MR* para *LVE07* é apresentado na Tabela 9.9.

Tabela 9.9-Resultados do *MR* para amostra *LVE07*.

Amostra: <i>LVE07</i>					
fases	R _B %	R _F %	% massa	índices	gerais
	13,88	12,89	92,6 (0,5)	R _p %	12,99
	88,94	37,52	2 (8)	R _{WP} %	18,82
	36,97	44,99	3 (6)	R _{EXP} %	2,43
	45,98	25,46	2 (6)	S	7,72
				radiação	de fundo:
				polinômio	de 5ª ordem
				arquivo:	BR60.IN

Todos os resultados para o restante deste *sublote* são semelhantes e estão presentes no Apêndice C, Figuras C.31 e C.32 e Tabelas C.11 e C.12.

9.4-Fração areia grossa (53 μm - 1mm)

Neste item são apresentados os resultados da *DRX* e *MR* para amostras *TRX16*, *CAM10* e *LVE10*.

O resultado gráfico do ajuste do perfil com o *MR* para *TRX16* é apresentado na Figura 9.16.

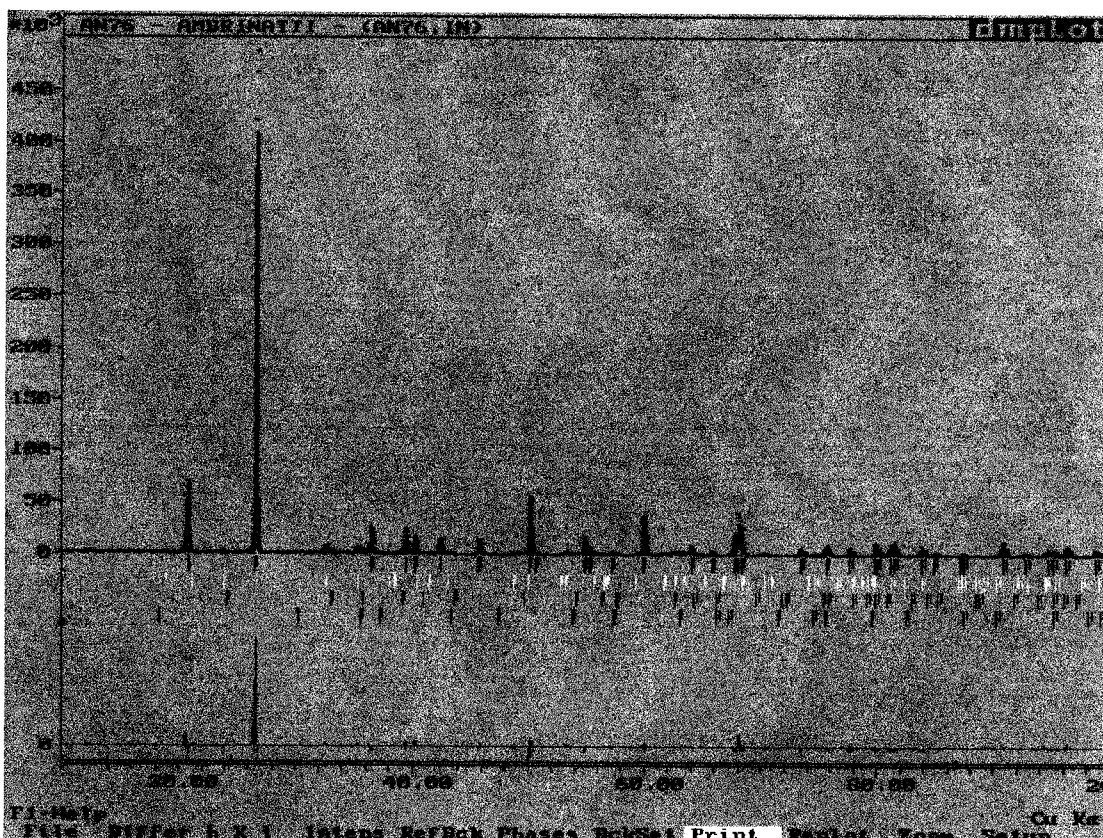


Figura 9.16-Resultado gráfico do ajuste do perfil com o *MR* para amostra *TRX16*.

Os resultados obtidos pelo *MR* para amostra *TRX16* são apresentados na **Tabela 9.10**.

Tabela 9.10-Resultados do *MR* para amostra *TRX16*.

<i>Amostra: TRX16</i>					
fases	R _B %	R _F %	% massa	índices	gerais
	15,50	8,22	91,5 (0,4)	R _p %	17,09
	30,15	15,67	3 (4)	R _{WP} %	21,79
	20,97	11,23	4 (4)	R _{EXP} %	1,91
	62,73	17,69	2 (5)	S	11,38
				radiação	de fundo:
				polinômio	de 5ª ordem
				arquivo:	<i>AN76.IN</i>

Todos os resultados para o restante deste *sublote* são semelhantes e estão presentes no **Apêndice A, Figuras A.65 a A.68 e Tabelas A.21 a A.24**.

O resultado gráfico do ajuste do perfil para *CAM10* é dado na **Figura 9.17**.

Os resultados obtidos pelo *MR* para amostra *CAM10* são apresentados na **Tabela 9.11**. Todos os resultados para o restante deste *sublote* são semelhantes e estão presentes no **Apêndice B, Figuras B.33 e B.34 e Tabelas B.13 e B.14**.

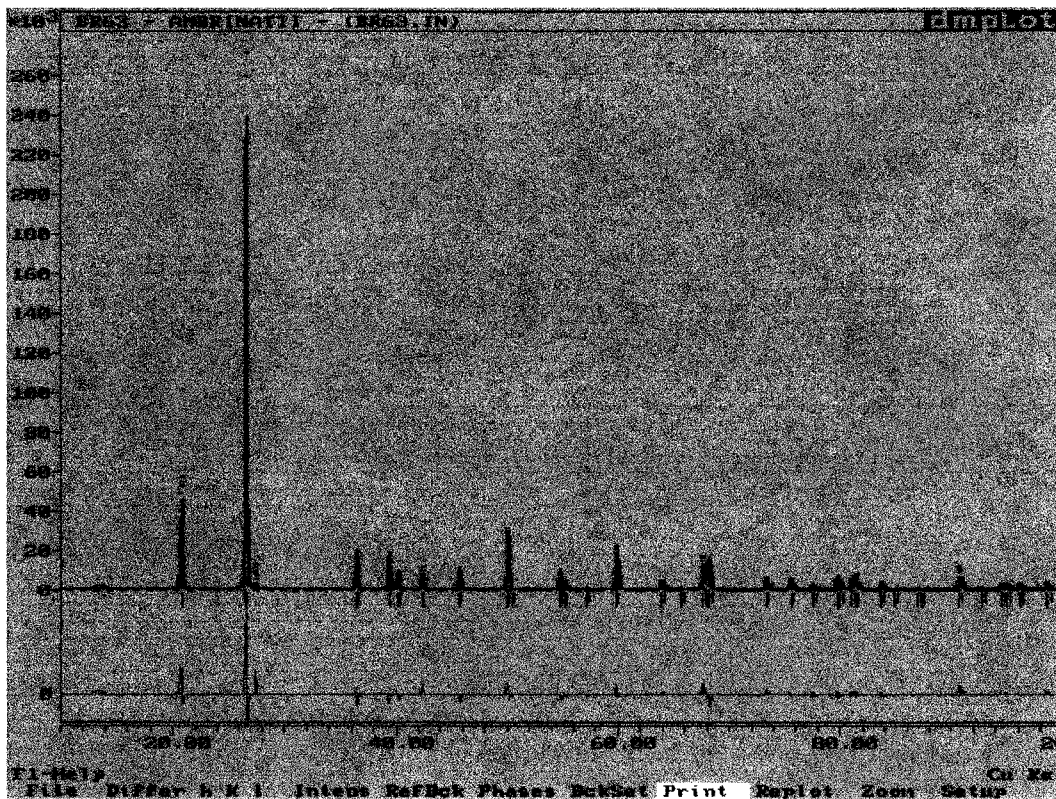


Figura 9.17-Resultado gráfico do ajuste do perfil com o *MR* para amostra *CAM10*.

Tabela 9.11-Resultados do *MR* para amostra *CAM10*.

Amostra: CAM10					
fases	R _B %	R _F %	% massa	índices	gerais
	15,97	11,77	100	R _p %	19,61
				R _{WP} %	26,47
				R _{EXP} %	2,37
				S	11,18
				radiação	de fundo:
				polinômio	de 5ª ordem
				arquivo:	BR63.IN

O resultado gráfico do ajuste do perfil com o *MR* para *LVE10* é apresentado na Figura 9.18.

