

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

DANIELE GONÇALVES

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X E O MÉTODO
DE RIETVELD DA FRAÇÃO ARGILA DE UM LATOSSOLO VERMELHO
DISTRÓFICO EM TRÊS MANEJOS DIFERENTES

PONTA GROSSA
2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

DANIELE GONÇALVES

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X E O MÉTODO
DE RIETVELD DA FRAÇÃO ARGILA DE UM LATOSSOLO VERMELHO
DISTRÓFICO EM TRÊS MANEJOS DIFERENTES

Dissertação apresentada para obtenção do título
de Mestre na Universidade Estadual de Ponta
Grossa, Área de Química Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. André Maurício Brinatti

PONTA GROSSA
2008

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

G635c Gonçalves, Daniele
 Caracterização mineralógica por Difração de Raios X e o
 Método de Rietveld da fração argila de um Latossolo Vermelho
 Distrófico em três manejos diferentes. / Daniele Gonçalves.
 Ponta Grossa, 2008.
 176f.
 Dissertação (Mestrado em Química Aplicada), Universidade
 Estadual de Ponta Grossa.
 Orientador: Prof. Dr. André Maurício Brinatti

1. Espectroscopia. 2. Difração de Raios X. 3. Método de
Rietveld. 4. Mineralogia. 5. Latossolo Vermelho Distrófico.
I. Brinatti, André Maurício. II. Universidade Estadual de Ponta
Grossa. III. T.

CDD: 535.84

TERMO DE APROVAÇÃO

DANIELE GONÇALVES

"CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X E O MÉTODO DE RIETVELD DA FRAÇÃO ARGILA DE UM LATOSSO VERMELHO DISTRÓFICO EM TRÊS MANEJOS DIFERENTES."

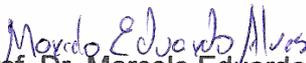
Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.



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



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



Prof. Dr. Marcelo Eduardo Alves
Departamento de Ciências Exatas/ESALQ/USP

Ponta Grossa, 29 de fevereiro de 2008.

À minha mãe, Catharina,
a quem tanto amo e a quem tudo devo.

Dedico

AGRADECIMENTOS

À Deus, por todas as graças, oportunidades e pessoas que colocou e coloca em meu caminho,
me oportunizando crescer e melhorar como pessoa.

À minha família, que soube entender e respeitar a minha ausência em muitas ocasiões.

Às minhas amigas Nilceli, Wilma e Itamara, com quem tanto aprendi. Agradeço pelo incentivo, compreensão, respeito e amizade durante todos os anos em que convivemos e trabalhamos juntas.

À Viviane por ser uma grande amiga, por muitas vezes ouvir meus desabafos e por ser uma pessoa com quem posso contar.

À Francine Cavagnari (Frã) pela disposição e voluntária ajuda no momento em que precisei.
Ao Wellington, a quem não dediquei um capítulo, porém, a quem agradeço muito, não só por toda a ajuda durante o mestrado mas, principalmente por ter se mostrado um amigo leal, sério e íntegro, a quem tenho muito respeito e consideração pela pessoa que é.

Ao Antônio, à Kelly e ao Marlon, pela amizade, ajuda e momentos de descontração.

Aos professores doutores: Caetano (*in memoriam*), Jorge, Karen, Jacqueline, Sérgio Saab e André Vitor, que me auxiliaram em muitas ocasiões.

E, como não poderia deixar de ser, agradeço muito a Deus, por ter colocado um excelente orientador em meu caminho, Prof^o Dr^o André Maurício Brinatti, a quem agradeço muito pela paciência, generosidade, disposição em me auxiliar em qualquer hora e situação e principalmente, pela sua amizade.

RESUMO

A cada dia torna-se mais intensa a procura por manejos que preservem ou melhorem as qualidades do solo, essas relacionadas à composição mineralógica e orgânica, a fim de se obter maior produtividade, minimizando os impactos ambientais causados, visando uma agricultura sustentável. Os objetivos deste trabalho foram realizar a análise química elementar, com o auxílio da Fluorescência de Raios X (FRX), e identificar os minerais das amostras de um Latossolo Vermelho Distrófico da região de Ponta Grossa, Paraná, Brasil, pelas técnicas de Espectroscopia na região do Infravermelho (IV) e Difração de Raios X (DRX), caracterizando e quantificando, por meio da DRX e pelo Método de Rietveld (MR), a mineralogia da fração argila desse solo, correlacionando-a com três diferentes manejos – plantio convencional, preparo mínimo e plantio direto – em três diferentes profundidades: 0,0 a 0,20 m; 0,20 a 0,40 m; 0,40 a 0,60 m, e pelo estudo comparativo, verificar as influências da aplicação por 24 anos destes diferentes manejos, sobre a composição mineralógica da fração argila do solo estudado. Os dados da FRX mostraram, para as amostras sem fracionamento físico, predominância dos elementos Al; Si; Fe; Ti. E por meio do IV e da DRX verificou-se qualitativamente nas amostras do solo sem fracionamento físico, a presença de onze minerais: haloisita (Ha); caulinita (Ca); montmorilonita (Mt); gibbsita (Gb); goethita (Gt); quartzo (Qz); anatásio (An); rutilo (Rt); vermiculita (Ve); hematita (He) e magnetita (Mg) e para a fração argila, doze minerais: Ha; Ca; Mt; Gb; Gt; Qz; An; Rt; Ve; He; calcita (Calc) e Mg, observando-se variações não significativas quanto à presença ou ausência dos minerais entre as amostras analisadas. Por meio da quantificação efetuada pelo Método de Rietveld, verificou-se nas amostras da fração argila, a presença predominante dos minerais: Gb; Ca; Ha; He e An sendo os minerais Rt; Ve e Mt os que apresentaram menor percentual em massa. Os valores de S em todos os refinamentos ficaram entre 4,91 e 6,27, e observou-se a interferência da Mt nos resultados do refinamento. Tanto qualitativamente como quantitativamente ocorreram pequenas variações em relação aos minerais de uma amostra para outra, embora não de forma expressiva, não garantindo que os manejos não interferiram ao longo dos 24 anos de sua utilização, na mineralogia da fração argila do solo estudado.

Palavras-chave: Espectroscopia, Difração de Raios X, Método de Rietveld, Mineralogia, Latossolo Vermelho Distrófico.

ABSTRACT

Every day becomes more intense the demand by management to preserve or improve the quality of soil, those related to organic and mineralogical composition, in order to obtain greater productivity, minimizing the environmental impacts caused, targeting sustainable agriculture. The objectives this work were to carry out elementary chemical analysis with the X-Ray Fluorescence (XRF) and to identify the minerals of samples of a Red Latosol from Ponta Grossa, Paraná, Brazil, with the techniques of Fourier Transform Infrared (FTIR) and X-Ray Diffraction (XRD), characterizing and quantifying, by XRD and the Rietveld Method (RM), the fraction clay mineralogy of that soil, correlating it with three different managements – conventional tillage, minimum tillage and no-tillage – in three different depths: 0.0 to 0.20 m; 0.20 to 0.40 m; 0.40 to 0.60 m, by the comparative study, check the influences of the application by 24 years of these different managements on the mineralogical composition of fraction clay soil studied. The XRF data show the predominance of Al; Si; Fe; Ti for samples of soil without physical fractionation. Through FTIR and XRD there has been qualitatively in samples of soil without physical fractionation, the presence of eleven minerals: halloysite (Ha); kaolinite (Ca); montmorillonite (Mt); gibbsite (Gb); goethite (Gt); quartz (Qz); anatase (An); rutile (Rt); vermiculite (Ve); hematite (He) and magnetite (Mg) and for the fraction clay, twelve minerals: Ha; Ca; Mt; Gb; Gt; Qz; An; Rt; Ve; He; calcite (Calc) and Mg, observing variations not significant as to the presence or absence of minerals between the samples. By quantifying performed by RM, it was found in samples of fraction clay, a predominant presence of minerals: Gb; Ca; Ha; He and An being the minerals Rt; Ve and Mt those who had lower percentage by weight. The values of S in all refinements were between 4,91 and 6,27, and there was the interference of Mt the results of refinement. Both qualitatively and quantitatively small variations occurred on minerals of a sample to another, although not so expressive, not ensuring that the management did not interfere over the 24 years of its use, the mineralogy of the fraction clay of soil studied.

Keywords: Spectroscopy, X-Ray Diffraction, Rietveld Method, Mineralogy, Red Latosol.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | | |
|------------|---|-----|
| Figura 2.1 | – Classificações: Internacional e Americana, das texturas do solo (REICHARDT, 1985)..... | 32 |
| Figura 2.2 | – Representação esquemática das folhas tetraédricas (LUCHESE et al., 2001)..... | 37 |
| Figura 2.3 | – Representação esquemática das folhas octaédricas (LUCHESE et al., 2001)..... | 37 |
| Figura 2.4 | – Representação esquemática das folhas tetraédricas e octaédricas nas argilas 1:1 (LUCHESE et al., 2001)..... | 38 |
| Figura 2.5 | – Representação esquemática das folhas tetraédricas e octaédricas nas argilas 2:1 (LUCHESE et al., 2001)..... | 39 |
| Figura 4.1 | – Vibrações de estiramento (a) simétrico, (b) assimétrico (baseado em SKOOG et al., 2002)..... | 67 |
| Figura 4.2 | – Vibrações de deformação angular (a) Balanço no plano, (b) tesoura no plano, (c) sacudida fora do plano, (d) torção fora do plano (baseado em SKOOG et al., 2002)..... | 67 |
| Figura 4.3 | – Representação da difração de raios X por um cristal (baseado em SKOOG et al., 2002)..... | 70 |
| Figura 5.1 | – Mesa adaptada com tubos de PVC utilizados no fracionamento físico das amostras de solo..... | 89 |
| Figura 5.2 | – Representação de um tubo de PVC utilizado no fracionamento físico..... | 90 |
| Figura 8.1 | – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PC e na profundidade de 0,0 a 0,20 m..... | 106 |
| Figura 8.2 | – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PC e na profundidade de 0,20 a 0,40 m..... | 106 |
| Figura 8.3 | – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PC e na profundidade de 0,40 a 0,60 m..... | 107 |
| Figura 8.4 | – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PM e na profundidade de 0,0 a 0,20 m..... | 107 |
| Figura 8.5 | – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PD e na profundidade de 0,40 a 0,60 m..... | 108 |
| Figura 8.6 | – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PM e na profundidade de 0,20 a 0,40 m..... | 109 |
| Figura 8.7 | – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PM e na profundidade de 0,40 a 0,60 m..... | 109 |
| Figura 8.8 | – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PD e na profundidade de 0,0 a 0,20 m..... | 110 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Figura 8.9 | – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PD e na profundidade de 0,20 a 0,40 m..... | 110 |
| Figura 8.10 | – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra da fração argila no manejo PC e na profundidade de 0,0 a 0,20 m..... | 112 |
| Figura 8.11 | – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra da fração argila no manejo PC e na profundidade de 0,20 a 0,40 m..... | 112 |
| Figura 8.12 | – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra da fração argila no manejo PM e na profundidade de 0,0 a 0,20 m..... | 113 |
| Figura 8.13 | – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra da fração argila no manejo PC e na profundidade de 0,40 a 0,60 m..... | 114 |
| Figura 8.14 | – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra da fração argila no manejo PD e na profundidade de 0,0 a 0,20 m..... | 114 |
| Figura 8.15 | – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra da fração argila no manejo PM e na profundidade de 0,20 a 0,40 m..... | 115 |
| Figura 8.16 | – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra da fração argila no manejo PM e na profundidade de 0,40 a 0,60 cm..... | 116 |
| Figura 8.17 | – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra da fração argila no manejo PD e na profundidade de 0,20 a 0,40 m..... | 117 |
| Figura 8.18 | – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra da fração argila no manejo PD e na profundidade de 0,40 a 0,60 m..... | 118 |
| Figura 9.1 | – Picos de DRX observados para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PC e na profundidade de 0,0 a 0,20 m..... | 126 |
| Figura 9.2 | – Picos de DRX, observados para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PM e na profundidade de 0,40 a 0,60 m..... | 126 |
| Figura 9.3 | – Picos de DRX, observados para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PD e na profundidade de 0,20 a 0,40 m..... | 127 |
| Figura 9.4 | – Picos de DRX, observados para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PD e na profundidade de 0,40 a 0,60 m..... | 127 |
| Figura 9.5 | – Picos de DRX, observados para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PC e na profundidade de 0,20 a 0,40 m..... | 128 |
| Figura 9.6 | – Picos de DRX, observados para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PC e na profundidade de 0,40 a 0,60 m..... | 129 |
| Figura 9.7 | – Picos de DRX, observados para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PM e na profundidade de 0,0 a 0,20 m..... | 129 |
| Figura 9.8 | – Picos de DRX, observados para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PM e na profundidade de 0,20 a 0,40 m..... | 130 |
| Figura 9.9 | – Picos de DRX, observados para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PD e na profundidade de 0,0 a 0,20 m..... | 130 |
| Figura 9.10 | – Picos de DRX, observados para a amostra da fração argila no manejo PC e na profundidade de 0,0 a 0,20 m..... | 131 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Figura 9.11 | – Picos de DRX, observados para a amostra da fração argila no manejo PC e na profundidade de 0,40 a 0,60 m..... | 132 |
| Figura 9.12 | – Picos de DRX, observados para a amostra da fração argila no manejo PM e na profundidade de 0,40 a 0,60 m..... | 132 |
| Figura 9.13 | – Picos de DRX, observados para a amostra da fração argila no manejo PD e na profundidade de 0,40 a 0,60 m..... | 133 |
| Figura 9.14 | – Picos de DRX, observados para a amostra da fração argila no manejo PM e na profundidade de 0,0 a 0,20 m..... | 134 |
| Figura 9.15 | – Picos de DRX, observados para a amostra da fração argila no manejo PC e na profundidade de 0,20 a 0,40 m..... | 135 |
| Figura 9.16 | – Picos de DRX, observados para a amostra da fração argila no manejo PM e na profundidade de 0,20 a 0,40 m..... | 135 |
| Figura 9.17 | – Picos de DRX, observados para a amostra da fração argila no manejo PD e na profundidade de 0,0 a 0,20 m..... | 136 |
| Figura 9.18 | – Picos de DRX, observados para a amostra da fração argila no manejo PD e na profundidade de 0,20 a 0,40 m..... | 136 |
| Figura 10.1 | – Perfil ajustado pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PC e na profundidade de 0,0 a 0,20 m..... | 142 |
| Figura 10.2 | – Perfil ajustado pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PC e na profundidade de 0,20 a 0,40 m..... | 143 |
| Figura 10.3 | – Perfil ajustado pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PC e na profundidade de 0,40 a 0,60 m..... | 145 |
| Figura 10.4 | – Perfil ajustado pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PM e na profundidade de 0,0 a 0,20 m..... | 146 |
| Figura 10.5 | – Perfil ajustado pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PM e na profundidade de 0,20 a 0,40 m..... | 148 |
| Figura 10.6 | – Perfil ajustado pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PM e na profundidade de 0,40 a 0,60 m..... | 149 |
| Figura 10.7 | – Perfil ajustado pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PD e na profundidade de 0,0 a 0,20 m..... | 151 |
| Figura 10.8 | – Perfil ajustado pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PD e na profundidade de 0,20 a 0,40 m..... | 152 |
| Figura 10.9 | – Perfil ajustado pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PD e na profundidade de 0,40 a 0,60 m..... | 154 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-------------|---|-----|
| Tabela 3.1 | – Informações sobre o mineral quartzo utilizadas nas análises de IV, DRX e no uso do MR..... | 48 |
| Tabela 3.2 | – Informações sobre o mineral caulinita, utilizadas nas análises de IV, DRX e no uso do MR..... | 49 |
| Tabela 3.3 | – Informações sobre o mineral haloisita, utilizadas nas análises de IV, DRX e no uso do MR..... | 51 |
| Tabela 3.4 | – Informações sobre o mineral montmorilonita, utilizadas nas análises de IV, DRX e no uso do MR..... | 53 |
| Tabela 3.5 | – Informações sobre o mineral vermiculita, utilizadas nas análises de IV, DRX e no uso do MR. | 55 |
| Tabela 3.6 | – Informações sobre o mineral anatásio, utilizadas nas análises de IV, DRX e no uso do MR. | 56 |
| Tabela 3.7 | – Informações sobre o mineral rutílio, utilizadas para as análises de IV, DRX e o uso do MR. | 57 |
| Tabela 3.8 | – Informações sobre o mineral gibbsita utilizadas nas análises de IV, DRX e no uso do MR. | 59 |
| Tabela 3.9 | – Informações sobre o mineral hematita, utilizadas nas análises de IV, DRX e no uso do MR. | 60 |
| Tabela 3.10 | – Informações sobre o mineral goethita, utilizadas nas análises de IV e DRX e no uso do MR. | 62 |
| Tabela 3.11 | – Informações sobre o mineral magnetita, utilizadas nas análises de IV e DRX e no uso do MR. | 63 |
| Tabela 3.12 | – Informações sobre o mineral calcita, utilizadas para as análises de IV, DRX e o uso do MR..... | 64 |
| Tabela 4.1 | – Regiões do espectro de infravermelho (baseada em SKOOG et al., 2002)..... | 68 |
| Tabela 5.1 | – Resumo das culturas nos três sistemas de manejo desde o início do experimento em 1981 até 2005, baseado no relatório técnico do IAPAR – Ponta Grossa (MERTEN, [1995?])..... | 86 |
| Tabela 5.2 | – Valores de T e respectiva viscosidade da água, com o tempo de decantação para partículas $\leq 2,0 \mu\text{m}$ (fração argila) (baseado em TANNER; JACKSON, 1947)..... | 92 |
| Tabela 6.1 | – Amostras de solo sem fracionamento físico e fração argila, nos três diferentes manejos e profundidades, com as técnicas utilizadas..... | 99 |
| Tabela 7.1 | – Teores dos óxidos presentes e respectivos elementos (referente ao cátion constituinte do respectivo óxido) nas amostras de solo sem fracionamento físico, nos diferentes manejos e profundidades obtidas por FRX..... | 102 |
| Tabela 8.1 | – Tabela comparativa das amostras de solo sem fracionamento físico e da fração argila, com os minerais indicados..... | 122 |
| Tabela 9.1 | – Picos de DRX (2θ) observados e de acordo com a literatura para as amostras de solo sem fracionamento físico em comparação com as amostras das respectivas frações argila..... | 137 |
| Tabela 9.2 | – Tabela comparativa das amostras de solo sem fracionamento físico e da fração argila, com os minerais identificados..... | 139 |

| | | |
|--------------|---|-----|
| Tabela 10.1 | – Resultados encontrados pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PC e na profundidade de 0,0 a 0,20 m..... | 141 |
| Tabela 10.2 | – Resultados encontrados pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PC e na profundidade de 0,20 a 0,40 m..... | 142 |
| Tabela 10.3 | – Resultados encontrados pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PC e na profundidade de 0,40 a 0,60 m..... | 144 |
| Tabela 10.4 | – Resultados encontrados pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PM e na profundidade de 0,0 a 0,20 m..... | 145 |
| Tabela 10.5 | – Resultados encontrados pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PM e na profundidade de 0,20 a 0,40 m..... | 147 |
| Tabela 10.6 | – Resultados encontrados pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PM e na profundidade de 0,40 a 0,60 m..... | 148 |
| Tabela 10.7 | – Resultados encontrados pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PD e na profundidade de 0,0 a 0,20 m..... | 150 |
| Tabela 10.8 | – Resultados encontrados pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PD e na profundidade de 0,20 a 0,40 m..... | 151 |
| Tabela 10.9 | – Resultados encontrados pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PD e na profundidade de 0,40 a 0,60m..... | 153 |
| Tabela 10.10 | – Tabela comparativa das porcentagens em massa obtidas pelo MR para as fases minerais das nove amostras da fração argila.... | 155 |
| Tabela 10.11 | – Tabela comparativa das fases minerais da fração argila, em ordem decrescente de quantidade, nos diferentes manejos e profundidades..... | 156 |

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

| | |
|--------------|--|
| IV | Espectroscopia na região do Infravermelho |
| DRX | Difração de Raios X |
| FRX | Fluorescência de Raios X |
| MR | Método de Rietveld |
| MCA | Analizador multicanal |
| XRF | X-ray fluorescence |
| RM | Rietveld Method |
| XRD | X-ray diffraction |
| FTIR | Fourier transform infrared |
| MET | Microscopia eletrônica de transmissão |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| IUCr | International Union of Crystallography |
| ICDD | International Centre for Diffraction Data |
| JCPDS | Joint Committee for Powder Diffraction Standards |
| ICSD | Inorganic Crystal Structure Database |
| PDF | Powder Diffraction File – arquivo de difração de pó |
| DBWS-9807a | Programa que utiliza o MR para refinamento de estruturas |
| GSAS | Programa que utiliza o MR para refinamento de estruturas |
| MAUD | Programa que utiliza o MR para refinamento de estruturas |
| RIETAN | Programa que utiliza o MR para refinamento de estruturas |
| DMPLOT | Programa (Shareware) encontrado como item na versão do DBWS-9807a |
| MAN4 | Interface gráfica utilizada no DBWS-9807a |
| PLOTINFO | Arquivo gerado pelo DBWS para gráficos |
| ICF | Input control file |
| IAPAR | Instituto Agrônomo do Paraná |
| UEPG | Universidade Estadual de Ponta Grossa |
| FASCA | Física Aplicada a Solos e Ciências Ambientais |
| IFSC | Instituto de Física de São Carlos |
| USP | Universidade de São Paulo |
| PVC | Poly Vinyl Chloride |
| CTC | Capacidade de Troca Catiônica |
| CTA | Capacidade de Troca Aniônica |
| d.e.e. | Diâmetro Esférico Equivalente |
| ν | Vibrações moleculares de estiramento |
| δ | Deformação angular |
| I | Intensidade dos picos de DRX |
| $K\alpha$ | 1ª linha mais forte produzida pelos raios X |
| $K\beta$ | 2ª linha mais forte produzida pelos raios X |
| θ | Ângulo de incidência dos raios X em um cristal |
| 2θ | Ângulo de Bragg |
| d | Espaçamento interplanar |
| mol | Quantidade de partículas expressa pelo número de Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$) |
| T | Temperatura |
| t | Tempo |
| Cu $K\alpha$ | Radiação de cobre $K\alpha$ |

| | |
|------------------|---|
| U, V e W | Parâmetros de definição da largura total a meia-altura |
| f | Fator de espalhamento atômico |
| F | Fator de estrutura |
| R _F | Índice de qualidade do refinamento do fator de estrutura |
| R _B | Índice de qualidade do refinamento em relação às intensidades dos picos de Bragg |
| R _{esp} | Índice estatisticamente esperado para o índice R _{wp} |
| R _{wp} | Índice ponderado da qualidade do refinamento em relação aos pontos do perfil de DRX |
| R _p | Índice de qualidade do refinamento |
| S | Qualidade do refinamento ou “goodness of fit” |
| h, k, l | Índices de Miller |
| V | Volume da cela unitária |
| Z | Número de fórmulas por cela unitária |
| M | Massa da fórmula unitária |
| λ | Comprimento de onda |
| h | Altura do cilindro – aplicada na equação da Lei de Stokes; |
| g | Gravidade – aplicada na equação da Lei de Stokes; |
| D | Diâmetro da partícula (fração argila) – aplicada na equação da Lei de Stokes; |
| dp | Densidade de partículas (determinada pelo Método do Picnômetro) – aplicada na equação da Lei de Stokes; |
| dl | Densidade da água – aplicada na equação da Lei de Stokes; |
| η | Coeficiente de viscosidade (poise) da água – aplicada na equação da Lei de Stokes; |
| He | Hematita |
| Qz | Quartzo |
| Rt | Rutílio |
| An | Anatásio |
| Gb | Gibbsita |
| Ca | Caulinita |
| Ha | Haloisita |
| Mt | Montmorilonita |
| Ve | Vermiculita |
| Gt | Goethita |
| Calc | Calcita |
| Mg | Magnetita |
| PC | Plantio convencional |
| PM | Preparo mínimo |
| PD | Plantio direto |
| s-PC 0-20 | Amostra de solo no plantio convencional na profundidade de 0,0 a 0,20 m |
| s-PC 20-40 | Amostra de solo no plantio convencional na profundidade de 0,20 a 0,40 m |
| s-PC 40-60 | Amostra de solo no plantio convencional na profundidade de 0,40 a 0,60 m |
| s-PM 0-20 | Amostra de solo no plantio preparo mínimo na profundidade de 0,0 a 0,20 m |
| s-PM 20-40 | Amostra de solo no plantio preparo mínimo na profundidade de 0,20 a 0,40 m |

| | |
|------------|---|
| s-PM 40-60 | Amostra de solo no plantio preparo mínimo na profundidade de 0,40 a 0,60 m |
| s-PD 0-20 | Amostra de solo no plantio direto na profundidade de 0,0 a 0,20 m |
| s-PD 20-40 | Amostra de solo no plantio direto na profundidade de 0,20 a 0,40 m |
| s-PD 40-60 | Amostra de solo no plantio direto na profundidade de 0,40 a 0,60 m |
| a-PC 0-20 | Amostra da fração argila no plantio convencional na profundidade de 0,0 a 0,20 m |
| a-PC 20-40 | Amostra da fração argila no plantio convencional na profundidade de 0,20 a 0,40 m |
| a-PC 40-60 | Amostra da fração argila no plantio convencional na profundidade de 0,40 a 0,60 m |
| a-PM 0-20 | Amostra da fração argila no plantio preparo mínimo na profundidade de 0,0 a 0,20 m |
| a-PM 20-40 | Amostra da fração argila no plantio preparo mínimo na profundidade de 0,20 a 0,40 m |
| a-PM 40-60 | Amostra da fração argila no plantio preparo mínimo na profundidade de 0,40 a 0,60 m |
| a-PD 0-20 | Amostra da fração argila no plantio direto na profundidade de 0,0 a 0,20 m |
| a-PD 20-40 | Amostra da fração argila no plantio direto na profundidade de 0,20 a 0,40 m |
| a-PD 40-60 | Amostra da fração argila no plantio direto na profundidade de 0,40 a 0,60 m |