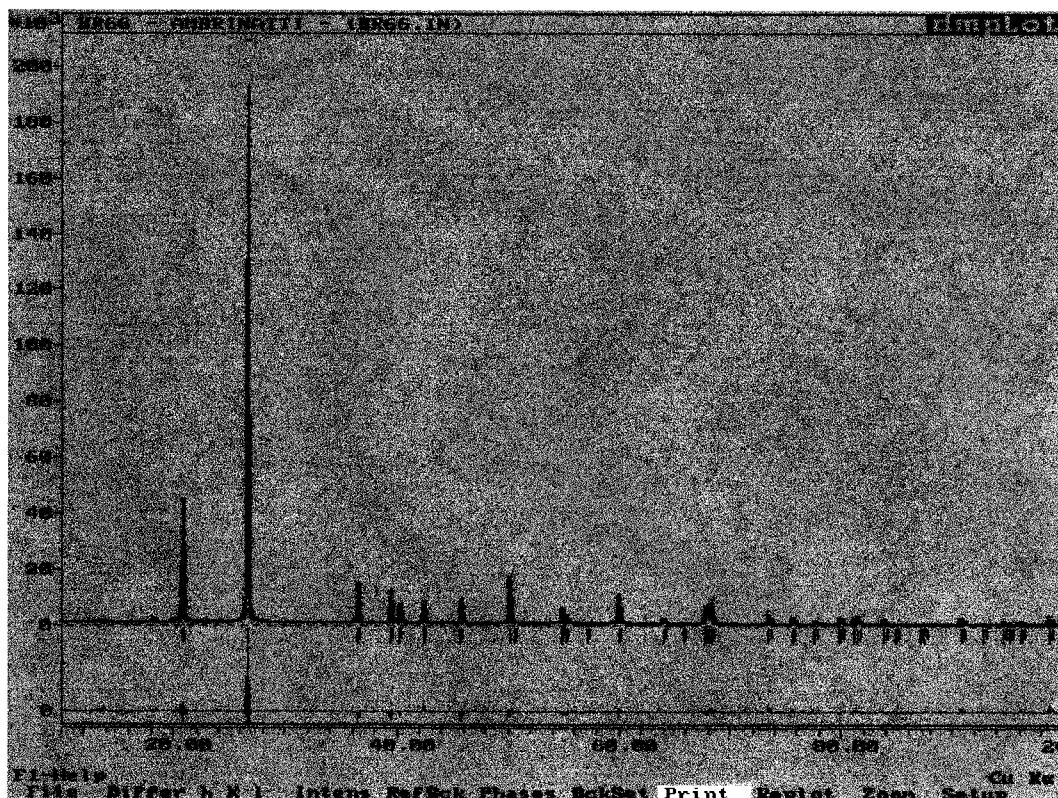


Figura 9.18-Resultado gráfico do ajuste do perfil com o *MR* para amostra *LVE10*.

Tabela 9.12-Resultados do *MR* para amostra *LVE10*.

Amostra: <i>LVE10</i>					
fases	R _B %	R _F %	% massa	índices gerais	
	11,47	11,42	100	R _p %	9,57
				R _{WP} %	13,77
				R _{EXP} %	2,37
				S	5,80
				radiação	de fundo:
				polinômio	de 5ª ordem
				arquivo:	<i>BR66.IN</i>

Os resultados obtidos pelo *MR* para esta amostra *LVE07* são apresentados na **Tabela 9.12**. Todos os resultados para o restante deste *sublote* são semelhantes e estão presentes no **Apêndice C**, **Figuras C.33 e C.34** e **Tabelas C.13 e C.14**.

9.5-Totalização da massa em porcentagem de cada mineral presente

A totalização das massas em porcentagem foi calculada a partir da média ponderada, na qual os pesos considerados foram às porcentagens de *areia*, *silte* e *argila* obtidas do resultado da análise textural de cada amostra de acordo com procedimentos metodológicos estabelecidos (EMBRAPA, 1997).

Para o lote *TRX*, no horizonte *Ap* apresentado, amostras: *TRX01*, *TRX06*, *TRX11* e *TRX16*, conforme Tabela 4.7 do Capítulo 4, a soma total da massa em porcentagem de cada mineral é apresentado graficamente na forma de distribuição em barras na Figura 9.19 e os valores juntamente com a análise textural obtida e utilizada para efetuar a totalização estão indicados na Tabela 9.13.

A totalização das massas em porcentagem para as demais amostras desse mesmo lote é apresentada no Apêndice A, Figuras A.69 a A.72 e Tabelas A.25 a A.28.

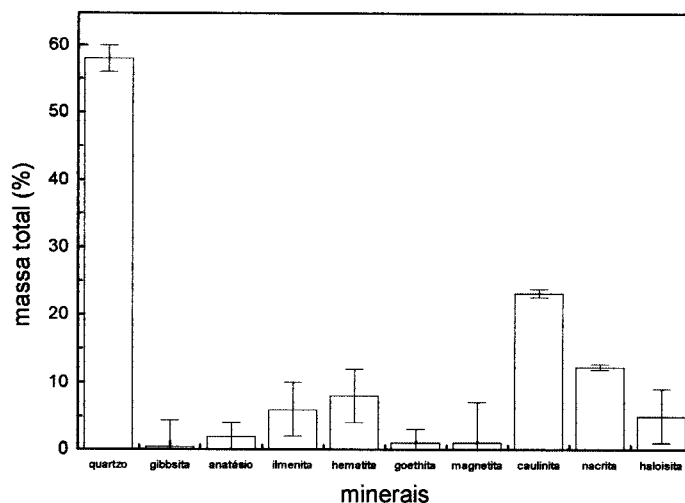


Figura 9.19-Distribuição em barras da totalização da massa em porcentagem para cada mineral pelo *MR* para o lote *TRX* no horizonte *Ap*.

Tabela 9.13- Resultados da totalização da massa em porcentagem para cada mineral pelo *MR* para o lote *TRX* no horizonte *Ap*.

<i>Horizonte Ap</i>		<i>TRX</i>	<i>análise</i>
mineral	massa total (%)		<i>textural</i>
quartzo	58 (2)		<i>argila</i> (44,0 %)
gibbsita	< 1 (4)		
anatásio	2 (2)		<i>silte</i> (19,0 %)
ilmenita	6 (4)		
hematita	8 (4)		
goethita	1 (2)		<i>areia</i> (37,0 %)
magnetita	1 (6)		
caulinita	23,2 (6)		
nacrita	12,3 (4)		
haloisita	5 (4)		

Para o lote *CAM*, no horizonte *A* apresentado, amostras: *CAM01*, *CAM04*, *CAM07* e *CAM10*, conforme Tabela 4.7 do Capítulo 4, a soma total de massa em porcentagem de cada mineral é apresentado graficamente na Figura 9.20.

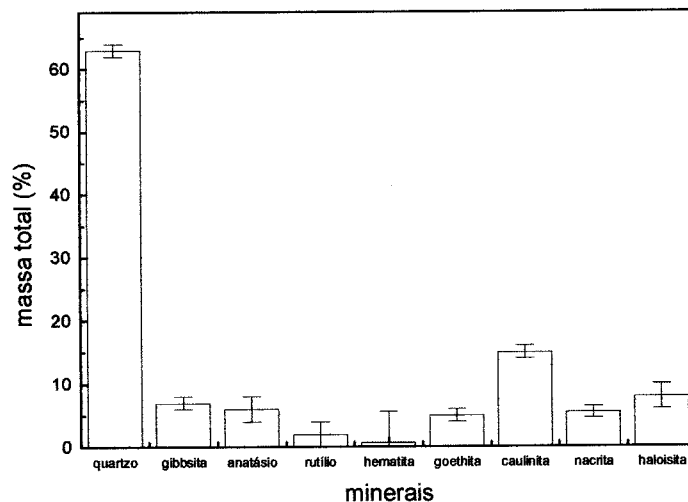


Figura 9.20- Distribuição em barras da totalização da massa em porcentagem para cada mineral pelo *MR* para o lote *CAM* no horizonte *A*.

Os valores da totalização das massas estão indicados na **Tabela 9.14**, juntamente com os pesos, valores da análise textural, utilizados para efetuar essa totalização.

A totalização das massas em porcentagem para as demais amostras desse mesmo *lote* é apresentada no **Apêndice B, Figuras B.35 e B.36 e Tabelas B.15 e B.16**.

Tabela 9.14-Resultados da totalização da massa em porcentagem para cada mineral pelo *MR* para o *lote CAM* no *horizonte A*.

<i>Horizonte A</i>		<i>CAM</i>	<i>análise</i>
mineral	massa total (%)		<i>textural</i>
quartzo	63 (1)		<i>argila</i> (46,0 %)
gibbsita	7 (1)		
anatásio	6 (2)		
rutilio	2 (2)		<i>silte</i> (12,5 %)
hematita	< 1 (5)		
goethita	5 (1)		<i>areia</i> (41,5 %)
caulinita	15 (1)		
nacrita	5,5 (9)		
haloisita	8 (2)		

Para o *lote LVE*, no *horizonte A* apresentado, amostras: *LVE01, LVE04, LVE07 e LVE10*, conforme **Tabela 4.1** do **Capítulo 4**, a soma total de massa em porcentagem de cada mineral é apresentado graficamente na **Figura 9.21** e os valores da totalização e os pesos, valores da análise textural, utilizados para efetuar essa totalização estão indicados na **Tabela 9.15**.

A totalização das massas em porcentagem para as demais amostras desse mesmo lote é apresentada no Apêndice C, Figuras C.35 e C.36 e Tabelas C.15 e C.16.

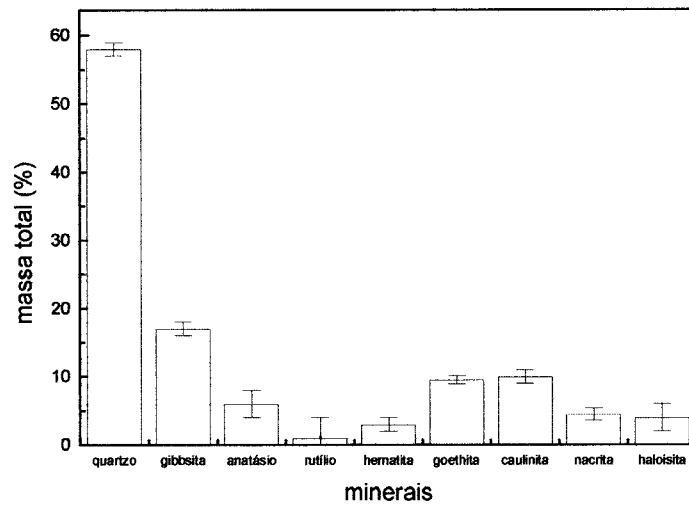


Figura 9.21-Distribuição em barras da totalização da massa em porcentagem para cada mineral pelo MR para o lote LVE no horizonte A.

Tabela 9.15-Resultados da totalização da massa em porcentagem para cada mineral pelo MR para o lote LVE no horizonte A.

<i>Horizonte A</i>		<i>LVE</i>	<i>análise textural</i>
mineral	massa total (%)		
quartzo	58 (1)		<i>argila</i> (45,0 %)
gibbsita	17 (1)		
anatásio	6 (2)		
rutilio	1 (3)		<i>silte</i> (13,0 %)
hematita	3 (1)		
goethita	9,5 (6)		
caulinita	10 (1)		<i>areia</i> (42,0 %)
nacrita	4,5 (9)		
haloisita	4 (2)		

Capítulo 10

Discussões, conclusões e perspectivas

As principais conclusões pertinentes a esta tese serão relacionadas aos resultados expostos no **Capítulo 5 a 9** obtidos com as análises de **FRX**, **“ICP-AES”**, **IV**, **MB**, **DRX** e **MR** com amostras provenientes dos *horizontes superficiais* de cada um dos *solos*, ou seja, do *lote TRX: TRX01, TRX06, TRX11, TRX16*, do *lote CAM: CAM01, CAM04, CAM07, CAM10*, do *lote LVE: LVE01, LVE04, LVE07, LVE10*. Sem esquecer que para relacioná-los com o *solo* a que pertence e sua respectiva granulometria, deve-se recorrer a **Tabela 4.7**, dada no **Capítulo 4**. Estendendo as discussões e conclusões, no final, será feito um breve comentário sobre todas as amostras analisadas nesta tese. E por fim, serão apontados alguns tópicos de trabalhos futuros que poderão ser realizados e relacionados com este trabalho.

10.1-Discussões dos resultados

10.1.1-Técnicas de FRX e “ICP-AES”

Conforme os resultados apresentados no **Capítulo 5 - Resultados das técnicas de FRX e “ICP-AES”**, de uma maneira geral, em todas as amostras analisadas há a predominância dos óxidos dos elementos **Si**, **Al**, **Fe**, e **Ti**.

Na *fração argila* ($\leq 2 \mu\text{m}$) os óxidos dos elementos **Si**, **Al**, **Fe** predominam, sendo que a *Terra Roxa Estruturada Eutrófica* há a uma quantidade de óxidos de **Si** um pouco superior que nas outras duas, referentes ao *Cambissolo* e ao *Latossolo Vermelho-Escuro*, nessas há uma maior quantidade de óxidos de **Al**.

Nas *frações silte* ($2 \mu\text{m} - 20 \mu\text{m}$), *areia fina* ($20 \mu\text{m} - 53 \mu\text{m}$) e *areia grossa* ($53 \mu\text{m} - 1 \text{mm}$) os óxidos dos elementos **Si**, **Al**, **Fe** predominam aparecendo

também óxidos de **Ti**. Tanto para a *Terra Roxa Estruturada Eutrófica* como para o *Cambissolo* e o *Latossolo Vermelho-Escuro*, os óxidos de **Si** predominam em todos os casos, e quanto aos óxidos dos elementos **Al**, **Fe** e **Ti**, há uma alternância entre eles.

10.1.2-Técnica de IV

Na continuidade, os resultados apresentados pela técnica de **IV**, no **Capítulo 6 - Resultados da técnica de IV**, auxiliaram na investigação da presença dos óxidos de **Si**, óxidos de **Al**, óxidos de **Fe** e óxidos de **Ti** e os filossilicatos.

Iniciando pela *fração argila* ($\leq 2 \mu\text{m}$), na investigação tanto para a *Terra Roxa Estruturada Eutrófica* como para o *Cambissolo* e o *Latossolo Vermelho-Escuro* ficou evidente a presença de *caulinita*, *nacrita* e *haloisita* (filossilicatos do grupo caulim) e *gibbsita* (óxido de **Al**). A presença dos filossilicatos do grupo caulim e da *gibbsita* é justificada pelas presenças das bandas de absorção diagnóstico dos respectivos minerais, conforme já mencionado no **Capítulo 6**. Para o grupo caulim há o problema da superposição, impedindo assim a conclusão da presença de um argilomineral em detrimento do outro. Isto é natural, pois se trata de minerais polimórficos de mesma composição química. Nesta investigação, para os demais óxidos, tais como *hematita*, *goethita* e *magnetita* (óxidos de **Fe**), *anatásio* e *rutilio* (óxidos de **Ti**), *ilmenita* (óxido de **Fe** e **Ti**) e *quartzo* (óxido de **Si**) apenas foi possível levantar suspeitas de suas prováveis presenças. Na *Terra Roxa Estruturada Eutrófica* há um predomínio dos filossilicatos do grupo caulim em relação à *gibbsita*.

No *Cambissolo* e o *Latossolo Vermelho-Escuro* há mais *gibbsita* do que os filossilicatos do grupo caulim.

Nas frações silte (2 μm - 20 μm) e areia fina (20 μm - 53 μm) a investigação mostrou comportamento semelhante ao que ocorre com a fração argila ($\leq 2 \mu\text{m}$) tanto para a *Terra Roxa Estruturada Eutrófica* quanto para o *Cambissolo* e o *Latossolo Vermelho-Escuro*, ou seja, ficou evidente a presença de *caulinita*, *nacrita* e *haloisita* (filossilicatos do grupo caulim) e *gibbsita* (óxido de Al). Mas a presença de *quartzito* (óxido de Si) começa a ficar evidente. Para os demais óxidos reforça-se aqui que há suspeitas de suas prováveis presenças.

Na fração areia grossa (53 μm - 1mm) a investigação mostrou para a *Terra Roxa Estruturada Eutrófica*, para o *Cambissolo* e para o *Latossolo Vermelho-Escuro*, a presença predominante de *quartzito* (óxido de Si) justificado pelas bandas de absorção diagnóstico deste mineral, já mencionadas também no **Capítulo 6**. A *caulinita*, *nacrita* e *haloisita* (filossilicatos do grupo caulim) e *gibbsita* (óxido de Al) têm suas presenças marcadas e justificadas pelas suas bandas diagnósticos, mas não tão nítidas como nas frações anteriores. E ainda, na *Terra Roxa Estruturada Eutrófica* os filossilicatos do grupo caulim e *gibbsita* são mais evidentes do que nos outros dois solos: *Cambissolo* e *Latossolo Vermelho-Escuro*.

Em resumo, com a técnica IV é possível afirmar que nos três solos: *Terra Roxa Estruturada Eutrófica*, *Cambissolo* e *Latossolo Vermelho-Escuro* há a presença de *caulinita*, *nacrita* e *haloisita* (filossilicatos do grupo caulim) *gibbsita* (óxido de Al) e *quartzito* (óxidos de Si). Nas frações mais finas: fração argila ($\leq 2 \mu\text{m}$), fração silte (2 μm - 20 μm) predominam *caulinita*, *nacrita*, *haloisita* e *gibbsita*. E nas e frações areia fina (20 μm - 53 μm) e areia grossa (53 μm - 1mm) predomina o *quartzito*.

Ainda com a utilização da técnica de *IV*, ficou difícil fazer qualquer afirmativa segura sobre os demais óxidos, tais como *hematita*, *goethita* e *magnetita* (óxidos de **Fe**), *anatásio* e *rutílio* (óxidos de **Ti**), *ilmenita* (óxido de **Fe** e **Ti**) sendo possível, apenas levantar suspeitas de suas prováveis presenças.

10.1.3-Técnica de MB

Então, para auxiliar no esclarecimento da presença de *hematita*, *goethita* e *magnetita* (óxidos de **Fe**) e *ilmenita* (óxido de **Fe** e **Ti**) foi utilizado a técnica de **MB** na fração argila ($\leq 2 \mu\text{m}$), conforme resultados apresentados no **Capítulo 7 - Resultados da técnica de MB**.

Com a técnica de **MB**, foi possível verificar a presença de *hematita*, *goethita* e *magnetita* na fração argila ($\leq 2 \mu\text{m}$) da amostra da *Terra Roxa Estruturada Eutrófica* justificadas pela presença do sexteto da *hematita*, duplete da *goethita* e o sexteto de campo mais baixo para a *magnetita*. As amostras do *Cambissolo* e do *Latossolo Vermelho-Escuro* exibiram comportamento semelhante, apontado presença de *hematita* com o seu respectivo sexteto e *goethita* com o seu duplete, sendo que para a primeira a presença de *goethita* é mais predominante.

Há algumas ressalvas dos resultados obtidos em todos os casos citados acima relacionados à confirmação dos minerais investigados, conforme já mencionado no **Capítulo 7**, e que serão objetos de estudo em trabalhos futuros.

10.1.4-Técnica de DRX e testes preliminares

A técnica de **DRX** foi largamente utilizada, em primeiro lugar, com os testes efetuados, e apresentados no **Capítulo 8 - Resultados dos testes preliminares com DRX**. Com ela foi possível afirmar a presença de *haloisita* 7 Å, em todas as amostras: *Terra Roxa Estruturada Eutrófica*, *Cambissolo* e *Latossolo Vermelho-Escuro*.