SUMÁRIO

| | | |
|-------------------|--|-----------|
| CAPÍTULO 1 | INTRODUÇÃO..... | 19 |
| CAPÍTULO 2 | O SOLO E OS MANEJOS..... | 29 |
| 2.1 | O SOLO E SUA FRAÇÃO MINERAL..... | 30 |
| 2.2 | A IMPORTÂNCIA DA DIMENSÃO DAS PARTÍCULAS DO SOLO..... | 31 |
| 2.3 | A FRAÇÃO ARGILA E SUA CONSTITUIÇÃO MINERAL..... | 33 |
| 2.4 | OS LATOSSOLOS..... | 41 |
| 2.5 | A MINERALOGIA DA FRAÇÃO ARGILA NOS LATOSSOLOS BRASILEIROS..... | 42 |
| CAPÍTULO 3 | OS MINERAIS..... | 46 |
| 3.1 | SILICATOS..... | 47 |
| 3.1.1 | QUARTZO..... | 47 |
| 3.1.2 | CAULINITA..... | 49 |
| 3.1.3 | HALOISITA..... | 50 |
| 3.1.4 | MONTMORILONITA..... | 52 |
| 3.1.5 | VERMICULITA..... | 54 |
| 3.2 | ÓXIDOS, HIDRÓXIDOS E ÓXI-HIDRÓXIDOS..... | 56 |
| 3.2.1 | ANATÁSIO..... | 56 |
| 3.2.2 | RUTÍLIO..... | 57 |
| 3.2.3 | GIBBSITA..... | 58 |
| 3.2.4 | HEMATITA..... | 60 |
| 3.2.5 | GOETHITA..... | 61 |
| 3.2.6 | MAGNETITA..... | 62 |
| 3.3 | CARBONATO..... | 63 |
| 3.3.1 | CALCITA..... | 63 |
| CAPÍTULO 4 | AS TÉCNICAS UTILIZADAS..... | 65 |
| 4.1 | ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)..... | 66 |
| 4.2 | DIFRAÇÃO E FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X..... | 69 |
| 4.2.1 | A DIFRAÇÃO E A LEI DE BRAGG..... | 69 |
| 4.2.2 | FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)..... | 72 |
| 4.2.3 | O MÉTODO DO PÓ E OS PADRÕES DE DIFRAÇÃO..... | 72 |
| 4.3 | MÉTODO DE RIETVELD (MR)..... | 74 |
| 4.3.1 | REFINAMENTO RIETVELD PELO DBWS..... | 81 |
| CAPÍTULO 5 | AS AMOSTRAS E SUA PREPARAÇÃO..... | 83 |
| 5.1 | LOCALIZAÇÃO E DESCRIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE MANEJO..... | 84 |
| 5.2 | ABERTURA DAS AMOSTRAS E O FRACIONAMENTO FÍSICO..... | 87 |
| CAPÍTULO 6 | A METODOLOGIA UTILIZADA..... | 94 |
| 6.1 | FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)..... | 95 |
| 6.2 | ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)..... | 96 |
| 6.3 | DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) E O MÉTODO DE RIETVELD (MR)..... | 97 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| 6.4 | A NOTAÇÃO ADOTADA E AS TÉCNICAS UTILIZADAS EM CADA CASO..... | 98 |
| CAPÍTULO 7 | RESULTADOS E DISCUSSÃO DA ANÁLISE QUALITATIVA E QUANTITATIVA POR FRX..... | 100 |
| 7.1 | RESULTADOS PARA AMOSTRAS DO SOLO SEM FRACIONAMENTO FÍSICO..... | 101 |
| 7.2 | DISCUSSÃO..... | 102 |
| CAPÍTULO 8 | RESULTADOS E DISCUSSÃO DA ANÁLISE QUALITATIVA POR IV..... | 104 |
| 8.1 | RESULTADOS PARA AMOSTRAS DO SOLO SEM FRACIONAMENTO FÍSICO..... | 105 |
| 8.2 | RESULTADOS PARA AMOSTRAS DA FRAÇÃO ARGILA..... | 111 |
| 8.3 | DISCUSSÃO..... | 119 |
| CAPÍTULO 9 | RESULTADOS E DISCUSSÃO DA ANÁLISE QUALITATIVA POR DRX..... | 123 |
| 9.1 | RESULTADOS PARA AMOSTRAS DO SOLO SEM FRACIONAMENTO FÍSICO..... | 125 |
| 9.2 | RESULTADOS PARA AMOSTRAS DAS FRAÇÕES ARGILA..... | 131 |
| 9.3 | DISCUSSÃO..... | 138 |
| CAPÍTULO 10 | ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS QUANTITATIVOS DA DRX E O MR PARA A FRAÇÃO ARGILA..... | 140 |
| 10.1 | RESULTADOS DO REFINAMENTO PELO MR..... | 141 |
| 10.1.1 | RESULTADOS DA AMOSTRA a-PC 0-20..... | 141 |
| 10.1.2 | RESULTADOS DA AMOSTRA a-PC 20-40..... | 142 |
| 10.1.3 | RESULTADOS DA AMOSTRA a-PC 40-60..... | 144 |
| 10.1.4 | RESULTADOS DA AMOSTRA a-PM 0-20..... | 145 |
| 10.1.5 | RESULTADOS DA AMOSTRA a-PM 20-40..... | 147 |
| 10.1.6 | RESULTADOS DA AMOSTRA a-PM 40-60..... | 148 |
| 10.1.7 | RESULTADOS DA AMOSTRA a-PD 0-20..... | 150 |
| 10.1.8 | RESULTADOS DA AMOSTRA a-PD 20-40..... | 151 |
| 10.1.9 | RESULTADOS DA AMOSTRA a-PD 40-60..... | 153 |
| 10.2 | DISCUSSÃO..... | 154 |
| CAPÍTULO 11 | DISCUSSÃO GERAL, CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS..... | 157 |
| REFERÊNCIAS | | 163 |

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A etapa fundamental do manejo do solo é a sua preparação, porque esta age diretamente na estrutura, afetando muitas outras propriedades do perfil, em especial a densidade e a porosidade, levando-as a se diferenciarem da condição natural do solo e a piorar com o passar do tempo (ANJOS et al., 1994).

A escolha do sistema de manejo mais adequado ao solo é de grande importância, pois esse deve contribuir tanto para a produtividade, mantendo ou alterando o mínimo possível as propriedades físicas e químicas, para a manutenção ou melhora das suas qualidades (COSTA et al., 2003; RIBON et al., 2002), pois sendo o solo um recurso de fundamental importância para a produção de alimentos e de matéria-prima, é essencial a sua preservação (MORETI et al., 2007).

De acordo com SILVA et al. (2000), há a dependência da reestruturação do solo com o manejo que será aplicado no preparo do mesmo e é de grande importância para a manutenção de uma boa estrutura, a escolha de manejos que protejam o solo por meio de freqüente adição de resíduos orgânicos, fato este, que para CAMPOS et al. (1995) é uma fonte de energia para a atividade microbiana atuando na estabilização dos agregados.

Segundo STONE e MOREIRA (2000), a densidade e porosidade do solo e o armazenamento de água ao longo do perfil, são afetados de forma diferenciada pelos sistemas de manejo e isso interfere diretamente no desenvolvimento e na produtividade das culturas.

De acordo com MORETI et al. (2007), vem-se estudando vários sistemas de manejo que mantenham a fertilidade do solo e controlem a erosão, objetivando reduzir custos operacionais e aumentar a renda líquida para uma agricultura sustentável.

Nos últimos anos, a procura por técnicas de manejo – todo e qualquer tipo de tratamento: operações de cultivo, culturas, fertilização entre outros – que se apliquem ao solo a fim de se obter a produção de plantas (CURI, 1993), que aumentem sua produtividade, visando sua conservação, mantendo e/ou melhorando a qualidade do solo e do ambiente, tem

se tornado cada vez mais freqüente e necessário, tendo em vista o constante aumento da população mundial e, conseqüentemente, a maior demanda por alimentos (BRONICK; LAL, 2005; SILVA; SILVEIRA, 2002).

Para se obter uma maior produtividade do solo e ao mesmo tempo buscar pela sua conservação, o conhecimento mineralógico se faz necessário, para estudar seu potencial de fertilidade e seu comportamento físico-químico (REATTO et al., 1998) frente a determinados sistemas de manejo do solo ou tipos de culturas.

O solo quando utilizado para fins agrícolas acaba sofrendo alterações em suas propriedades e, as práticas de manejo podem alterar consideravelmente a sua estrutura – de acordo com a definição dada por MEURER (2000), refere-se ao arranjo das partículas do solo – agregados – e para BREWER (1976), é representada pela constituição física do solo.

Segundo os trabalhos de DADALTO et al. (1989) e FERNANDES (1982), as alterações nas condições naturais do solo provocadas por sistemas de manejo acabam modificando o tamanho, a distribuição e a estabilidade dos agregados, porém, no trabalho de OLSZEWSKI et al. (2004), que testaram cinco tratamentos de preparo do solo, utilizados por três anos consecutivos, num Latossolo Vermelho Distrófico típico textura argilosa, verificaram poucas diferenças morfológicas dos agregados.

O uso de diferentes implementos promove alterações, tanto físicas como químicas e biológicas (FALLEIRO et al., 2003) e ainda, se há mecanização excessiva, podem ocorrer interferências no transporte de nutrientes e, portanto, na disponibilidade desses ao solo (ALVARENGA; DAVIDE, 1999).

Os diferentes sistemas de manejo devem contribuir tanto para a produtividade como para a manutenção da qualidade do solo (COSTA et al., 2003), sendo os sistemas conservacionistas – toda prática de cultivo onde precauções são tomadas visando à proteção do solo (LEPSCH, 1976) – correspondentes a esta expectativa de redução da erosão e da

degradação do solo, e isso se refletirá não só na produtividade como também na sustentabilidade da produção agrícola (SCHAEFER et al., 2001), caso contrário, a erosão, a diminuição referente à produtividade e à sustentabilidade são os resultados imediatos quando há a má utilização do manejo do solo (BEUTLER et al., 2001).

Para se avaliar os efeitos que o manejo possa trazer às qualidades do solo, o tempo de sua utilização também deve ser levado em consideração (COSTA et al., 2003) principalmente, quanto ao que se refere à avaliação das respostas cumulativas para tratamentos de sistemas de manejo, que não poderiam ser observados já nos anos iniciais do experimento (PAULETTI et al., 2003).

Nos sistemas conservacionistas – uma opção para a sustentabilidade da utilização dos latossolos brasileiros, contribuindo para a produção agrícola – a erosão e a degradação do solo são reduzidas (SCHAEFER et al., 2001; SILVA et al., 2000). Os métodos não convencionais – plantio direto, plantio na palha, cultivo mínimo, preparo reduzido e preparo conservacionista – apresentam vantagens econômicas e de conservação do solo (NUNES FILHO et al., 1987), diminuindo a erosão, as operações com máquinas, reduzindo os custos de implantação de lavouras (SILVA et al., 2001).

Destes sistemas citados anteriormente, o plantio direto melhora a qualidade química do solo promovendo mudanças nas mesmas pelo aumento de matéria orgânica e maior disponibilidade de nutrientes às plantas (CAVALIERI, 2004; SANTOS; TOMM, 1996). No plantio direto, o solo é semeado diretamente fazendo-se apenas um sulco onde a semente é colocada, e os restos de cultura permanecem no solo após a colheita; dispensando, portanto, maiores movimentações (PATERNIANI, 2001) e são diminuídas as perdas de água e nutrientes, bem como do próprio solo causadas pela erosão hídrica sendo atualmente, utilizado como principal sistema de manejo na região Sul do Brasil (TORMENA et al., 2007).

Segundo SILVA et al. (2000), o plantio direto promove nas camadas superficiais, agregados maiores e mais resistentes e, de acordo com CAVALIERI et al. (2004), comparando-se este sistema com o convencional, as alterações nas propriedades químicas do solo mostram variações associadas à classe do solo, ao sistema de manejo de culturas e de fertilizantes.

De acordo com SCHERER et al. (2007), o plantio direto é a melhor forma de manejo, justamente por evitar a erosão, sendo cada vez mais utilizado, tanto para obter maior produtividade como também, para garantir a sustentabilidade da utilização agrícola dos solos.

Além disso, no uso deste sistema, a recuperação das propriedades físicas na camada superficial é mais promissora (ALVES; SUZUKI, 2004), onde o solo apresenta melhor estrutura (SCHERER et al., 2007) e, quanto à disponibilidade de nutrientes, matéria orgânica e atividade microbiana, esses aumentam, provocando com isso, melhorias no solo (CAVALIERI et al., 2004; SCHERER et al., 2007).

Ao contrário, os manejos não conservacionistas, provocam a degradação do solo, sujeitando-o à erosão (RHEINHEIMER et al., 1998). O plantio convencional, ao revolver completamente a superfície, causa rugosidade superficial relativamente elevada, que com o passar do tempo tende a diminuir, reduzindo também a capacidade do solo em reter e infiltrar a água, aumentando a enxurrada e, conseqüentemente, a erosão hídrica (BERTOL et al., 1997; COGO, 1981 *apud* BERTOL et al., 2007; SCHICK et al., 2000).

Estudando os efeitos em longo prazo (21 anos) de utilização do plantio direto e preparo convencional, em algumas propriedades físicas de um Latossolo Bruno Alumínico câmbico, COSTA et al. (2003) verificaram no preparo convencional, a degradação das propriedades ligadas à estabilidade da estrutura do solo em comparação à mata nativa – ocorrendo aumento da densidade e da resistência à penetração e diminuição da estabilidade dos agregados – enquanto no plantio direto, verificaram melhorias nas condições estruturais –

confirmadas pela diminuição da densidade do solo em subsuperfície e com o aumento da estabilidade dos agregados da camada superficial, observando nesta camada menor temperatura e maior umidade volumétrica do que no preparo convencional – e em conjunto com as demais propriedades físicas do solo que também apresentaram melhoras, o plantio direto pode ter contribuído para maiores rendimentos de soja e milho. SILVA et al. (2000) confirmaram que o plantio direto favoreceu a formação de agregados de maior tamanho e com maior resistência na camada superficial.

O sistema convencional (aração mais gradagens leves), por apresentar grande número de operações no solo, traz sérias conseqüências tanto como a compactação de camadas subsuperficiais (VIEIRA; MUZILLI, 1984), como a erosão (SILVA et al., 1992), sendo este efeito notável em terrenos de acentuada declividade (SILVA et al., 2001) e isto se reflete na produtividade das culturas que apresentam decréscimo, pela perda da camada fértil do solo e o assoreamento dos cursos d'água, lagoas e represas (SILVA et al., 2001). SCHAEFER et al. (2001), verificaram nos sistemas que utilizaram grade pesada, uma descontinuidade na macroporosidade, principalmente entre 3 a 5 cm de profundidade, aumentando a densidade na superfície do solo.

O Paraná por ser um estado eminentemente agrícola (MacCULLOCH, 1999) e, em especial, a região dos Campos Gerais – região de realização da pesquisa – merece um acompanhamento referente à influência dos diferentes sistemas de manejo sobre a composição mineralógica do solo, considerando a nutrição das plantas, em grande parte, devido aos minerais presentes neste solo (LEPSCH, 1976) e este conhecimento pode contribuir na escolha de um sistema de manejo mais adequado, tanto em produtividade como em conservação – tendo grande importância, a compreensão e quantificação do impacto causado pelo uso e manejo do solo na sua qualidade física (DEXTER; YOUNGS, 1992) – e também, a preocupação com a conservação dos recursos naturais utilizados na produção, requisitando

novos métodos de exploração agropecuária, capazes de amenizar os impactos ambientais desfavoráveis, objetivando assim, o desenvolvimento de uma agricultura sustentável (DAROLT, 1998 *apud* MORETI et al, 2007; PATERNIANI, 2001).

As questões relacionadas à geologia, tecnologia, economia, classificação dos solos e avaliação de práticas agrícolas, podem ser grandemente auxiliadas pela identificação, caracterização e conhecimento das propriedades dos diversos minerais componentes do solo, em especial da composição quantitativa mineralógica da sua fração argila (OTTNER et al., 2000; WHITTIG; ALLARDICE, 1986).