De uma forma geral, com a análise da amostra a várias temperaturas *in situ*, foi possível mais uma confirmação da presença de *gibbsita*, tomando por base o pico diagnóstico para **DRX** mais intenso da mesma, conforme **Tabela 3.2** do **Capítulo 3**, que após o aquecimento a 350°C, desapareceu indicando que o mineral passou para um estado amorfo. Este fato ficou mais evidente para as amostra do *Cambissolo* e *Latossolo Vermelho-Escuro* do que da *Terra Roxa Estruturada Eutrófica*, pois nesta última havia evidência de uma menor quantidade de *gibbsita* do que nas demais (o pico diagnóstico para **DRX** mais intenso da *gibbsita* marcava pouca intensidade já a temperatura ambiente).

Também com esta seqüência de tratamentos térmicos foi possível verificar que a 475°C, na região característica do grupo caulim, houve uma sensível mudança, indicando que a *haloisita* 7 Å, também se tornou amorfa. E ainda, com o grupo caulim, no aquecimento a 575 °C, ficou bem diferenciado, com a *caulinita* e *nacrita* também se tornando fases amorfas. Estes dois tratamentos indicadores desses fatos são mais evidentes na *Terra Roxa Estruturada Eutrófica* do que no *Cambissolo* e no *Latossolo Vermelho-Escuro*, pois os picos diagnósticos para **DRX** do grupo caulim, conforme **Tabelas 3.9 a 3.11** do **Capítulo 3**, serem mais intensos na primeira amostra, conferindo maior sensibilidade às mudanças.

Ainda, com relação ao tratamento a 575°C, uma segunda região característica revela a presença de um pico diagnóstico para **DRX** do *anatásio*, conforme **Tabela 3.3** do **Capítulo 3**, possivelmente superposto anteriormente com os argilominerais. Fato evidente para amostras: *Terra Roxa Estruturada Eutrófica*, *Cambissolo* e *Latossolo Vermelho-Escuro*.

Um último fator relevante é que a investigação com os tratamentos térmicos *in situ*, de uma maneira geral, mostraram que os óxidos de **Fe** (*goethita* e *magnetita*) presentes devido à presença dos picos diagnósticos para **DRX** dos referidos minerais, **Tabelas 3.7** e **3.8** do **Capítulo 3**, foram gradativamente desaparecendo e reforçando os picos diagnósticos para **DRX** da *hematita*, **Tabela 3.6** do **Capítulo 3**, ou seja, foi possível resolver a região onde havia uma superposição de picos dos referidos óxidos. Este comportamento é semelhante em todos os casos: *Terra Roxa Estruturada Eutrófica*, *Cambissolo* e *Latossolo Vermelho-Escuro*.

Portanto, de uma forma geral, há a presença de *gibbsita*, *anatásio*, *hematita*, *goethita*, *magnetita*, *caulinita*, *nacrita* e *haloisita* 7Å nas amostras da fração argila ($\leq 2 \mu\text{m}$) da *Terra Roxa Estruturada Eutrófica*, do *Cambissolo* e do *Latossolo Vermelho-Escuro*

10.1.5-Técnicas DRX e MR

O **MR** foi processado com os minerais indicados no **Capítulo 9 - Resultados das técnicas de DRX e MR**. De uma maneira geral, a situação dos minerais utilizados é citada na seqüência, desta conclusão. Para facilitar, relembra-se os minerais e as técnicas que revelaram a sua presença. E nesse caso as técnicas de **FRX** e **“ICP-**

AES” não são citadas já que as mesmas revelam a composição química das amostras analisadas.

Terra Roxa Estruturada Eutrófica

Fração argila ($\leq 2 \mu\text{m}$): *quartzo, gibbsita, anatásio, ilmenita, hematita, goethita, magnetita, caulinita, nacrita e haloisita 7Å*, suas presenças foram confirmadas por pelo menos uma das técnicas: *IV, MB e DRX e testes preliminares*.

Fração silte ($2 \mu\text{m} - 20 \mu\text{m}$): *quartzo, ilmenita, hematita, magnetita, caulinita e haloisita 7Å*, suas presenças foram confirmadas por pelo menos uma das técnicas: *IV e DRX*.

Fração areia fina ($20 \mu\text{m} - 53 \mu\text{m}$): *quartzo, ilmenita e hematita*, suas presenças confirmadas por pelo menos uma das técnicas: *IV e DRX*.

Fração areia grossa ($53 \mu\text{m} - 1\text{mm}$): *quartzo, ilmenita, hematita e magnetita*, suas presenças confirmadas por pelo menos uma das técnicas: *IV e DRX*.

Cambissolo

Fração argila ($\leq 2 \mu\text{m}$): *quartzo, gibbsita, anatásio, rutilio, hematita, goethita, caulinita, nacrita e haloisita 7Å*, suas presenças confirmadas por pelo menos uma das técnicas: *IV, MB e DRX e testes preliminares*.

Fração silte ($2 \mu\text{m} - 20 \mu\text{m}$): *quartzo, gibbsita, anatásio, rutilio, hematita, goethita, caulinita e haloisita 7Å*, suas presenças confirmadas por pelo menos uma das técnicas: *IV e DRX*.

*Fração areia fina (20 μm - 53 μm): quartzo e anatásio, suas presenças são confirmadas por pelo menos uma das técnicas: **IV** e **DRX**.*

*Fração areia grossa (53 μm - 1mm): quartzo, sua presença é confirmada por pelo menos uma das técnicas: **IV** e **DRX**.*

Latossolo Vermelho-Escuro

*Fração argila ($\leq 2 \mu\text{m}$): quartzo, gibbsita, anatásio, rutilio, hematita, goethita, caulinita, nacrita e haloisita 7Å, suas presenças são confirmadas por pelo menos uma das técnicas: **IV**, **MB** e **DRX** e testes preliminares.*

*Fração silte (2 μm - 20 μm): quartzo, gibbsita, anatásio, rutilio, hematita, goethita, caulinita e haloisita 7Å, suas presenças são confirmadas por pelo menos uma das técnicas: **IV** e **DRX**.*

*Fração areia fina (20 μm - 53 μm): quartzo, gibbsita, anatásio e rutilio, suas presenças confirmadas por pelo menos uma das técnicas: **IV** e **DRX**.*

*Fração areia grossa (53 μm - 1mm): quartzo, sua presença confirmada por pelo menos umas das técnicas: **IV** e **DRX**.*

Apesar da confirmação da presença dos minerais com as várias técnicas e o **MR** ter sido processado, um critério foi estabelecido para descrever a situação de cada amostra. Nesse foi considerado os índices indicadores do **MR** (R_B e R_F), e os erros na porcentagem em massa de cada mineral. E desta forma, se os parâmetros citados acima são índices baixos e os erros pequenos na porcentagem em massa, então eles são considerados bons, e o mineral nestas condições contribuiu para o ajuste de forma

bem sucedida e recebe o termo, com sucesso. E se os ajustes obtidos ficaram fora do deste critério estabelecido acima, o respectivo mineral recebeu o termo, com pouco sucesso. Pois estes minerais foram mantidos por haver evidências do mesmo por, pelo menos, uma técnica.

Assim, dentro do que se estabeleceu como critério, a situação de cada mineral para cada amostra ficou como descrito a seguir.

Terra Roxa Estruturada Eutrófica

Amostra TRX01 - Fração argila ($\leq 2 \mu\text{m}$)

com sucesso: caulinita, nacrita, haloisita 7\AA , hematita e anatásio.

com pouco sucesso: ilmenita, goethita, quartzo, magnetita e gibbsita.

Amostra TRX06 - Fração silte ($2 \mu\text{m} - 20 \mu\text{m}$)

com sucesso: quartzo, caulinita, hematita e ilmenita.

com pouco sucesso: magnetita e haloisita 7\AA .

Amostra TRX11 - Fração areia fina ($20 \mu\text{m} - 53 \mu\text{m}$)

com sucesso: quartzo.

com pouco sucesso: ilmenita e hematita.

Amostra TRX16 - Fração areia grossa ($53 \mu\text{m} - 1\text{mm}$)

com sucesso: quartzo.

com pouco sucesso: hematita, ilmenita e magnetita.

Cambissolo

Amostra CAM01 - Fração argila ($\leq 2 \mu\text{m}$)

com sucesso: caulinita, gibbsita, nacrita, goethita, anatásio, haloisita 7\AA , quartzo e rutilio.

com pouco sucesso: hematita.

Amostra CAM04 - Fração silte ($2 \mu\text{m} - 20 \mu\text{m}$)

com sucesso: quartzo, haloisita 7\AA , anatásio e goethita.

com pouco sucesso: caulinita, gibbsita, rutilio e hematita.

Amostra CAM07 - Fração areia fina ($20 \mu\text{m} - 53 \mu\text{m}$)

com sucesso: quartzo.

com pouco sucesso: anatásio.

Amostra CAM10 - Fração areia grossa ($53 \mu\text{m} - 1\text{mm}$)

com sucesso: quartzo.

Latossolo Vermelho-Escuro

Amostra LVE01 - Fração argila ($\leq 2 \mu\text{m}$)

com sucesso: gibbsita, goethita, caulinita, nacrita, anatásio, hematita e quartzo.

com pouco sucesso: haloisita 7\AA e rutilio.

Amostra LVE04 - Fração silte ($2 \mu\text{m} - 20 \mu\text{m}$)

com sucesso: gibbsita, quartzo, caulinita, goethita, haloisita 7\AA , anatásio e hematita.

com pouco sucesso: rutilio.

Amostra LVE07 - Fração areia fina ($20 \mu\text{m} - 53 \mu\text{m}$)

com sucesso: quartzo.

com pouco sucesso: anatásio, rutilio e gibbsita.

Amostra LVE10 - Fração areia grossa (53 μm - 1mm)

com sucesso: quartzo.

Resumidamente, considerando as amostras apenas com os minerais onde o processo foi bem sucedido, para os três solos: *Terra Roxa Estruturada Eutrófica*, *Cambissolo* e *Latossolo Vermelho-Escuro*.

Nas frações maiores: *fração areia fina (20 μm - 53 μm)* e *fração areia grossa (53 μm - 1mm)* o comportamento é semelhante para as três solos, há um predomínio de *quartzo*, com a presença de quantidades muito inferiores de outros minerais.

Nas frações menores: *fração argila ($\leq 2 \mu\text{m}$)* e *fração silte (2 μm - 20 μm)* o comportamento é misto.

No caso da *Terra Roxa Estruturada Eutrófica*, na *fração argila ($\leq 2 \mu\text{m}$)* há grandes evidências da presença dos minerais: *caulinita*, *nacrita*, *haloisita 7Å*, *hematita*, *anatásio*. E para a *fração silte (2 μm - 20 μm)* a evidência verificada são os minerais: *quartzo*, *caulinita*, *hematita* e *ilmenita*. Como se vê nestas duas frações há minerais em comum. E em sua totalidade, todos os minerais presentes na *fração silte (2 μm - 20 μm)* estão presentes na *fração argila ($\leq 2 \mu\text{m}$)*.

O *Cambissolo* e o *Latossolo Vermelho-Escuro* exibiram comportamentos bem semelhantes, do ponto de vista qualitativo, com relação aos minerais, tendo em comum na *fração argila ($\leq 2 \mu\text{m}$)* evidenciando os minerais: *caulinita*, *gibbsita*, *nacrita*, *goethita*, *anatásio* e *quartzo*, com o primeiro ainda tendo *haloisita 7Å* e *rutilio*, e o segundo tendo *hematita*. Todos os minerais presentes no *Cambissolo*

estão presentes no *Latossolo Vermelho-Escuro*, a variante entre eles foi, no caso do *Cambissolo*, a *hematita* que apresentou um resultado com pouco sucesso no *MR*, e no caso do *Latossolo Vermelho-Escuro*, o *rutilio* e a *haloisita 7 Å*, apresentaram um resultado com pouco sucesso no *MR*. Do ponto de vista quantitativo há alternâncias de proporção que pode ser confirmada analisando as **Tabelas 9.2 e 9.3** e **Figuras 9.4 e 9.6**.

Passando para a *fração silte (2 µm - 20 µm)*, sob o ponto de vista qualitativo, o *Cambissolo* e o *Latossolo Vermelho-Escuro* exibiram novamente um comportamento bem semelhantes com relação à evidência dos minerais. Ambos tem em comum os minerais: *quartzo*, *haloisita 7Å*, *anatásio*, *goethita*, sendo que no segundo, ainda há evidência de *gibbsita*, *caulinita* e *hematita* com o *MR* realizado com sucesso. E, novamente uma ressalva, todos os minerais presentes no *Cambissolo* estão presentes no *Latossolo Vermelho-Escuro*, só que a determinação quantitativa com o *MR* da *caulinita*, *gibbsita* e *hematita*, não foi realizada com sucesso para o *Cambissolo* e do *rutilio* para ambos. Quantitativamente, o comportamento é alternado entre as proporções dos minerais, conforme pode ser confirmado pelas **Tabelas 9.2 e 9.3** e **Figuras 9.4 e 9.6**.

Apresenta-se, também as **Tabelas 10.1 a 10.3**, ressaltando que nelas estão contidas as amostras referentes aos *horizontes superficiais*, analisados no corpo da tese, destacados em cinza e os demais *horizontes*, apresentados nos **Apêndices A, B e C**, dos *lotes TRX, CAM e LVE*, respectivamente, onde os minerais que tiveram os ajustes com sucesso, são indicados com **X**, com pouco sucesso, são indicados com **x**, e os não presentes com **O**.

Com relação aos *horizontes superficiais*, analisados no corpo da tese, pode-se afirmar que o *MR* foi bem sucedido.

Tabela 10.1-Presença dos minerais em cada amostra analisada do lote *TRX*, os números se referem à respectiva amostra. Legenda: X indica presença *com sucesso*, x indica presença *com pouco sucesso* e O indica ausência.

Lote:		T R X								
Fases	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Quartzo	x	x	x	x	x	X	X	X	X	X
Gibbsita	x	x	x	x	x	O	O	O	O	O
Anatásio	X	X	x	x	x	O	O	O	O	O
Ilmenita	x	x	x	x	x	X	X	x	X	X
Hematita	X	X	X	x	X	X	X	X	X	X
Goethita	x	x	x	x	x	O	O	O	O	O
Magnetita	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Caulinita	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Nacrita	X	X	X	X	X	O	O	O	O	O
Haloisita	X	X	X	X	X	x	X	X	X	X

Tabela 10.1-(continuação)

Lote:		T R X								
Fases	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Quartzo	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Gibbsita	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Anatásio	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Ilmenita	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Hematita	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Goethita	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Magnetita	O	O	O	O	O	x	x	x	x	x
Caulinita	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Nacrita	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Haloisita	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O

Tabela 10.2-Presença dos minerais em cada amostra analisada do lote *CAM*, os números se referem à respectiva amostra. Legenda: X indica presença *com sucesso*, x indica presença *com pouco sucesso* e O indica ausência.

Lote:	C A M											
Fases	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Quartzo	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Gibbsita	X	X	X	x	x	x	O	O	O	O	O	x
Anatásio	X	X	X	X	X	X	x	x	x	O	O	O
Rutilio	X	x	X	x	x	x	O	O	O	O	O	x
Hematita	x	x	x	x	x	x	O	O	O	O	O	O
Goethita	X	X	x	X	x	x	O	O	O	O	O	O
Caulinita	X	X	X	x	x	X	O	O	O	O	O	O
Nacrita	X	X	X	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Haloisita	X	X	X	X	X	X	O	O	O	O	O	O

Tabela 10.3-Presença dos minerais em cada amostra analisada do lote *LVE*, os números se referem à respectiva amostra. Legenda: X indica presença *com sucesso*, x indica presença *com pouco sucesso* e O indica ausência.

Lote:	L V E											
Fases	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Quartzo	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Gibbsita	X	X	X	X	X	X	x	O	O	O	O	O
Anatásio	X	X	X	X	X	X	x	x	x	O	O	O
Rutilio	x	x	X	x	x	x	x	O	O	O	O	O
Hematita	X	X	X	X	x	X	O	x	O	O	O	O
Goethita	X	X	X	X	x	x	O	O	O	O	O	O
Caulinita	X	X	X	X	x	X	O	O	O	O	O	O
Nacrita	X	X	X	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Haloisita	x	X	X	X	X	x	O	O	O	O	O	O

Levando-se em consideração a totalização da massa em porcentagem de cada mineral presente em cada amostra, conforme já exposto no *Capítulo 9*, item **9.5- Totalização da massa em porcentagem de cada mineral presente** e *Figuras 9.19 a 9.21* e *Tabelas 9.13 a 9.15*, pode-se ainda concluir que:

Há uma grande quantidade de *quartzo*, nos três *solos* estudados.

Mesmo assim, é possível fazer uma diferenciação, pois a maior quantidade de *quartzo* encontrada foi no *Cambissolo*, seguido da *Terra Roxa Estruturada Eutrófica* e *Latossolo Vermelho-Escuro*, os dois últimos praticamente com a mesma quantidade deste mineral.

Em termos de argilominerais, especificamente filossilicatos do grupo caulim, a maior quantidade encontrada foi na *Terra Roxa Estruturada Eutrófica*, seguida do *Cambissolo*, e por fim o *Latossolo Vermelho-Escuro*.

E indiscutivelmente grande a presença de *gibbsita*, óxido de **Al**, no *Latossolo Vermelho-Escuro*, o *Cambissolo* tem uma certa quantidade deste mineral, a *Terra Roxa Estruturada Eutrófica* uma quantidade insignificante.

Tanto no *Cambissolo* quanto no *Latossolo Vermelho-Escuro* há quantidades equivalentes de óxidos de **Ti**: *rutilio* e *anatásio*, e este último, também presente na *Terra Roxa Estruturada Eutrófica* com quantidades menos expressivas. Salienta-se que para esse último *solo* a *ilmenita*, óxido de **Fe** e **Ti**, está presente.

Por último, considerando os óxidos de **Fe**: *hematita*, *goethita* e *magnetita*, a *Terra Roxa Estruturada Eutrófica* e o *Latossolo Vermelho-Escuro* têm quantidades expressivas destes minerais, não sendo confirmado para o segundo a presença de *magnetita*, e no *Cambissolo* a presença já é menor, sem confirmação da *magnetita*.

Assim, pode-se dizer que a grande diferença da *Terra Roxa Estruturada Eutrófica* em relação aos solos: *Latossolo Vermelho-Escuro* e *Cambissolo* é a maior presença dos argilominerais: *caulinita*, *nacrita* e *haloisita*, e a presença de *ilmenita*, e poucas quantidades de *anatásio*, *rutilio* e *gibbsita*.