A identificação – caracterização cristaloquímica – e classificação dos diversos minerais argilosos e argila podem ser determinadas por várias técnicas como: a difração de raios X; a difração de elétrons; a análise térmica diferencial; a análise térmica gravimétrica; a microscopia eletrônica de transmissão e de varredura; a espectrometria de absorção na região do infravermelho; a ressonância magnética nuclear e a espectrometria de absorção Mössbauer (GOMES, 1986).

Experimentalmente, segundo FERREIRA et al. (2003), uma análise mineralógica de misturas como as que são encontradas nos solos, torna-se bastante difícil, graças à grande heterogeneidade espacial do material do solo, à complexa associação de minerais, à baixa cristalinidade de alguns minerais que contêm ferro estrutural, às pequenas dimensões e larga distribuição das partículas e à substituição isomórfica de ferro por outros elementos na estrutura cristalina dos óxidos.

A difratometria de raios X (DRX) de amostras policristalinas é a técnica analítica de maior rapidez e grande versatilidade, podendo ter uma ampla aplicação como, por exemplo, no monitoramento de amostras num laboratório, em pesquisas científicas básicas, no controle de qualidade industrial e também, na identificação de fases mineralógicas (ESTEVE et al., 2000; FERREIRA et al., 2003).

A utilização da técnica de DRX, juntamente com o Método de Rietveld (MR), traz uma contribuição significativa para o alcance do conhecimento mineralógico, pois, por si só, a DRX fornece muitas informações a respeito da mineralogia e composição do solo sendo esse o método comumente utilizado para caracterizar qualitativa e quantitativamente a composição mineral de solos (WEIDLER et al., 1998). Esta técnica torna-se ainda mais indicada ao se caracterizar argilominerais, porque uma análise química apenas citaria os elementos químicos presentes e não indicaria a sua ligação na estrutura do material (ALBERS et al., 2002).

É uma técnica vantajosa para caracterização de fases minerais, pois apresenta simplicidade, rapidez e confiabilidade quanto à obtenção dos resultados e cada perfil de DRX é característico para cada fase cristalina (ALBERS et al., 2002).

O MR complementa este trabalho porque é uma ferramenta poderosa no estudo e análise de difratogramas de pó de estruturas cristalinas, no entanto, embora seja usada com êxito na geologia como, por exemplo, nos trabalhos de MUMME et al. (1996) e CALOS et al. (1995), e de ter sido testado por inúmeros autores (KAHLE et al., 2002), ainda é pouco utilizada em amostras de solos brasileiros. Exemplos de trabalhos recentes utilizando-se o MR na área da mineralogia de rochas e de solos: WEIDLER et al. (1998) quantificou os minerais em um solo ferralítico de Mali; HILLIER (2000) determinou argilominerais em arenitos; BRINATTI (2001) estudou a composição mineralógica de três diferentes tipos de solos brasileiros; BONETTO et al. (2003) estudaram rochas zeolitizadas contendo montmorilonita; ALVES et al. (2005) estudaram de forma preliminar doze latossolos de diferentes regiões do Estado de São Paulo e ALVES et al. (2007) quantificaram os minerais da fração argila desferrificada de latossolos do Estado de São Paulo.

Como técnica acessória, neste trabalho, está a Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX), essa pode ser considerada um dos métodos instrumentais de rotina mais amplamente empregados para análises de elementos em rochas, cimentos entre outros (MORI

et al., 1999), sendo uma técnica instrumental não destrutiva, que permite determinar a concentração de elementos em uma amostra, utilizando as intensidades de raios X característicos emitidos. Tem se tornado importante em análises químicas por possibilitar a detecção simultânea de elementos numa ampla faixa de número atômico e concentração – embora não atinja os limites de detecção alcançados pelas técnicas de espectrometria de absorção atômica (PATACA et al., 2005) –; por não necessitar de pré-tratamento químico; por ter um custo relativamente baixo; por economizar reagentes e vidraria; por gerar pouco ou nenhum resíduo e por ser de fácil operação (CARNEIRO; NASCIMENTO FILHO, 1996; PATACA et al., 2005).

Outra técnica, também auxiliar, mas de elevada importância, utilizada neste trabalho é a Espectroscopia na região do Infravermelho (IV), complementar à DRX no reconhecimento mineral (GADSDEN, 1975), por fornecer informações importantes sobre a identificação, quantificação e aspectos estruturais dos minerais argilosos, cristalinos ou amorfos (GOMES, 1986) em amostras de solos, além disso, quanto à sua execução, é uma técnica simples, rápida, que apresenta grande economia de material (FARMER, 1974a; GADSDEN, 1975). Sua utilidade na análise mineral está na identificação de minerais de diferentes, mas constantes, composições químicas e na de minerais de composição química constante, porém, com estruturas cristalinas diferentes – por exemplo, o SiO_2 como quartzo, cristobalita ou tridimita; por permitir a distinção entre minerais que exibem uma série de composições dentro de um grupo e, entre minerais que variam, tanto quanto as modificações estruturais como na composição química (GADSDEN, 1975).

Portanto, o presente trabalho de pesquisa trará um comparativo da composição mineralógica da fração argila do solo Latossolo Vermelho Distrófico da região de Ponta Grossa, Paraná, em relação à influência da utilização de três diferentes manejos: plantio direto, plantio convencional e preparo mínimo, em três profundidades diferentes (0,0 a 0,20

m; 0,20 a 0,40 m e 0,40 a 0,60 m), com a utilização das técnicas analíticas FRX e IV, atuando como auxiliares para a caracterização e quantificação da composição mineralógica do solo e sua respectiva fração argila, pela DRX e o MR.

CAPÍTULO 2 – O SOLO E OS MANEJOS

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica abordando conceitos básicos relacionados ao solo, à fração argila, à composição mineralógica e aos manejos empregados no solo em estudo.

2.1 O SOLO E SUA FRAÇÃO MINERAL

O solo pode ser definido como um material poroso originado de uma rocha por processos físicos, químicos e biológicos de desintegração, decomposição e recombinação (REICHARDT, 1985) e também, como uma coleção de corpos naturais, tridimensional, dinâmico, formado por materiais orgânicos e minerais (EMBRAPA, 1999), correspondente à camada externa da superfície terrestre (REICHARDT, 1985), sendo o meio natural onde as plantas crescem e se desenvolvem (CURI, 1993), ou ainda, que pode ser utilizado na agricultura (REICHARDT, 1985), podendo sofrer modificações por atividades humanas (EMBRAPA, 1999). Mas, de uma maneira bastante simplificada, pode-se dizer que o solo é um sistema aberto, portanto, troca matéria e energia com o meio e, nele ocorrem processos internos – físicos, químicos e biológicos (GOMES, 1986).

Segundo KLEIN e HULBURT JR. (1999), mineral é um sólido homogêneo, de ocorrência natural, formado geralmente por processos inorgânicos, apresentando composição química definida, porém, não fixa e um arranjo atômico de alta ordenação. Os minerais podem ser classificados de acordo com o ânion ou grupo aniônico dominante em: elementos nativos; sulfetos; sulfossais; óxidos e hidróxidos; haletos; carbonatos; nitratos; boratos; fosfatos; sulfatos; tungstos; silicatos (MEURER, 2000) e amorfos inorgânicos – minerais que não apresentam estrutura cristalina.

A fração mineral que compõem a forma sólida do solo, sendo relativamente fixas suas proporções, é constituída por minerais primários, aqueles que passaram por microdivisões e constituem o material de formação do solo – quartzo, feldspatos, piroxenas,

anfíbolios, etc. – indicando ser o solo uma fonte de nutrientes às plantas (REATTO et al., 1998) e, minerais secundários – minerais argilosos, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, silicatos e aluminossilicatos fracamente cristalinos ou amorfos (CURI, 1993; GOMES, 1986; LEPSCH, 1976) – os minerais resultantes da decomposição parcial de outros minerais sendo os constituintes principais da fração argila, responsáveis por grande parte dos fenômenos envolvendo fertilidade, manejo dos solos, propriedades física e química (MOTA et al., 2007) e estão relacionados aos fenômenos de lixiviação de nutrientes – lavagem dos íons básicos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) que são trocados pelo H^+ (GOMES, 1986) –, adsorção de fósforo, fixação de potássio, entre outros (COSTA, 1979).

Na reserva mineral do solo, abrangendo todos os minerais que contêm elementos necessários ao desenvolvimento das plantas – macronutrientes os que se apresentam em maiores concentrações, em porcentagem (%), nos tecidos vegetais (LUCHESE et al., 2001): nitrogênio (N); fósforo (P); potássio (K); cálcio (Ca); magnésio (Mg); enxofre (S), e os micronutrientes, presentes nos tecidos vegetais em menores concentrações, partes por milhão (ppm): ferro (Fe); manganês (Mn); zinco (Zn); boro (B); cloro (Cl); cobre (Cu); molibdênio (Mo) – quanto menores forem os minerais, mais alteráveis e instáveis em clima úmido (EMBRAPA, 1999), a liberação dos elementos químicos presentes nos mesmos até às plantas será mais favorecida (GOMES, 1986; LEPSCH, 1976).

2.2 A IMPORTÂNCIA DA DIMENSÃO DAS PARTÍCULAS DO SOLO

A qualidade e a dimensão das partículas sólidas do solo são bastante variadas, algumas observadas a olho nu enquanto outras extremamente pequenas (LEPSCH, 1976; REICHARDT, 1985). E, portanto, a classificação dos minerais do solo, conforme indicado na Figura 2.1 (REICHARDT, 1985), pode ser feita em argila, limo ou silte, cascalho e areia, de

acordo com a dimensão de suas partículas (CURI, 1993; LEPSCH, 1976; REICHARDT, 1985).

CLASSIFICAÇÃO DO DEPARTAMENTO DE AGRICULTURA - U. S. A

| | | | | | | | | | | | |
|---|------|-------|--|------------|------|--------|--------|--------------|--------|--|----------|
| | | 0,02 | | 0,05 | 0,1 | 0,25 | 0,5 | 1,0 | 2,0 mm | | |
| ARGILA | LIMO | | | MUITO FINA | FINA | MÉDIA | GROSSA | MUITO GROSSA | | | CASCALHO |
| | | AREIA | | | | | | | | | |
| ARGILA | LIMO | AREIA | | | | | | | | | CASCALHO |
| | | | | | FINA | GROSSA | | | | | |
| | | 0,002 | | 0,02 | | 0,2 | | | 2,0 mm | | |
| CLASSIFICAÇÃO DA SOCIEDADE INTERNACIONAL DA CIÊNCIA DO SOLO | | | | | | | | | | | |

Figura 2.1 – Classificações: Internacional e Americana, das texturas do solo (REICHARDT, 1985).

As propriedades físicas e químicas do solo sofrem influência direta do tamanho das partículas, pois, as de tamanhos menores tendem a ser as mais ativas e, então, a proporção dos componentes que apresentam um tamanho menor – argila e limo – e maior – areia e cascalho – determinará no solo certas características de grande importância como, por exemplo, a permeabilidade, a plasticidade, a pegajosidade, o tamanho e a quantidade de poros, a facilidade de se trabalhar com máquinas e a resistência deste solo à erosão (LEPSCH, 1976).

Constituindo o esqueleto mineral do solo estão os minerais da fração cascalho e areia, quimicamente inertes (LEPSCH, 1976). A sua grande maioria é composta por minerais primários, sendo o quartzo o mais frequentemente encontrado (LEPSCH, 1976). Ainda na fração areia, podem ocorrer: mica (ou muscovita); zircão; turmalina; magnetita; ilmenita; feldspatos e hornblenda, sendo o último de rara ocorrência em solos muito evoluídos – solos que passaram por forte intemperismo ao longo do tempo, então seus materiais são os mais decompostos (LEPSCH, 1976).

A fração de maior atuação no solo é aquela que se encontra em fase coloidal, a orgânica – constituída pelos húmus – e a inorgânica – constituída pelas argilas silicatadas e óxido-hidratados de ferro e alumínio, bem como outros que apresentam menor atividade (LUCHESE et al., 2001).

2.3 A FRAÇÃO ARGILA E SUA CONSTITUIÇÃO MINERAL

O comportamento físico do solo, bem como suas propriedades físicas e químicas, são determinados por um extenso número de minerais, principalmente os componentes da fração argila, a qual é a mais atuante em processos físico-químicos em ocorrência no solo (REICHARDT, 1985; WHITTIG, 1965; WHITTIG; ALLARDICE, 1986). A argila pode ser definida como um material natural, terroso, com um conteúdo elevado de partículas com diâmetro esférico equivalente (d.e.e.) $\leq 2 \mu\text{m}$, ou seja, apresenta baixa granulometria; quando pulverizada e umedecida, adquire certa plasticidade; após secagem, torna-se rígida e consistente; após queima a temperatura elevada (acima de 1000 °C), adquire grande dureza; constituída essencialmente por minerais argilosos e, que além desses, pode também apresentar outros minerais (não argilosos), não-cristalinos ou amorfos, matéria orgânica e impurezas (CURI, 1993; GOMES, 1986; SANTOS, 1989). Apresenta grande importância na agricultura; na mecânica de solos; em indústrias de cerâmica, papel, metalúrgica e petrolífera (GOMES, 1986; SANTOS, 1989).

Ao contrário da areia e do cascalho, a argila por possuir maior área específica – área exposta por unidade de volume (CURI, 1993) ou, área por unidade de massa (REICHARDT, 1985) – é muito ativa quimicamente, e desta forma, é a fração mais ativa em processos físico-químicos que ocorrem no solo (REICHARDT, 1985). Segundo GREGG (1958) *apud* COELHO e SANTOS (2007), esta atividade natural das argilas se dá pelo fato de apresentarem áreas específicas superiores a 1,0 m²/g.

Portanto, sua grande atividade está relacionada ao pequeno tamanho de suas partículas o que atribui a esta fração propriedades coloidais como: superfície altamente reativa na qual se inclui uma grande capacidade de troca iônica, atividade catalítica e plasticidade quando umedecida, sendo a mais importante, a afinidade pela água e por elementos químicos que nela estão dissolvidos, afinidade essa, devido à grande área específica, consequência do alto grau de subdivisão e à existência de cargas elétricas na sua superfície (LEPSCH, 1976; MOORE; REYNOLDS JR., 1997).

Na superfície das partículas da argila se encontram adsorvidos – retidos superficialmente – nutrientes do solo, sendo estes elementos iônicos com cargas elétricas positivas e negativas.

As cargas elétricas negativas da superfície das argilas atraem e retêm os cátions que estão dissolvidos na água do solo, ou seja, ocorre a adsorção destes íons positivos e, a isso, dá-se o nome de adsorção iônica enquanto que, à capacidade que as argilas apresentam de adsorver estes íons e trocá-los por outros, chama-se capacidade de troca catiônica (CTC) e aniônica (CTA) (CURI, 1993; LEPSCH, 1976).

Devido ao fato de absorverem água, as partículas de argila são responsáveis pelos processos de expansão e contração do solo, quando esse, respectivamente, absorve ou perde água (REICHARDT, 1985).

As propriedades úteis das argilas são provenientes dos argilominerais ou, minerais argilosos que nela estão presentes (GOMES, 1986; SANTOS, 1989) e, portanto, são os minerais, os responsáveis pela conservação e capacidade de distribuição de água, de nutrientes, de calor e dos gases neste solo (COSTA et al., 2002).

Entende-se por material argiloso, qualquer material natural de granulometria fina e de textura terrosa ou argilácea (SANTOS, 1989), e os minerais argilosos podem ser ou não componentes essenciais de sua composição. As argilas, argilitos e xistos argilosos são

materiais argilosos. Os solos podem ser considerados materiais argilosos quando apresentam textura argilosa, isto é, um conteúdo elevado de argila (GOMES, 1986).

Quanto aos minerais argilosos ou argilominerais, pode-se dizer que são constituintes e característicos das argilas, sendo normalmente cristalinos; quimicamente são silicatos hidratados que podem conter cátions – alumínio (Al^{3+}); magnésio (Mg^{2+}); ferro (Fe^{3+} e/ou Fe^{2+}); cálcio (Ca^{2+}); potássio (K^+) e outros – e estruturalmente, se apresentam em camadas e folhas – por isso, classificados como filossilicatos ou camadas de silicatos (MOORE; REYNOLDS JR., 1997) – mas, raramente em cadeias e fitas (GOMES, 1986). Os elementos mais frequentes são: oxigênio (O); silício (Si); alumínio (Al); ferro (Fe); magnésio (Mg); potássio (K); sódio (Na), onde no estado iônico são representados por esferas arranjadas em modelos estruturais tridimensionais – celas unitárias – constituindo as unidades construtoras dos minerais argilosos (GOMES, 1986).

Apresentam grande variação nas propriedades químicas e físicas dentro da mesma família, mas tem em comum, a morfologia e a clivagem perfeita – tendência de partir em direções determinadas e de fácil fendimento, resultando em superfícies lisas (SLATER, 1964) – consequência de suas camadas estruturais atômicas (MOORE; REYNOLDS JR., 1997). São os maiores componentes do solo, resultantes dos produtos da desagregação química causada pelo contato entre minerais formados no interior da Terra – feldspatos e outros minerais silicatados – em reação com a atmosfera (MOORE; REYNOLDS JR., 1997).

Os microcristais da maioria dos argilominerais, por apresentarem dimensões micro ou nanométrica – alguns argilominerais podem apresentar frações na faixa de 1 a 100 nm – só podem ser observados por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e, alguns, também, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (COELHO; SANTOS, 2007).

Os minerais silicatados mostram-se como uma importante classe de minerais, senão a de maior importância dentre as outras, pois estes, juntamente com os óxidos, compõem

aproximadamente 90% da crosta terrestre, representando cerca de 40% dos minerais comuns e 25% dos minerais conhecidos; ocorrendo tanto em minerais primários como em secundários e, desse modo, constituindo-se como importantes componentes dos solos (DANA, 1969b; FONSECA; AIROLDI, 2003; MEURER, 2000).

Os silicatos são formados por unidades estruturais extremamente estáveis tendo como unidade fundamental, um tetraedro regular, com os vértices ocupados por quatro íons oxigênio, envolvendo um íon positivo, que pode ser o Si^{4+} ; o Al^{3+} ou o Fe^{3+} , ao centro, em coordenação tetraédrica (DANA, 1969b; FONSECA; AIROLDI, 2003; NESSE, 2000).

Vários tetraedros podem unir-se – polimerização, por meio da ligação entre o íon O^{2-} com o cátion do tetraedro vizinho que, deste modo, entra num grupamento tetraédrico diferente, formando assim, estruturas mais complexas e, conseqüentemente novos grupos de compostos (DANA, 1969b; FONSECA; AIROLDI, 2003). Entretanto, o compartilhamento de dois ou mais oxigênios entre dois tetraedros adjacentes não ocorre, pois isso implicaria numa repulsão mútua das cargas elevadas dos íons positivos, devido à sua proximidade, tornando esta estrutura instável (DANA, 1969b; FONSECA; AIROLDI, 2003).

A classificação dos minerais silicatados pode ser feita em: ortossilicatos ou nesossilicatos (apenas um tetraedro); dissilicatos ou sorossilicatos (tetraedros duplos); anéis de silicatos ou ciclossilicatos (tetraedros unidos na forma de anéis); cadeias de silicatos ou inossilicatos (tetraedros unidos na forma de cadeias simples ou duplas); folhas de silicatos ou filossilicatos (lâminas tetraédricas unidas a lâminas octaédricas) e estrutura tridimensional de silicatos ou tectossilicatos (estruturas tridimensionais) (MEURER, 2000; NESSE, 2000).

O nome filossilicato é de origem grega, onde *phyllon* significa folha (DANA, 1969b; NESSE, 2000). Os minerais que recebem esta denominação apresentam hábito achatado ou em escama, ou seja, suas estruturas são formadas pela sobreposição de lâminas de silício-oxigênio que fazem lembrar folhas, quando empilhadas sucessivamente e estendidas

indefinidamente, determinando assim, o tamanho do cristal e o tipo de mineral de que é formado, fazendo com que estes minerais apresentem certas características como: clivagem distinta, geralmente moles, de densidade relativa comparativamente baixa, suas lamelas de clivagem podem mostrar flexibilidade e mesmo elasticidade (DANA, 1969b; NESSE, 2000).

Os filossilicatos são formados pela união das lâminas (ou folhas) tetraédricas, formadas por tetraedros individuais, ligados entre si pelos seus vértices, como na Figura 2.2 (LUCHESE et al., 2001), ajustadas às lâminas (ou folhas) octaédricas, formadas por unidades octaedrais, interligadas pelos seus eixos, representada pela Figura 2.3 (LUCHESE et al., 2001), originando camadas que, quando empilhadas sucessivamente, em um número variável, constituem a estrutura dos argilominerais (KÄMPF; CURI, 2003; LUCHESE et al., 2001; MOORE; REYNOLDS JR., 1997; NESSE, 2000).

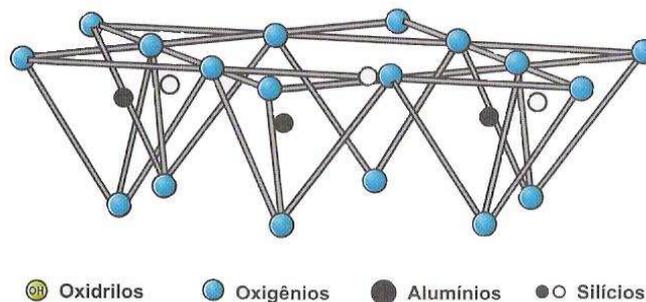


Figura 2.2 – Representação esquemática das folhas tetraédricas (LUCHESE et al., 2001).

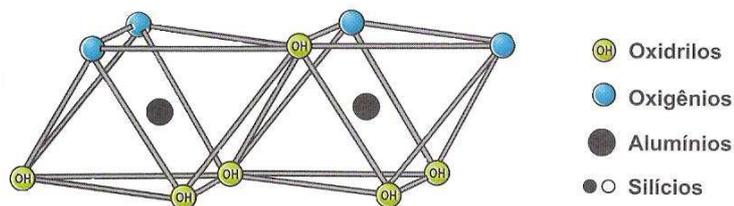


Figura 2.3 – Representação esquemática das folhas octaédricas (LUCHESE et al., 2001).

Quando o conjunto é formado pela união de uma folha tetraédrica – onde normalmente o centro do tetraedro é ocupado pelo Si^{4+} mas, com frequência este pode ser

substituído pelo Al^{3+} e, ocasionalmente pelo Fe^{3+} – substituições isomórficas – com uma folha octaédrica – que contém um Al^{3+} no centro do octaedro, mas, podem apresentar outros cátions como: Mg^{2+} ; Fe^{2+} ou Fe^{3+} , todos os outros elementos de transição (com exceção do Sc, ainda não observado) e Li^+ , envolto por oxigênios ou hidroxilas (oxidrilos(as)) –, tem-se a estrutura de um argilomineral denominado 1:1, sendo seu principal representante, a caulinita, incluindo também, a haloisita, nacrita e diquita (BRADY, 1989; KÄMPF; CURI, 2003; LUCHESE et al., 2001; MOORE; REYNOLDS JR., 1997; NEUMANN et al., 2000; NESSE, 2000), representada na Figura 2.4 (LUCHESE et al., 2001).

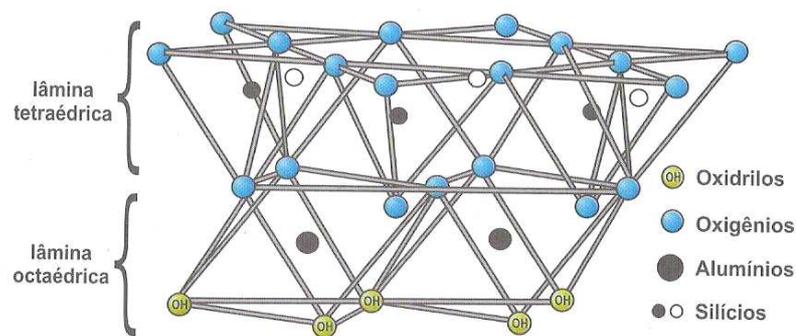


Figura 2.4 – Representação esquemática das folhas tetraédricas e octaédricas nas argilas 1:1 (LUCHESE et al., 2001).

Ao conjunto formado pela união de duas folhas tetraédricas com uma octaédrica interna, denomina-se um argilomineral do tipo 2:1, como na Figura 2.5 (LUCHESE et al., 2001), sendo seus principais representantes: as esmectitas (montmorilonitas) e as vermiculitas – minerais expansíveis – e micas de granulação fina (ilita) – mineral não expansível – (BRADY, 1989; KÄMPF; CURI, 2003; LUCHESE et al., 2001; MOORE; REYNOLDS JR., 1997; NEUMANN et al., 2000; NESSE, 2000). Portanto, a nomenclatura 1:1 e 2:1, apenas trata de um designativo da razão das folhas tetraédricas e octaédricas, formando os argilominerais (NEUMANN et al., 2000). Ainda, as argilas podem ser classificadas de acordo com o cátion presente na folha octaédrica, por exemplo, se o cátion for bivalente, como o

Mg^{2+} , todos os sítios octaédricos estarão ocupados levando à classificação da argila à trioctaédrica, agora, se os íons forem trivalentes, como o Al^{3+} , apenas 2/3 dos sítios estarão ocupados e, então, a argila será classificada como dioctaédrica (NEUMANN et al., 2000).

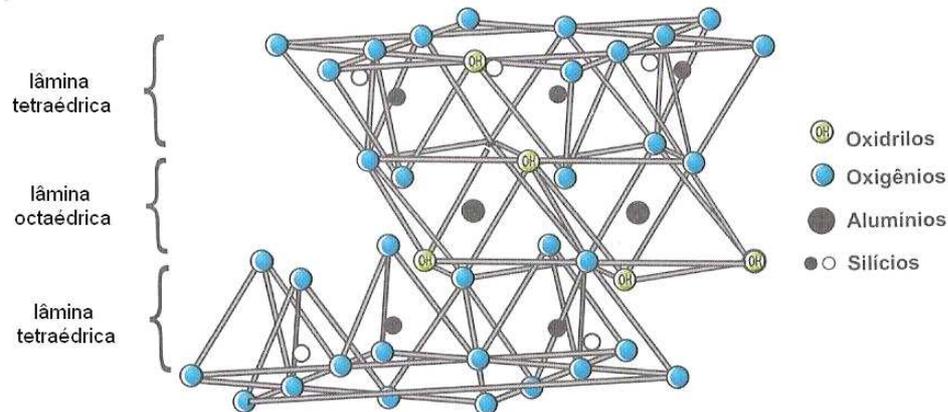


Figura 2.5 – Representação esquemática das folhas tetraédricas e octaédricas nas argilas 2:1 (LUCHESE et al., 2001).

A capacidade de expansão de alguns minerais ocorre devido à ligação estabelecida entre as suas camadas (MEURER, 2000). Por exemplo, na caulinita as folhas tetraédricas e octaédricas estão ligadas pelos ânions oxigênio e suas camadas são unidas por pontes de H ou por meio das ligações O-OH, tornando a estrutura rígida e não expansível quando em presença de água, já nos minerais expansíveis, havendo hidratação, as camadas se afastam devido a pouca atração entre os oxigênios do fundo de uma unidade com os do topo da outra, permitindo a expansão entre elas, provocadas pela água ou cátions trocáveis (FONTES et al., 2001; BRADY, 1989).

As substituições isomórficas são de grande importância na dinâmica de íons nos solos por favorecerem a nutrição das plantas, pois causam um excesso de cargas negativas – responsáveis por muitas das propriedades das argilas – que é compensado pela adsorção de cátions nas superfícies das camadas (CTC) e os íons que são substituídos nestas estruturas, por apresentarem raios iônicos semelhantes, ou seja, serem todos de tamanhos parecidos, não alteram a estrutura básica do cristal, sendo esta ocorrência muito comum na natureza e

responsável pela grande variedade de argilas silicatadas (BRADY, 1989; LUCHESE et al., 2001; NEUMANN et al., 2000).