O *Cambissolo* mostra pobres quantidades de *hematita* e *goethita* quando comparado aos outros dois solos analisados.

O *Latossolo Vermelho-Escuro* tem como grande diferencial, em relação aos outros dois solos, a presença marcada de *gibbsita*.

Estendendo as conclusões desta tese para as demais amostras nos **Apêndices A, B e C**, apresentam-se aqui algumas considerações pertinentes.

Levando em consideração a totalização da massa em porcentagem de cada mineral presente em cada amostra, conforme **Figuras A.77 a A.80 e Tabelas A.25 a A.28** para o lote *TRX*, **Figuras B.35 e B.36 e Tabelas B.13 e B.14** para o lote *CAM*, **Figuras C.35 e C36 e Tabelas C.13 a C14**, podemos concluir que:

Para a *Terra Roxa Estruturada Eutrófica* a composição das amostras dos horizontes mais profundos: *Bt₁*, *Bt₂*, *Bw₁* e *Bw₂* é praticamente igual ao do horizonte superficial: *Ap* discutido no corpo da tese.

Para o *Cambissolo* a composição da amostra referente ao horizonte: *AB*, seguinte ao superficial, é bastante semelhante ao analisado no corpo da tese. Mas para o horizonte: *B₂*, mais profundo é marcada a diminuição do *quartzo*, e o aumento de *anatásio* e *rutilio*.

E para o *Latossolo Vermelho-Escuro* a composição das amostras referentes aos horizontes: *AB* e *B₃*, são semelhantes ao do horizonte superficial: *A*, analisado no

corpo da tese, mas se nota um aumento de *quartzo*, diminuição de *gibbsita* e de argilominerais.

Do ponto de vista de análise dos minerais e o ajuste do perfil pelo *MR* confirmando suas presenças, voltando as **Tabelas 10.1, 10.2 e 10.3**, a afirmação feita anteriormente com relação aos *horizontes superficiais*, pode ser estendida para os *lotes* de amostras: *TRX*, *CAM* e *LVE* como um todo, ou seja, o *MR* foi muito bem sucedido como o *Latossolo Vermelho-Escuro*, seguido do *Cambissolo* e por fim a *Terra Roxa Estruturada Eutrófica*. Destaca-se ainda que para a amostra *LVE03* do *Latossolo Vermelho-Escuro* a composição de todos os minerais foi encontrada com sucesso.

10.2-Conclusões

As dificuldades enfrentadas com as técnicas *IV*, *MB*, e *DRX* já eram previsíveis já que são largamente utilizadas em estudos de *solos*.

No *MR* as dificuldades encontradas também podem ser ditas previsíveis, pois ele tem algumas exigências e essas independem do material em estudo. As dificuldades encontradas com relação ao *MR* neste trabalho são mencionadas a seguir.

Os modelos cristalinos propostos de cada mineral são os mais ideais possíveis, isto é, em nenhum deles foi considerada qualquer substituição isomorfa, mas nos minerais naturais podem existir muitas destas substituições.

O ajuste da radiação de fundo foi dificultado pela existência de material amorfo constituído pela presença de óxidos não cristalinos e de minerais do grupo caulim que apresentam desordem na estrutura cristalina e que contribuem de modo significativo

com a radiação de fundo. Esforços para contornar esse problema poderão ser realizados em trabalhos futuros.

Embora a inclusão de fases minoritárias seja importante para levar em conta algumas reflexões muito fracas a elas devidas no ajuste do perfil, os valores de R_B e R_F para as mesmas são sempre significativamente maiores que os das fases majoritárias.

Também em todos os casos, o ajuste do perfil foi efetuado numa extensão de valores de 2θ entre 3° a 100° , pois desta forma certas reflexões principalmente a ângulos mais altos são consideradas. Tal procedimento é diferente dos adotados por outros autores, geralmente entre 10° e 40° .

De uma certa forma, a utilização das técnicas de *FRX* e *"ICP-AES"* proporcionaram um ponto de partida para que, na seqüência, diante da composição química que revelou as presenças dos óxidos de Si, Al, Fe e Ti, conforme já mencionado no *Capítulo 5 - Resultados das técnicas de FRX e "ICP-AES"* e no item *10.1.1-Técnicas de FRX e "ICP-AES"*, tornasse possível a investigação dos prováveis minerais com as demais técnicas utilizadas neste trabalho.

E a técnica de *IV* trouxe algumas informações, mas houve a necessidade de buscar outras alternativas para realmente resolver o problema de alguns grupos de minerais, porque nas amostras estudadas há minerais que possuem **Bandas de Absorção Diagnóstico para IV**, nas mesmas regiões, conforme já exposto no *Capítulo 6 - Resultados da técnica de IV* e no item *10.1.2-Técnica de IV*.

Com esta intenção, foi realizada a técnica de *MB* na investigação dos minerais, *hematita*, *goethita* e *magnetita*, algumas ressalvas sobre os resultados também já

foram expostos no *Capítulo 7 - Resultados da técnica de MB* e no *10.1.3-Técnica de MB*.

Neste trabalho, a técnica de *DRX* foi largamente utilizada e com os testes efetuados apresentados no *Capítulo 8 - Resultados dos testes preliminares com DRX*, e no *10.1.4-Técnica de DRX e testes preliminares*, trouxe informações pertinentes na investigação das constituições mineralógicas dos *solos*.

O emprego do *MR* com a *DRX*, conforme exposto no *Capítulo 9 - Resultados das técnicas de DRX e MR* e no item *10.1.5-Técnicas DRX e MR*, proporcionou resultados bem sucedidos, de uma maneira geral. O *MR* permitiu a quantificação dos minerais e foi possível atingir a meta proposta deste trabalho. Dentre algumas amostras que foram bem sucedidas na utilização do *MR*, é válido salientar a amostra *LVE03* do *Latossolo Vermelho-Escuro*.

10.3-Perspectivas futuras

Agora são apontados alguns tópicos como propostas de trabalhos futuros que poderão ser realizados e relacionados com este trabalho apresentado nesta tese.

Proposta 1: Dar continuidade ao estudo dos *solos*: *Cambissolo* e *Latossolo Vermelho-Escuro*, varrendo *horizontes* que intercalam os que foram estudados nesta tese.

Proposta 2: Repetir o *MR*, com as amostras já estudadas e com novas amostras utilizando padrão interno para melhorar a quantificação dos minerais presentes.

Proposta 3: Ajustar a radiação de fundo com outras funções propostas pelo *MR*, para estas amostras estudadas neste trabalho e com outras amostras.

Proposta 4: Repetir o *MB*, com as amostras analisadas nesta tese a uma temperatura mais baixa, por exemplo 77 K, para se obter o sexteto da *goethita* e possibilitar um melhor estudo da presença dos óxidos de **Fe** presentes.

Proposta 5: Repetir o *MB* com as *frações* mais grosseiras (*silte, areia fina e areia grossa*) para evitar problemas de superparamagnetismo, típico em amostras com pequeno tamanho de partícula. Uma caracterização dos óxidos de **Fe** nessas *frações* mais grosseiras poderia auxiliar muito bem nas análises feitas e complementariam o trabalho exposto nesta tese.

Proposta 6: Utilizar os resultados de *IV* e efetuar os estudos quantitativos através de programas computacionais convenientes.

Proposta 7: Efetuar misturas em proporções equivalentes aos das várias proporções encontradas nas *frações* estudadas nesta tese e repetir a metodologia aplicada e comparar os resultados.

Proposta 8: Fazer tratamentos químicos seletivos para se estudar, separadamente, os óxidos de **Fe** e os aluminossilicatos.

Proposta 9: Repetir esta metodologia para outros tipos de *solos*.

Proposta 10: Coletar *horizontes* mais profundos até a rocha matriz dos três *solos*: *Terra Roxa Estruturada Eutrófica, Cambissolo e Latossolo Vermelho-Escuro*, e completar o estudo, inclusive considerando os monocristais existentes na rocha mãe para estudar a evolução destes *solos*.

Referências bibliográficas

- ABRAHAMS, S.C.; BERNSTEIN, J.L. Rutile: Normal Probability Plot Analysis and Accurate Measurement of Crystal Structure. *J. Chem. Phys.*, v.55, p3206-3211, 1971.
- AZAROFF, L., ed. *X-Ray Spectroscopy*. New York, McGraw Hill, 1974.
- BAILEY, S.W, Polymorphism of the Kaolin Minerals. *Am. Mineral.*, v.48, p.1196-1209, 1963.
- BAILEY, S.W. Structures of Layer Silicates. In: BRINDLEY, G. W.; BROWN, G., eds. *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification*. London, Mineralogical Society, 1980. Cap.1, p.1-124. (Mineralogical Society Monograph, 5)
- BANCROFT, G.M., *Mössbauer Spectroscopy: An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists*. London, McGraw-Hill, 1973.
- BERTIN, E.P. *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*. 2.ed. New York, Plenum Press, 1984.
- BISH, D.L.; DREELE, R.B. von. Rietveld Refinement of Non-Hydrogen Atomic Positions in Kaolinite. *Clays Clay Min.*, v.37, n.4, p. 289-296, 1989.
- BISH, D.L.; HOWARD, S.A. Quantitative Phase Analysis Using the Rietveld Method. *J. Appl. Cryst.*, v.21, p. 86-91, 1988.
- BLAKE, R.L.; HESSEVICK, R.E. Refinement of the Hematite Structure. *Am. Mineral.*, v.51, p.123-129, 1966.
- BLOUNT; A. M.; THREADGOLD, I.M.; BAILEY, S.W. Refinement of the Crystal Structure of Nacrite. *Clays Clay Min.*, v.17, 185-194, 1969.
- BORGES, F. S. *Elementos de Cristalografia*. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1980.
- BRINDLEY, G.W., SANTOS, P. S.; SANTOS, H.S. Mineralogical Studies of Kaolinite-Halloysite Clays: Part I. Identification Problems. *Am. Mineral.*, v.48, p.897-910, 1963.
- BROWN, G. Associated Minerals. In: BRINDLEY, G. W.; BROWN, G., eds. *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification*. London, Mineralogical Society, 1980. Cap.6, p.361-410. (Mineralogical Society Monograph, 5)
- BROWN, G.; BRINDLEY, G. W. X-ray Diffraction Procedures for Clay Mineral Identification. In: BRINDLEY, G. W.; BROWN, G., eds. *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification*. London, Mineralogical Society, 1980. Cap.5, p.305-360. (Mineralogical Society Monograph, 5)