O alumínio é depois do oxigênio e do silício, o constituinte mais importante da crosta terrestre, representando considerável importância na cristalografia dos silicatos (DANA, 1969b). Graças à relação do seu raio iônico com o do oxigênio, pode apresentar número de coordenação quatro e seis e, isto o permite apresentar estruturas dos silicatos tanto em posições tetraédricas – quando coordena quatro oxigênios dispostos nos vértices de um tetraedro regular, resultando em um agrupamento que ocupa o mesmo espaço de um tetraedro oxigênio-silício, podendo unir-se com tetraedros de silício em agrupamentos polimerizados – quanto nas posições octaédricas – em coordenação seis unindo agrupamentos tetraédricos por simples ligações iônicas, mais fracas do que as que unem os íons nos tetraedros (DANA, 1969b).

Estes minerais, juntamente com os óxidos, predominam na fração argila dos solos e, por isso são denominados de argilominerais, tendo como principais representantes: micas; caulinita; haloisita; esmectitas; vermiculita; illita; clorita; minerais 2:1 hidróxi entre camadas (HE); argilominerais interestratificados – apresentam estrutura de dois ou mais minerais ao mesmo tempo –; outros aluminossilicatos (DANA, 1969b; MEURER, 2000).

Segundo MOTA et al. (2007), os óxidos – simplificação genérica dos óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de Fe e Al – são os minerais de natureza secundária, dentre os não-silicatados de significativa importância para os solos de áreas tropicais e em particular os solos brasileiros.

Os óxidos, principalmente os de ferro (hematita e goethita) e de alumínio (gibbsita), são típicos de solos tropicais (FERREIRA et al., 2003), exercendo grande influência em seus atributos eletroquímicos (ALLEONI; CAMARGO, 1995) e, ao contrário das argilas silicatadas, estes apresentam porosidade, plasticidade, expansibilidade e coesão muito

maiores, fornecendo boas condições físicas aos solos onde são predominantes (VIEIRA, 1988).

Na classificação dos solos, um atributo muito considerado é a sua cor, atuando como um indicativo da riqueza de matéria orgânica – solos mais escuros (MEURER, 2000) – e a natureza mineralógica dos óxidos de ferro presentes (FERNANDES et al., 2004), pois esses possuem alto poder pigmentante, determinando a coloração de muitos solos (COSTA et al., 2002) – solos de cor vermelha e amarela (MEURER, 2000) – e, juntamente com as argilas, atuam como importantes agentes formadores de agregados entre as partículas do solo, pois, com o aumento de seus teores as partículas se arranjam de forma mais casualizada e a estrutura apresenta uma tendência a se granular (REICHARDT, 1985; RESENDE, 1985) e são os agregados os responsáveis, entre outras coisas, pelo controle do estoque de água, aeração, bem como a erosão, constituindo um importante componente da estrutura do solo (OADES, 1984).

2.4 OS LATOSSOLOS

Os solos são classificados em categorias de acordo com suas características ou qualidades já apresentadas anteriormente (CURI, 1993), e o solo de interesse neste trabalho é um Latossolo Vermelho Distrófico.

Geralmente os latossolos são solos bastante envelhecidos (LEPSCH, 1976), ou seja, bastante evoluídos, resultantes de fortes transformações no seu material constituinte (EMBRAPA, 1999), estáveis e submetidos a intenso intemperismo – o processo mecânico, químico ou biológico, pelo qual as rochas da superfície da terra são alteradas ou desintegradas (CURI, 1993) – por isso, são bastante empobrecidos em nutrientes necessários aos vegetais (LEPSCH, 1976) ou, com fertilidade química geralmente baixa, porém com propriedades

físicas muito favoráveis ao desenvolvimento de plantas e à produção agrícola (AZEVEDO; BONUMÁ, 2004).

São formados em ambientes com intensa umidade e calor e podem apresentar coloração vermelha, alaranjada ou amarela (LEPSCH, 1976) de acordo com o tipo e quantidade de mineral presente, ocupando extensas áreas do território brasileiro (AZEVEDO; BONUMÁ, 2004; KER, 1997), destacando-se os estados do Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Paraná, Rio Grande do Sul e São Paulo, tendendo a ocupar áreas planas ou com leves ondulações (KER, 1997).

São muito profundos e podem apresentar mais de dois metros de profundidade, friáveis; bastante porosos; de textura variável; com argilas de baixa CTC (LEPSCH, 1976). Neste tipo de solo, os minerais primários e pouco resistentes, estão ausentes ou existem em pequenas proporções e apresentam teores elevados de óxido de ferro e de alumínio (LEPSCH, 1976). Podem ser encontrados como distróficos, eutróficos e álicos, sendo variadas suas fertilidade e textura, esta última indo de franco-arenosa a muito argilosa (KER, 1997).

Embora seja um solo pobre em nutrientes, eles podem ser utilizados na agricultura, desde que para isso, sejam empregados corretivos e fertilizantes em quantidades adequadas para que suas características e propriedades sejam melhoradas (LEPSCH, 1976; CURI, 1993).

2.5 A MINERALOGIA DA FRAÇÃO ARGILA NOS LATOSSOLOS BRASILEIROS

Para uma compreensão do solo – tanto dos processos físicos e biológicos que lhe deram origem como também, dos nutrientes nele trocados ou dele extraídos, sendo grande parte dos fenômenos químicos e físicos do solo influenciados pela sua composição mineralógica (MOTA et al., 2007), é necessário o conhecimento dos argilominerais presentes, pois, como já foi dito, é na superfície destas partículas coloidais – incluindo também as substâncias húmicas (matéria orgânica completamente decomposta) e os óxidos de ferro, alumínio e manganês – que a adsorção de água, cátions e ânions inorgânicos e moléculas

orgânicas ocorre (MOORE; REYNOLDS JR., 1997). Portanto, a utilização do solo na agricultura é uma função do tipo e da quantidade dos argilominerais presentes no mesmo (MOORE; REYNOLDS JR., 1997).

São predominantes, porém, de proporções variáveis – dependendo de fatores como intemperismo, drenagem, material de origem – (KER, 1997), na composição mineralógica da fração argila de solos tropicais os argilominerais do tipo 1:1 e os óxidos de alumínio e de ferro, resultando numa tendência de maior agregação do que em solos com maiores teores de argilominerais 2:1 e empobrecidos em óxidos de ferro e alumínio (TROEH et al., 1980).

No território brasileiro predominam solos altamente intemperizados como os latossolos e os argissolos que ocupam extensas áreas cultivadas (FONTES et al., 2001) e a mineralogia da fração argila, normalmente encontrada nos latossolos, se constitui de: caulinita – mineral silicatado predominante e praticamente único (FONTES et al., 2001), em solos grandemente intemperizados (MOORE; REYNOLDS JR., 1997); gibbsita – é praticamente o único óxido de alumínio presente (FONTES et al., 2001); goethita – forma mais comum de ferro oxidado nos solos (AZEVEDO; BONUMÁ, 2004); hematita – é um mineral de alto poder pigmentante (FERNANDES et al., 2004); minerais 2:1, combinados em diferentes proporções e com diferenças nas características físico-químicas (AZEVEDO; BONUMÁ, 2004; CURI; FRANZMEIER, 1984; SINGH; GILKES, 1992a, b; MELO et al., 2001a, b), encontrando-se também, outros minerais em menores quantidades, como a vermiculita com hidróxi entre camadas; anatásio; ilita; rutílio; maghemita e haloisita (KER, 1997).

Conforme afirma KER (1997), a gibbsita, comumente encontrada em diversas classes de solo, aparece em quantidades mais significativas nos latossolos e são os óxidos de ferro os principais constituintes da sua fração argila.

De acordo com VOLKSWEISS e RAIJ (1977) *apud* VALLADARES et al., (2003), os constituintes principais da fração argila: óxidos de ferro e alumínio e argilas pertencentes

ao grupo caulinita são caracterizados por apresentarem cargas de superfície variáveis de acordo com a reação da solução do solo.

Segundo FONTES et al. (2001), estes solos podem apresentar pequenas quantidades de minerais como micas e vermiculitas com hidróxi entre camadas e conforme MOORE; REYNOLDS JR., (1997), minerais argila expansíveis, como as esmectitas (também conhecidas por montmorilonitas) ou vermiculitas apresentam a tendência a se formar em latitudes temperadas.

A goethita e a hematita, conforme MELO et al. (2002), apresentam características mineralógicas diferentes como: nível de substituição isomórfica de Fe por Al na estrutura, grau de cristalinidade, tamanho e forma do mineral – são os óxidos de ferro que se destacam pela sua abundância (AZEVEDO; BONUMÁ, 2004) e apresentam predominância quase absoluta em solos muito intemperizados, como os latossolos, de regiões tropicais e subtropicais estando relacionados com a sua evolução (FONTES; WEED, 1991; MUGGLER, 1998 *apud* INDA JÚNIOR; KÄMPF, 2005). O acúmulo destes óxidos insolúveis de ferro (goethita e hematita) e de alumínio (gibbsita) é o resultado de uma intensa perda de sílica (dessilicatização) do solo (UEHARA, 1988 *apud* ALLEONI; CAMARGO, 1995).

A goethita ocorre em quase todos os tipos de solos e regiões climáticas sendo a responsável pela coloração amarela dos solos e pode estar associada à hematita – segundo óxido de ferro mais abundante nos solos – conferindo uma coloração avermelhada (TREMOCOLDI, 2003). A hematita apresenta grande efeito pigmentante mesmo em baixa concentração e quanto mais finamente estiver dispersa maior será este efeito (TREMOCOLDI, 2003).

MELO et al. (2002) também verificaram que a cor do solo é influenciada pela caulinita e pelos óxidos de ferro e, esta influência é estendida à estrutura, consistência, reações de troca iônica, infiltração e retenção de água no mesmo.

Segundo KAMPF (1981) *apud* TREMOCOLDI (2003) a formação da hematita é favorecida pelas altas temperaturas enquanto que o pH baixo, a alta umidade e o alto carbono orgânico favorecem a formação da goethita.

No trabalho de GHIDIN et al. (2006), foi verificado que a hematita, a goethita e a gibbsita foram responsáveis pelo aumento na macroporosidade, porosidade total e diminuição da densidade do solo sendo que a caulinita apresentou influência contrária para o Latossolo Bruno Ácrico estudado; também, que as correlações entre os atributos físicos e os teores destes minerais, na fração argila, não foram significativas para o Latossolo Vermelho Distroférico e aparentemente, os óxidos de ferro e alumínio de baixa cristalinidade foram mais importantes no aumento da macroporosidade e porosidade total dos horizontes do Latossolo Vermelho Distroférico estudado.

CAPÍTULO 3 – OS MINERAIS

Abaixo, seguem as informações e referências, apresentadas em forma de tabelas, relacionadas aos minerais presentes nas amostras do solo estudado e nas suas respectivas frações argila.

Este capítulo tem como objetivo apresentar informações relevantes da revisão da literatura utilizadas nas análises de identificação pelo IV e DRX e das estruturas cristalinas de partida necessárias para o uso do MR com o programa DBWS-9807a.

3.1 SILICATOS

3.1.1 QUARTZO

O quartzo é o dióxido de silício em estado cristalino e, juntamente com o feldspato, é o principal representante da classe dos tectossilicatos – as estruturas são formadas pelo empilhamento de tetraedros de SiO_4 , onde os quatro átomos de oxigênio são compartilhados com os tetraedros adjacentes (DREES et al., 1989; INDA JR. et al., 2006; LUCHESE et al., 2001).

Devido ao seu arranjo compacto, possui alta resistência ao intemperismo, sendo por isso, o mineral mais abundante nos solos e nas frações areia e silte, embora, também apareça freqüentemente na fração argila (ALLEN; HAJEK, 1989; DREES et al., 1989; INDA JR. et al., 2006).

A Tabela 3.1 apresenta os dados deste mineral que foram utilizados nas análises de IV, DRX e no uso do MR.

Tabela 3.1 – Informações sobre o mineral quartzo utilizadas nas análises de IV, DRX e no uso do MR.

| Mineral | Fórmula | Composição química | | | | Referências | | |
|--|---------------------------------------|---|---|--|----------------------|---------------------------------|--------|--|
| | SiO ₂ | Si 46,74 %; O 53,26 % | | | | MINERALOGY DATABASE, 2007a. | | |
| Dados Cristalográficos | | | | | | | | |
| Sistema Cristalino | | Grupo Espacial | Parâmetros de rede | | Volume | Número de Moléculas | | |
| Trigonal | | P 3 ₂ 2 1 (154) | a = b = 4,9120 Å c = 5,4040 Å α = β = 90,00 ° γ = 120,00 ° | | 112,9 Å ³ | Z = 3 | | |
| Átomo | Nox | Wycoff | x/a | y/b | z/c | B | Ocup. | |
| Si | 4+ | 3a | 0,4704 | 0,0000 | 2/3 | 0,0000 | 1,0000 | |
| O | 2- | 6c | 0,4136 | 0,2676 | 0,7857 | 0,0000 | 1,0000 | |
| Referências | | HENRY; LONSDALE, 1965; WILL et al., 1988. | | | | | | |
| Picos de DRX característicos (Radiação de Cu Kα: 1,54178 Å) | | | | Referências | | | | |
| 2θ | d (Å) | I (%) | hkl | | | | | |
| 26,65 | 3,3426 | 999 | 011 | | WILL et al., 1988. | | | |
| 20,87 | 4,2542 | 208 | 100 | | | | | |
| 50,15 | 1,8174 | 110 | 112 | | | | | |
| Bandas de vibração de IV característicos | | | | | | Referências | | |
| Quartzo | Número de onda (cm ⁻¹) | Observações | | | | | | |
| | 1200 | (muito fraco, ombro definido) | | 950 a 1200 (cm ⁻¹) | | | | |
| | 1172-70 | (ombro definido) | | Vibração de estiramento devido a ligação Si-O-Si | | | | |
| | 1150 | (ombro definido) | | | | | | |
| | 1090-76 | (muito forte, largo) | | | | | | |
| | 915 | (muito fraco) | | | | | | |
| | 805-796 | (médio) | | Dublete | | DREES et al., 1989; | | |
| | 785-775 | (médio) | | Distingue dos outros minerais de sílica, região larga | | GADSDEN, 1975; MOENKE, 1974; | | |
| | 697-2 | (fraco, definido) | | Distingue dos outros minerais de sílica | | RUSSELL, J. D., 1987. | | |
| | 668 | (muito fraco) | | | | | | |
| | 522-03 | (médio, ombro definido) | | Distingue dos outros minerais de sílica | | | | |
| | 479 | | | 400 a 550 (cm ⁻¹) vibração de torção devido a ligação O-Si-O | | | | |
| | 462-50 | | | | | | | |
| 390-60 | (médio) | | Dublete duvidoso | | | | | |
| 257 | | | | | | | | |

3.1.2 CAULINITA

A caulinita é um dos argilominerais freqüentemente encontrado em solos tropicais e subtropicais e normalmente é considerado o mais estável dos filossilicatos (ALLEN; HAJEK, 1989; DIXON, 1989; LUCHESE et al., 2001; MEURER, 2000), originando-se a partir de minerais primários, como os feldspatos e as micas, ou de secundários, por meio da degradação de argilas 2:1, sendo sua ocorrência bastante expressiva na fração argila de solos tropicais, como os latossolos (KÄMPF; CURI, 2003; KER, 1997).

É a principal representante do grupo das argilas 1:1, onde sua estrutura se constitui de um empilhamento de uma folha tetraédrica de silício e oxigênios e uma octaédrica de alumínio e hidroxilas (DIXON, 1989; LUCHESE et al., 2001; MEURER, 2000). Estas folhas são unidas por pontes de H ou pelas ligações O-OH, fazendo com que a estrutura se torne rígida e não expansível (BRADY, 1989; FONTES et al., 2001), acarretando características físicas favoráveis ao solo, como a agregação, a drenagem e a aeração (MEURER, 2000).

A Tabela 3.2 apresenta os dados do mineral caulinita, utilizados nas análises do IV, da DRX e no uso do MR.

Tabela 3.2 – Informações sobre o mineral caulinita, utilizadas nas análises de IV, DRX e no uso do MR.

(Continua)

| Mineral | Fórmula | Composição química | | | | Referências | | |
|------------------------|---------------------|--|---|--------|--------|-----------------------------|---------------------|--|
| | $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ | Al 20,90 %; Si 21,76 %; H 1,56 %; O 55,78 % | | | | MINERALOGY DATABASE, 2007b. | | |
| Dados Cristalográficos | | | | | | | | |
| Sistema Cristalino | | Grupo Espacial | Parâmetros de rede | | | Volume | Número de Moléculas | |
| Caulinita | Triclínico | C 1 (1) | a = 5,1554 Å; b = 8,9448 Å; c = 7,4048 Å; $\alpha = 91,700^\circ$; $\beta = 104,862^\circ$; $\gamma = 89,822^\circ$ | | | 329,893 Å ³ | Z = 2 | |
| Átomo | Nox | Wycoff | x/a | y/b | z/c | B | Ocup. | |
| Si | 4+ | 2a | 0,9942 | 0,3393 | 0,0909 | 0,0000 | 1,0000 | |
| Si | 4+ | 2a | 0,5064 | 0,1665 | 0,0913 | 0,0000 | 1,0000 | |
| Al | 3+ | 2a | 0,2971 | 0,4957 | 0,4721 | 0,0000 | 1,0000 | |
| Al | 3+ | 2a | 0,7926 | 0,3300 | 0,4699 | 0,0000 | 1,0000 | |
| O | 2- | 2a | 0,0501 | 0,3539 | 0,3170 | 0,0000 | 1,0000 | |
| O | 2- | 2a | 0,1214 | 0,6604 | 0,3175 | 0,0000 | 1,0000 | |

Tabela 3.2 – Informações sobre o mineral caulinita, utilizadas nas análises de IV, DRX e no uso do MR.

(Conclusão)

| Átomo | Nox | Wycoff | x/a | y/b | z/c | B | Ocup. | |
|--|-------------------------|--|-------------|--------|-------------------------|-------------|--------------|--|
| O | 2- | 2a | 0,0000 | 1/2 | 0,0000 | 0,0000 | 1,0000 | |
| O | 2- | 2a | 0,2085 | 0,2305 | 0,0247 | 0,0000 | 1,0000 | |
| O | 2- | 2a | 0,2012 | 0,7657 | 0,0032 | 0,0000 | 1,0000 | |
| OH | 2- | 2a | 0,0510 | 0,9698 | 0,3220 | 0,0000 | 1,0000 | |
| OH | 2- | 2a | 0,9649 | 0,1665 | 0,6051 | 0,0000 | 1,0000 | |
| OH | 2- | 2a | 0,0348 | 0,4769 | 0,6080 | 0,0000 | 1,0000 | |
| OH | 2- | 2a | 0,0334 | 0,8570 | 0,6094 | 0,0000 | 1,0000 | |
| Referências | | BISH; VON DREELE, 1989; HENRY; LONSDALE, 1965. | | | | | | |
| Picos de DRX característicos (Radiação de Cu K α : 1,54178 Å) | | | | | | Referências | | |
| 2 θ | d (Å) | I (%) | hkl | | | | | |
| 12,37 | 7,1539 | 100,00 | 001 | | BISH; VON DREELE, 1989. | | | |
| 24,89 | 3,5769 | 61,53 | 002 | | | | | |
| 20,36 | 4,3612 | 51,82 | -110 | | | | | |
| Bandas de vibração de IV característicos | | | | | | Referências | | |
| Número de onda (cm ⁻¹) | | | Observações | | | | | |
| Caulinita | 3696 | (forte, definido) | | | | | | |
| | 3670-56 | (médio, ombro definido) | | | | | | |
| | 3645 | (fraco) | | | | | | |
| | 3630-24 | (forte, definido) | | | | | | |
| | 1117-05 | (forte, definido) | | | | | | |
| | 1035-30 | (forte) | | | | | dubleto | |
| | 1019-05 | (forte) | | | | | Região larga | |
| | 940-35 | (médio, ombro definido) | | | | | DIXON, 1989; | |
| | 918-09 | (forte) | | | | | FARMER, | |
| | 800-784 | (fraco) | | | | | 1974c; | |
| | 760-48 | (fraco) | | | | | GADSDEN, | |
| | 700-686 | (médio) | | | | | 1975. | |
| | 605 | (fraco, ombro definido) | | | | | | |
| | 542-35 | (forte) | | | | | | |
| | 475-68 | (forte) | | | | | | |
| | 435-28 | (médio, ombro definido) | | | | | | |
| 347 | (fraco) | | | | | | | |
| 277 | (fraco) | | | | | | | |
| 202 | (fraco, ombro definido) | | | | | | | |
| 190 | (fraco) | | | | | | | |

3.1.3 HALOISITA

A haloisita, um filossilicato 1:1, pode se apresentar na forma desidratada, a meta-haloisita com a mesma fórmula da caulinita, e na forma hidratada, ou seja, existem moléculas de água entre as camadas estruturais (DIXON, 1989) e os cristais apresentam-se tubulares (BRADY, 1989), sendo esta última forma, consideravelmente menos estável que a

anterior, e nenhuma das duas está próxima de ser comum nos solos assim como é a caulinita (ALLEN; HAJEK, 1989).

A haloisita apresenta estrutura semelhante à da caulinita e pode ser distinguida, por meio da microscopia eletrônica, pela sua morfologia tubular e/ou esférica, diferente da morfologia em placas que a caulinita apresenta (INDA JR. et al., 2006; KÄMPF; CURI, 2003). Para diferenciar a haloisita 0,7 nm da caulinita pode ser utilizado intercalação de hidrazina, acetato de potássio ou formamida, que causam a expansão das entre camadas da haloisita de 0,7 nm para 1,0 nm favorecendo a identificação por meio da DRX, da haloisita hidratada pela sua reflexão 001 (basal) próxima de 10 Å (CHURCHMAN et al., 1984; INDA JR. et al., 2006; KÄMPF; CURI, 2003).

A Tabela 3.3 apresenta os dados do mineral haloisita, utilizados nas análises de IV, da DRX e no uso do MR.

Tabela 3.3 – Informações sobre o mineral haloisita, utilizadas nas análises de IV, DRX e no uso do MR.

(Continua)

| Mineral | Fórmula | Composição química | Referências | | | | | |
|------------------------|---|--|---|---------|----------------------|---------------------|--------|--------|
| | $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ | Al 20,90 %; Si 21,76 %; H 1,56 %; O 55,78 % | MINERALOGY DATABASE, 2007c. | | | | | |
| Dados Cristalográficos | | | | | | | | |
| | Sistema Cristalino | Grupo Espacial | Parâmetros de rede | | Volume | Número de Moléculas | | |
| | Monoclínico | C m (8) | a = 5,150 Å; b = 8,900 Å; c = 7,570 Å; $\alpha = \gamma = 90,00^\circ$; $\beta = 100,00^\circ$ | | 341,7 Å ³ | Z = 2 | | |
| Haloisita | Átomo | Nox | Wyckoff | x/a | y/b | z/c | B | Ocup. |
| | Al | 3+ | 4b | 1/4 | 0,1670 | 0,0000 | 0,0000 | 1,0000 |
| | Si | 4+ | 4b | 0,0080 | 0,1670 | 0,4330 | 0,0000 | 1,0000 |
| | OH | 2- | 2a | -0,0460 | 0,0000 | 0,1590 | 0,0000 | 1,0000 |
| | OH | 2- | 4b | -0,0460 | -0,1670 | -0,1590 | 0,0000 | 1,0000 |
| | OH | 2- | 2a | -0,0460 | 0,0000 | -0,1590 | 0,0000 | 1,0000 |
| | O | 2- | 2a | 0,2830 | 0,0000 | -0,4580 | 0,0000 | 1,0000 |
| | O | 2- | 4b | 0,0330 | 1/4 | -0,4580 | 0,0000 | 1,0000 |
| | O | 2- | 4b | -0,0460 | -0,1670 | 0,1590 | 0,0000 | 1,0000 |
| | Referências | | MEHMEL, 1935; HENRY; LONSDALE, 1965. | | | | | |

Tabela 3.3 – Informações sobre o mineral haloisita, utilizadas nas análises de IV, DRX e no uso do MR.
(Conclusão)

| Picos de DRX característicos (Radiação de Cu K α : 1,54178 Å) | | | | Referências |
|---|-------|-------|-----|--|
| 2 θ | d (Å) | I (%) | hkl | |
| 12,124 | 7,3 | 65 | 001 | BROWN; BRINDLEY, 1980; DIXON, 1989; |
| 20,089 | 4,42 | 100 | 100 | MINERALOGY DATABASE, |
| 24,592 | 3,62 | 60 | 002 | 2007c. |

| Bandas de vibração de IV característicos | | | Referências |
|--|--------------------------------|--|-----------------------------------|
| Número de onda (cm ⁻¹) | Observações | | |
| 3702-3696 | (definido, ombro definido) | | Região larga |
| 3629-24 | (forte, definido) | | |
| 3414 | (forte, muito largo) | | |
| 3250 | | | Duvidoso |
| 1650-40 | (forte) | | Região larga |
| 1112-1093 | (ombro definido) | | |
| 1040-35 | (muito forte) | | |
| 1020-05 | (ombro definido) | | DIXON, 1989; FARMER, 1974c; |
| 918-10 | (forte, ombro definido) | | |
| 830 | (largo, ombro definido) | | |
| 797-90 | (médio, ombro definido) | | Região larga GADSDEN, 1975. |
| 758-50 | (médio, ombro definido) | | |
| 723 | (ombro definido) | | |
| 695-90 | (médio, largo, ombro definido) | | |
| 660 | (médio, largo) | | |
| 545-50 | (forte, muito largo) | | |
| 474-50 | (forte) | | |
| 436 | (médio) | | |

3.1.4 MONTMORILONITA

A montmorilonita, uma das representantes das esmectitas, é um filossilicato do tipo 2:1, mais comuns nos solos, apresentando elevada importância em regiões temperadas, sendo comumente encontrada em locais de climas quentes e, em menor escala, em ambientes tropicais, onde a lixiviação é reduzida graças à baixa precipitação (ALLEN; HAJEK, 1989; BORCHARDT, 1989; BRADY, 1989). Apresenta um empilhamento desordenado com moléculas de água na região entre camadas (BONETTO et al., 2003), tendo nas camadas octaédricas, significativa substituição isomórfica do Al por Mg (BRADY, 1989).

A Tabela 3.4 apresenta os dados do mineral montmorilonita, utilizados nas análises do IV, da DRX e no uso do MR.