- BURDETT, J.K.; HUGHBANKS, T.; MILLER, G.J.; RICHARDSON, J.W.; SMITH, J.V. Structural-electronic Relationships in Inorganic Solids: Powder Neutron Diffraction Studies of the Rutile and Anatase Polymorphs of Titanium Dioxide at 15 and 295 K. *J. Am. Chem. Soc.* v.109, p-3639-3646, 1987.
- CALOS, N., KENNARD, C.H.L., BEKESSY, L.K. Mineral Analysis Using X-ray Powder Data. *The Analyst*, v. 120, p.211-213, 1995.
- CHILDS, C.W.; BAKER-SHERMAN, J.G. *Moessbauer Spectra and Parameters of Standard Samples 1: Results of standards examined at N.Z. Soil Bureau to 31 July 1983.* Lower Hutt, New Zealand Soil Bureau, 50p. 1984. (N.Z. Soil Bureau Scientific, Report 66)
- COEY, J.M.D.; MORRISH, A. H.; SAWATZKY, G.A. A Mössbauer Study of Conduction in Magnetite. *Journal de Physique*, v.32:C1, p.271-273, 1971.
- CULLITY, B.D. *Elements of X-ray Diffraction.* 2.ed. Reading, Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978.
- CURI, N., coord. *Vocabulário de Ciência do Solo.* Campinas, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1993.
- DANA, J.D. *Manual de Mineralogia.* Trad. de Rui Ribeiro Franco. Rio de Janeiro, Livro Técnico e Científico S.A./EDUSP, 1969. v. 1 e 2
- 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. Cap.10, 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. Cap.19, p.913-974. (Soil Science Society of America Book Series: 1)
- 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.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro). *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos.* Brasília: Embrapa Produção de Informação. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 1999.
- FARMER, V. C. Vibrational Spectroscopy in Mineral Chemistry. In: FARMER, V. C., ed. *The Infrared Spectra of Minerals.* London, Mineralogical Society, 1974a. Cap.1, p.1-10. (Mineralogical Society Monograph, 4)

FARMER, V. C. The anhydrous Oxide Minerals. In: FARMER, V. C., ed. *The Infrared Spectra of Minerals*. London, Mineralogical Society, 1974b. Cap.10, p.183-204. (Mineralogical Society Monograph, 4)

FARMER, V. C. The Layer Silicates. In: FARMER, V. C., ed. *The Infrared Spectra of Minerals*. London, Mineralogical Society, 1974c. Cap.15, p.331-364. (Mineralogical Society Monograph, 4)

→ FERREIRA, M.M.; FERNANDES, B.; CURI, N. Mineralogia da Fração Argila e Estrutura de Latossolos da Região Sudeste do Brasil. *R. Bras. Ci. Solo*, v.23, p.507-514, 1999 a.

⇒ FERREIRA, M.M.; FERNANDES, B.; CURI, N. Influência da Mineralogia da Fração Argila nas Propriedades Físicas de Latossolos da Região Sudeste do Brasil. *R. Bras. Ci. Solo*, v.23, p.515-524, 1999 b.

FLEET, M.E. The Structure of Magnetite. *Acta Cryst.*, v.B37, p-917-920, 1981.

FROST, R.L.; KLOPROGGE, J.T.; RUSSELL, S.C.; SZETU, J.L. Vibrational Spectroscopy and Dehydroxylation of Aluminum (Oxo)Hydroxides: Gibbsite. *Appl. Spectrosc.*, v.53, n.4, p.423-434, 1999.

FYSH, S.A.; CLARK, P.E. Aluminous Hematite: A Mössbauer Study. *Phys. Chem. Minerals*, v.8, p.257-267, 1982a.

FYSH, S.A.; CLARK, P.E. Aluminous Goethite: A Mössbauer Study. *Phys. Chem. Minerals*, v.8, p.180-187, 1982b.

GADSDEN, J. A. *Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds*. Chichester, Butterworths, 1975.

GIACOVAZZO, C., ed. *Fundamentals of Crystallography*. Oxford, Oxford University Press, 1995. (International Union of Crystallography Texts on Crystallography 2)

GORTER, E.W. Saturation Magnetization and Crystal Chemistry of Ferrimagnetic Oxides. *Philips. Res. Rep.*, v.9, p.295-320, 1954.

GUALTIERI, A. F.; VENTURELLI, P. In Situ Study of the Goethite-Hematite Phase Transformation by Real Time Synchrotron Powder Diffraction. *Am. Mineral.*, v.84, p.895-904, 1999.

HAMMOND, C. *The Basics of Crystallography and Diffraction*. Oxford, Oxford University Press, 1998. (International Union of Crystallography Texts on Crystallography 3)

- HAZEMANN, J.L.; BERAR, J.F.; MANCEAU, A. Rietveld Studies of the Aluminium-Iron Substitution in Synthetic Goethite. *Mater. Sci. Forum.*, v.79, 821-826, 1991.
- HILL, R.J.; HOWARD, C.J. Quantitative Phase Analysis from Neutron Powder Diffraction Data Using the Rietveld Method *J. Appl. Cryst.*, v.20, p.467-474, 1987.
- HORN, M.; SCHWERDTFEGER, C.F.; MEAGHER, E.P. Refinement of the Structure of Anatase at Several Temperatures. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.53, p.124-126, 1970.
- HOWARD, C.J.; SABINE, T.M.; DICKSON, F. Structural and Thermal Parameters for Rutile and Anatase. *Acta Cryst.*, v.B47, p.462-468, 1991.
- HSU, P.H. Aluminum Oxides and Oxyhydroxides. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. *Minerals in Soil Environments*. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. Cap.7, p.331-378. (Soil Science Society of America Book Series: 1)
- INTERNATIONAL Tables for Crystallography. 4ed. Dordrecht, International Union of Crystallography, 1996. V.A.
- JANASI, V.A.; ANDRADE, S.; ULBRICH, H.H.G.J. A Correção do Drift Instrumental em ICP-AES com Espectrômetro Seqüencial e a Análise de Elementos Maiores, Menores e Traços em Rochas. *Bol.IG-USP, Sér. Cient.*, v.26, p.45-58. 1995.
- JENNY, H., *Factors of Soil Formation*. New York, McGraw-Hill, 1941.
- JONES, A. J. X-Ray Fluorescence Spectrometry. In: PAGE, A. L.; MILLER, R.H.; KEENEY, D.R., eds. *Methods of Soil Analysis Part 2: Chemical and Microbiological Properties*. 2.ed. Madison, American Society of Agronomy, Inc., 1982. Cap.5, p.85-121. (Soil Science Society of America Number 9 in the series Agronomy)
- KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1954.
- KÜNDIG, W.; BÖMMEL, H. Some Properties of Supported Small α -Fe₂O₃ Particles Determined with the Mössbauer Effect. *Phys. Rev.*, v.142, n.2, p.327-333.
- LETEY, J. The Study of Soil Structure: Science or Art. *Aust. J. Soil Res.*, v.29, p.699-707, 1991.
- MEGAW, H. D. The Crystal Structure of Hydrargillite Al(OH)₃. *Zeit. Krist.*, v.87, p.185-204, 1934.

- MEHMEL, M. Ueber die Struktur von Halloysit und Metahalloysit, *Zeit. Krist.*, v.90, p.35-43, 1935.
- MELO, V.F.; NOVAIS, R.F.; FONTES, M.P.F.;SCHAEFER, C.E.G.R. Potássio e Magnésio em Minerais das Frações Areia e Silte de Diferentes Solos. *R. Bras. Ci. Solo*, v.24, p.269-284, 2000.
- METCALFE, E., *Atomic Absorption and Emission Spectroscopy*. London, John Willey & Sons, 1987.
- 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.Cap.23, p.1131-1205. (Soil Science Society of America Book Series: 1)
- MITRA, G.B.; BHATTACHERJEE, S. The Structure of Halloysite. *Acta Cryst.*, v.B1, p-2851-2857, 1975.
- MITRA, S. *Applied Mössbauer Spectroscopy - Theory and Practice for Geochemists and archaeologists*. London, Pergamon Press, 1992.
- MOENKE, H. H. W.; Silica, the Three-dimensional Silicates, Borosilicates, and Beryllium Silicates. In: FARMER, V. C., ed. *The infrared spectra of minerals*. London, Mineralogical Society, 1974. Cap.16, p.365-382. (Mineralogical Society Monograph, 4)
- MONTASER, A.; GOLIGHTLY, D.W. *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*. New York, VCH Publishers, Inc., 1987.
- MOORE, D. M.; REYNOLDS, R. C. *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. New York, Oxford University Press, 1989.
- MORI, P.; REEVES, S.; CORREIA C.T.; HAUKKA, M. Development of a Fused Glass Disc XRF Facility and Comparison with the Pressed Powder Pellet Technique at Instituto de Geociências, São Paulo University. *Rev. Bras. Geoc.*, v.29, n.3, 441-446, 1999.
- MOROSIN, B.; BAUGHMAN, R.J., GINLEY D.S.; BUTLER, M.A. The Influence of Crystal Structure on the Photoresponse of Iron-Titanium Oxide Electrodes. *J. Appl. Cryst.*, v.11, p.121-124, 1978.
- MUMME, W.G., TSAMBOURAKIS, G., MADSEN, I.C., HILL, R.J. Improved Petrological Modal Analysis from X-ray Powder Diffraction Data by Use of the Rietveld Method. II. Selected Sedimentary Rocks. *Journal of Sedimentary Research*, v.66, p. 132-138, 1996.

- NININGER, R.C. Jr.; SCHROEER, D. Mössbauer Studies of the Morin Transition in Bulk and Microcrystalline α -Fe₂O₃. *J. Phys. Chem. Solids*, v.39, p.137-144, 1978.
- NORRISH, K.; TAYLOR, R.M. The Isomorphous Replacement of Iron by Aluminium in Soil Goethites. *J. Soil Sci.*, v.12, p.294-306, 1961.
- OLIVEIRA, E. *Espectrometria de Plasma (ICP-AES): Fundamentos e Aplicações*. (Seminário). São Paulo, USP, 1997. 35p.
- OLIVEIRA, J. B.; JACOMINE, P.K.T.; CAMARGO, M. N. *Classes Gerais de Solos do Brasil: Guia Auxiliar para o seu Reconhecimento*. Jaboticabal, FUNEP, 1992.
- PAIVA-SANTOS, Carlos de Oliveira. *Estudos de cerâmicas piezoelétricas pelo Método de Rietveld com Dados de Difração de Raios X* São Carlos, 1990. 153p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- PAULING, L.; HENDRICKS, S.B. The Crystal Structures of Hematite and Corundum. *Jour. Am. Chem. Soc.*, v.47, p.781-790, 1925.
- PSYRILLOS, A.; HOWE, J.H., MANNING, D.A.C.; BURLEY, S.D. Geological Controls on Kaolin Particle Shape and Consequences for Mineral Processing. *Clay Miner.*, v.34, p.193-208, 1999.
- RAUDSEPP, M.; PANI, E.; DIPPLE, G.M. Measuring Mineral Abundance in Skarn. I. The Rietveld Method Using X-Ray Powder-Diffraction Data. *Can. Mineral.*, v.37, p.1-15, 1999.
- RECHENBERG, H.R. *Introdução à Espectroscopia Mössbauer* (Notas de Curso). São Paulo, IFUSP, 1995. 51p.
- REICHARDT, K. *Processos de Transferências no Sistema Solo-Planta-Atmosfera*. Campinas, Fundação Cargil, 1985.
- RENDON, J.L.; SERNA, C.J. IR Spectra of Powder Hematite: Effects of Particle Size and Shape. *Clay Miner.*, v.16, p.375-381, 1981.
- RESTORI, R.; SCHWARZENBACH, D. SCHNEIDER, J.R. Charge Density in Rutile, TiO₂. *Acta Cryst.*, v.B43, p-251-257, 1987.
- RIETVELD, H.M. Line Profiles of Neutron Powder-Diffraction Peaks for Structure Refinement. *Acta Cryst.*, v.22, p.151-152, 1967.
- RIETVELD, H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Cryst.*, v.2, p.65-71, 1969.

- RUSSEL, J.D. Infrared Methods. In: WILSON, M.J. ed. *A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy*. Glasgow, Blackie, 1987. Cap.4, p.133-173.
- SAALFELD, H.; WEDDE, M. Refinement of the Crystal Structure of Gibbsite, $Al(OH)_3$. *Zeit. Krist.*, v.139, p.129-135, 1974.
- SABINE, T.M.; HOWARD, C.J. Determination of the Oxygen x Parameter in Rutile by Neutron Powder Methods. *Acta Cryst.*, v.B38, p.701-702, 1982.
- SCHENATO, F. *Estudo da Alteração do Anortosito Capivarita, RS: Evolução Mineralógica e Geoquímica*. Porto Alegre, 1992. 169p. Dissertação (Mestrado), UFRGS.
- SCHENATO, F.; FORMOSO, M.L.L. Aspectos Mineralógicos e Geoquímicos da Alteração do Anortosito Capivarita, RS. *Geochim. Brasil*, v.7, n.1, p.1-17, 1993.
- 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. Cap.8, p.379-438. (Soil Science Society of America Book Series: 1)
- SILVA, Maria Teresinha Xavier. *Aplicação do Efeito Mössbauer à Análise de Amostras de Basalto*. Porto Alegre, 1977. 145p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- STUART, B. *Modern Infrared Spectroscopy: Analytical Chemistry by Open Learning*. Chichester, John Wiley & Sons, 1996.
- TSIREL'SON, V.G.; ANTIPIN, M.YU.; STREL'TSOV, V.A.; OZEROV, R.P.; STRUCHKOV, YU.T. Electron Density Distribution and Electric Field Gradient in Hematite at 153 K Determined from Precision X-Ray Diffraction Data. *Sov. Phys. Dokl.*, v.33, n.2, p. 89-91, 1988.
- VE'TTORI, L. *Métodos de Análise do Solo*. Rio de Janeiro: Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, 1969. 34p. (Boletim Técnico, 7).
- WECHSLER, B. A.; PREWITT C. T. Crystal Structure of Ilmenite ($FeTiO_3$) at High Temperature and at High Pressure. *Am. Mineral.*, v. 69, p.176-185, 1984.
- WEIDLER, P.G.; LUSTER, J. SCHNEIDER, J.; STICHER, H.; GEHRING, A.U. The Rietveld Method Applied to the Quantitative Mineralogical and Chemical Analysis of a Ferralitic Soil. *European Journal of Soil Science*, v.49, p.95-105, 1998.
- WERTHEIM, G.K., *Mössbauer Effect: Principles and Applications*. New York, Academic Press, 1965.

- WHITTIG, L.D. X-Ray Diffraction Techniques for Mineral Identification and Mineralogical Composition. In: BLACK, C., ed. *Methods of Soil Analysis Part 1: Physical and Mineralogical Properties, Including Statistics of Measurement and Sampling*. Madison, American Society of Agronomy, Inc., 1965. Cap.49, p.671-680. (Soil Science Society of America Number 9 in the series Agronomy)
- WHITTIG, L.D.; ALLARDICE, W.R. X-Ray Diffraction Techniques. In: PAGE, A. L.; MILLER, R.H.; KEENEY, D.R., eds. *Methods of Soil Analysis Part 2: Chemical and Microbiological*. 2.ed. Madison, American Society of Agronomy, Inc., 1982. Cap.12, p.331-362. (Soil Science Society of America Number 9 in the series Agronomy)
- WILL, G.; BELLOTTO, M.; PARRISH, W.; HART, M. Crystal Structures of Quartz and Magnesium Germanate by Profile Analysis of Synchrotron-Radiation High-Resolution Powder Data. *J. Appl. Cryst.*, v.21, p.182-191, 1988.
- WILSON, M.J. The Origin and Formation of Clay Minerals in Soils: Past, Present, and Future Perspectives. *Clay Miner.*, v.34, p.7-25, 1999.
- YOUNG, R.A., ed. *The Rietveld Method*. Oxford, Oxford University Press, 1995a. (International Union of Crystallography, Monographs on crystallography, 5)
- YOUNG, R.A. DBWS-9411- An Upgrade of the DBWS Programs for Rietveld Refinement with PC and Mainframe Computers. *J. Appl. Cryst.*, v.28, p.336-367, 1995b.
- YOUNG, R.A.; LARSON, A.C.; PAIVA-SANTOS, C. O. *User's Guide to Program DBWS-9807a for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns*. Atlanta, Georgia Institute of Technology, 1999. 68p.
- YOUNG, R.A.; MACKIE, P.E.; DREELE, R.B. von. Application of the Pattern-Fitting Structure-Refinement Method to X-Ray Powder Diffractometer Patterns. *J. Appl. Cryst.*, v.10, p.262-269, 1988.
- YOUNG, R.A.; POST, B. Electron Density and Thermal Effects in Alpha Quartz. *Acta Cryst.*, v.15, p.337-346, 1962.
- ZACHARIASEN, W.H.; PLETTINGER, H.A. Extinction in Quartz. *Acta Cryst.*, v.18, p.710-714, 1965.
- ZHENG, H.; BAILEY, S. W.; Refinement of the Nacrite Structure. *Clays Clay Min.*, v.42, p.46-52, 1994.

Página na rede mundial de computadores (internet):

<http://webmineral.com>



Decidiu-se apresentar os *Apêndices A, B e C*, devido a grande quantidade de resultados obtidos, em um volume separado. Existem três cópias deste volume. Uma das cópias poderá ser encontrada na **Biblioteca do IFSC-USP, Campus de São Carlos, São Carlos-SP**, uma segunda na **Biblioteca do Bloco L da UEPG, Campus Uvaranas, Ponta Grossa-PR**, e a terceira com o próprio autor que pode ser contatado via endereço eletrônico (e-mail: brinatti@uepg.br).