Tabela 3.4 – Informações sobre o mineral montmorilonita, utilizadas nas análises de IV, DRX e no uso do MR.
(Continua)

| Mineral | Fórmula | Composição química | | Referências | | | |
|------------------------|---|---|--|-----------------------------|------------------------|---------------------|---------|
| | (Na,Ca) _{0,3} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·n(H ₂ O) | Na 0,84 %; Ca 0,73 %; Al 9,83 %; Si 20,46 %; H 4,04 %; O 64,11 % | | MINERALOGY DATABASE, 2007d. | | | |
| Dados Cristalográficos | | | | | | | |
| Sistema Cristalino | Grupo Espacial | Parâmetros de rede | | | Volume | Número de Moléculas | |
| Triclínico | P1 (1) | a = 5,18 Å; b = 8,98 Å; c = 15,0 Å; α, β, γ = 90,0 ° | | | 697,746 Å ³ | Z = 2 | |
| Átomo | Nox | Wyckoff | x/a | y/b | z/c | B | Ocup. |
| Al | 3+ | 1a | 0.87530 | 0.33300 | 0.22140 | 0,0000 | 1.00000 |
| Al | 3+ | 1a | 0.87530 | 0.66700 | 0.22140 | 0,0000 | 1.00000 |
| Al | 3+ | 1a | 0.37530 | 0.83300 | 0.22140 | 0,0000 | 1.00000 |
| Al | 3+ | 1a | 0.37530 | 0.16700 | 0.22140 | 0,0000 | 1.00000 |
| Si | 4+ | 1a | 0.55880 | 0.32900 | 0.04300 | 0,0000 | 1.00000 |
| Si | 4+ | 1a | 0.55880 | 0.67100 | 0.04300 | 0,0000 | 1.00000 |
| Si | 4+ | 1a | 0.69190 | 0.82900 | 0.39990 | 0,0000 | 1.00000 |
| Si | 4+ | 1a | 0.69190 | 0.17100 | 0.39990 | 0,0000 | 1.00000 |
| Si | 4+ | 1a | 0.05880 | 0.82900 | 0.04300 | 0,0000 | 1.00000 |
| Si | 4+ | 1a | 0.05880 | 0.17100 | 0.04300 | 0,0000 | 1.00000 |
| Si | 4+ | 1a | 0.19190 | 0.32900 | 0.39990 | 0,0000 | 1.00000 |
| Si | 4+ | 1a | 0.19190 | 0.67100 | 0.39990 | 0,0000 | 1.00000 |
| O | 2- | 1a | 0.51340 | 0.50000 | 0.00990 | 0,0000 | 1.00000 |
| O | 2 | 1a | 0.82800 | 0.72800 | 0.00000 | 0,0000 | 1.00000 |
| O | 2 | 1a | 0.82800 | 0.27200 | 0.00000 | 0,0000 | 1.00000 |
| O | 2 | 1a | 0.49540 | 0.00000 | 0.15200 | 0,0000 | 1.00000 |
| O | 2 | 1a | 0.56820 | 0.69100 | 0.14870 | 0,0000 | 1.00000 |
| O | 2 | 1a | 0.57220 | 0.30900 | 0.14870 | 0,0000 | 1.00000 |
| O | 2 | 1a | 0.73730 | 0.00000 | 0.43290 | 0,0000 | 1.00000 |
| O | 2 | 1a | 0.42270 | 0.22800 | 0.44280 | 0,0000 | 1.00000 |
| O | 2 | 1a | 0.42270 | 0.77200 | 0.44280 | 0,0000 | 1.00000 |
| O | 2 | 1a | 0.75530 | 0.50000 | 0.29080 | 0,0000 | 1.00000 |
| O | 2 | 1a | 0.68240 | 0.19100 | 0.29410 | 0,0000 | 1.00000 |
| O | 2 | 1a | 0.67840 | 0.80900 | 0.29410 | 0,0000 | 1.00000 |
| O | 2 | 1a | 0.01340 | 0.00000 | 0.00990 | 0,0000 | 1.00000 |
| O | 2 | 1a | 0.32800 | 0.22800 | 0.00000 | 0,0000 | 1.00000 |
| O | 2 | 1a | 0.32800 | 0.77200 | 0.00000 | 0,0000 | 1.00000 |
| O | 2 | 1a | 0.99540 | 0.50000 | 0.15200 | 0,0000 | 1.00000 |
| O | 2 | 1a | 0.06820 | 0.19100 | 0.14870 | 0,0000 | 1.00000 |
| O | 2 | 1a | 0.07220 | 0.80900 | 0.14870 | 0,0000 | 1.00000 |
| O | 2 | 1a | 0.23730 | 0.50000 | 0.43290 | 0,0000 | 1.00000 |
| O | 2 | 1a | 0.92270 | 0.72800 | 0.44280 | 0,0000 | 1.00000 |
| O | 2 | 1a | 0.92270 | 0.27200 | 0.44280 | 0,0000 | 1.00000 |
| O | 2 | 1a | 0.25530 | 0.00000 | 0.29080 | 0,0000 | 1.00000 |
| O | 2 | 1a | 0.18240 | 0.69100 | 0.29410 | 0,0000 | 1.00000 |
| O | 2 | 1a | 0.17840 | 0.30900 | 0.29410 | 0,0000 | 1.00000 |
| Ca | 2+ | 1a | 0.18930 | 0.00000 | 0.72150 | 0,0000 | 0,50000 |
| Ca | 2+ | 1a | 0.68930 | 0.50000 | 0.72150 | 0,0000 | 0,50000 |
| Referências | | | HENRY; LONSDALE, 1965; VIANI et al., 2002. | | | | |

Tabela 3.4 – Informações sobre o mineral montmorilonita, utilizadas nas análises de IV, DRX e no uso do MR.
(Conclusão)

| Picos de DRX característicos (Radiação de Cu K α : 1,54178 Å) | | | | Referências |
|---|-------|--------|-----|---------------------|
| 2 θ | d (Å) | I (%) | hkl | |
| 5,89 | 15,00 | 100,00 | 001 | VIANI et al., 2002. |
| 17,74 | 5,00 | 2,93 | 003 | |
| 19,77 | 4,49 | 2,29 | 020 | |

| Bandas de vibração de IV característicos | | Referências |
|--|------------------------------|----------------|
| Número de onda (cm ⁻¹) | Observações | |
| 3644-20 | muito forte | GADSDEN, 1975. |
| 3428-3390 | muito forte | |
| 1640-35 | médio | |
| 1130-1090 | ombro definido | |
| 1040-15 | muito forte, largo | |
| 920-09 | médio, ombro definido | |
| 885-80 | muito fraco | |
| 850-35 | fraco | |
| 800-795 | fraco | |
| 630-25 | médio, largo, ombro definido | |
| 540 | médio, ombro definido | |
| 470 | muito forte | |
| 430 | ombro definido | |
| 278 | muito fraco | |
| 194 | muito fraco | |

3.1.5 VERMICULITA

A vermiculita é um argilomineral 2:1, formado por uma lâmina octaédrica de Al entre duas tetraédricas de Si, unidas por cargas permanentes originadas de substituições isomórficas principalmente de Si⁴⁺ por Al³⁺ nos tetraedros, sendo os excessos das cargas negativas, balanceados por cátions trocáveis, como o Mg²⁺ e, graças à sua grande superfície específica, todas estas cargas estão dispostas nas entre camadas, fazendo com que o mineral apresente elevada CTC (LUCHESE et al., 2001; INDA JR. et al., 2006).

É um mineral expansível, frente à água ou a outros solventes polares, sendo reconhecidas três etapas de hidratação, de acordo com os espaçamentos entre camadas: a) com 10 Å: não hidratada; b) com 12 Å: parcialmente hidratada; c) com 14-15 Å: completamente hidratada e suas capacidades de expansão e contração conferem elevada

plasticidade e pegajosidade ao solo em que esse mineral é encontrado, dificultando os manejos agrícolas aplicados (GOMES, 1986; INDA JR. et al., 2006; LUCHESE et al., 2001).

Normalmente, sua ocorrência é observada em solos pouco intemperizados, porém, quando ocorre em solos altamente intemperizados, apresenta polímeros de alumínio nas entre camadas (hidróxi- Al^{3+}), propriedade esta que eleva sua estabilidade no solo (INDA JR. et al., 2006).

A Tabela 3.5 apresenta os dados do mineral vermiculita, utilizados nas análises do IV, da DRX e no uso do MR.

Tabela 3.5 – Informações sobre o mineral vermiculita, utilizadas nas análises de IV, DRX e no uso do MR.

(Continua)

| Mineral | Fórmula | Composição química | | | Referências | | | |
|------------------------|--|--------------------------------------|---|--------|-----------------------------|---------------------|--------|--------|
| | | Mg 8,68 % | | | | | | |
| | | Al 23,01 % | | | | | | |
| | $(\text{Mg}, \text{Fe}^{++}, \text{Al})_3(\text{Al}, \text{Si})_4$ | Fe 9,97 % | | | MINERALOGY DATABASE, 2007e. | | | |
| | $\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ | Si 5,57 % | | | | | | |
| | | H 2,00 % | | | | | | |
| | | O 50,77 % | | | | | | |
| Dados Cristalográficos | | | | | | | | |
| | Sistema Cristalino | Grupo Espacial | Parâmetros de rede | | Volume | Número de Moléculas | | |
| | Monoclínico | C 2/c (15) | a = 5,3490 Å b = 9,2550 Å c = 28,8900 Å $\alpha = \gamma = 90,00^\circ$ $\beta = 97,10^\circ$ | | 1419,23 Å ³ | Z = 4 | | |
| Vermiculita | Átomo | Nox | Wycoff | x/a | y/b | z/c | B | Ocup. |
| | Mg | 2+ | 4e | 0,0000 | 0,1638 | 0,2500 | 0,0000 | 1,0000 |
| | Mg | 2+ | 4e | 0,0000 | 0,4997 | 0,2500 | 0,0000 | 1,0000 |
| | Mg | 2+ | 4e | 0,0000 | 0,8332 | 0,2500 | 0,0000 | 1,0000 |
| | Mg | 2+ | 4a | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 1,0000 |
| | Si | 4+ | 8f | 0,1042 | 0,9997 | 0,1545 | 0,0000 | 0,3000 |
| | Al | 3+ | 8f | 0,1042 | 0,9997 | 0,1545 | 0,0000 | 0,7000 |
| | Si | 4+ | 8f | 0,1026 | 0,6647 | 0,1547 | 0,0000 | 0,3000 |
| | Al | 3+ | 8f | 0,1026 | 0,6647 | 0,1547 | 0,0000 | 0,7000 |
| | O | 2- | 8f | 0,1424 | 0,0039 | 0,2132 | 0,0000 | 1,0000 |
| | O | 2- | 8f | 0,1410 | 0,6683 | 0,2113 | 0,0000 | 1,0000 |
| | O | 2- | 8f | 0,1420 | 0,3380 | 0,2129 | 0,0000 | 1,0000 |
| | O | 2- | 8f | 0,3579 | 0,0697 | 0,1338 | 0,0000 | 1,0000 |
| | O | 2- | 8f | 0,3529 | 0,5964 | 0,1346 | 0,0000 | 1,0000 |
| | O | 2- | 8f | 0,5593 | 0,3316 | 0,1339 | 0,0000 | 1,0000 |
| O | 2- | 8f | 0,3363 | 0,9736 | 0,0397 | 0,0000 | 1,0000 | |
| O | 2- | 8f | 0,3515 | 0,3274 | 0,0412 | 0,0000 | 1,0000 | |
| O | 2- | 8f | 0,3832 | 0,6520 | 0,0414 | 0,0000 | 1,0000 | |
| | Referências | BATLEY, 1966; HENRY; LONSDALE, 1965. | | | | | | |

Tabela 3.5 – Informações sobre o mineral vermiculita, utilizadas nas análises de IV, DRX e no uso do MR.
(Conclusão)

| Picos de DRX característicos (Radiação de Cu K α : 1,54178 Å) | | | | Referências |
|---|----------|-------|------|---------------|
| 2 θ | d (Å) | I (%) | hkl | |
| 6,161 | 14,33424 | 100 | 002 | BATLEY, 1966. |
| 37,554 | 2,39305 | 17,03 | 13-6 | |
| 31,172 | 2,86685 | 9,78 | 0010 | |

| Vermiculita | Bandas de vibração de IV característicos | | Referências |
|-------------|--|----------------------|-------------------|
| | Número de onda (cm ⁻¹) | Observações | |
| | 3522-00 | (médio, largo) | GADSDEN, 1975. |
| | 3390? | | |
| | 1640-18 | (fraco, largo) | |
| | 1380 | (fraco) | |
| | 1017-00 | (muito forte, largo) | |
| | ca. 660 | (fraco, muito largo) | |
| | ca. 455 | (forte, muito largo) | |

3.2 ÓXIDOS, HIDRÓXIDOS E ÓXI-HIDRÓXIDOS

3.2.1 ANATÁSIO

Anatásio é um dióxido de titânio muito resistente ao intemperismo e, assim como os outros óxidos de titânio, aparece em pequenas quantidades nos solos não tendo significado agrícola, mas podem ser úteis na identificação e classificação de solos e de seus materiais de origem (INDA JR. et al., 2006; TREMOCOLDI, 2003).

A Tabela 3.6 apresenta os dados do mineral anatásio, utilizados nas análises do IV, da DRX e no uso do MR.

Tabela 3.6 – Informações sobre o mineral anatásio, utilizadas nas análises de IV, DRX e no uso do MR.
(Continua)

| Mineral | Fórmula | Composição química | Referências | | | | | |
|------------------------|--------------------|---|---|--------|------------------------|---------------------|------|--------|
| | TiO ₂ | Ti 59,94 %; O 40,06 % | MINERALOGY DATABASE, 2007f. | | | | | |
| Dados Cristalográficos | | | | | | | | |
| Anatásio | Sistema Cristalino | Grupo Espacial | Parâmetros de rede | | Volume | Número de Moléculas | | |
| | Tetragonal | I 4 ₁ /a m d (141) | a = b = 3,7842 Å c = 9,5146 Å $\alpha = \beta = \gamma = 90,00^\circ$ | | 136,251 Å ³ | Z = 4 | | |
| | Átomo | Nox | Wycoff | x/a | y/b | z/c | B | Ocup. |
| | Ti | 4+ | 4a | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | .390 | 1,0000 |
| | O | 2- | 8e | 0,0000 | 0,0000 | 0,2081 | .613 | 1,0000 |
| Referências | | HENRY; LONSDALE, 1965; HORN et al., 1972. | | | | | | |

Tabela 3.6 – Informações sobre o mineral anatásio, utilizadas nas análises de IV, DRX e no uso do MR.
(Conclusão)

| | Picos de DRX característicos (Radiação de Cu K α : 1,54178 Å) | | | | Referências |
|----------|---|----------------------|-------------------------|---|--------------------|
| | 2 θ | d (Å) | I (%) | hkl | |
| Anatásio | 25,33 | 3,5163 | 100,00 | 101 | HORN et al., 1972. |
| | 48,09 | 1,8921 | 28,07 | 200 | |
| | 37,82 | 2,3786 | 20,24 | 004 | |
| | Bandas de vibração de IV característicos | | | Referências | |
| | Número de onda (cm ⁻¹) | Observações | | | |
| | 700 | (forte, muito largo) | | | |
| | 525-460 | (muito forte) | Centrado muito largo | FARMER, 1974b; GADSDEN, 1975; MILNES; FITZPATRICK, 1989. | |
| | 347 | (médio) | | | |

3.2.2 RUTÍLIO

Assim como o anatásio, o rutílio é um dos polimorfos naturais do óxido de titânio, apresentando alta resistência ao intemperismo, não tendo grande importância agrícola e, também é encontrado em pequenas quantidades nos solos (INDA JR. et al., 2006; MEAGHER; LAGER, 1979).

A Tabela 3.7 apresenta os dados do mineral rutílio, utilizados nas análises de IV, da DRX e no uso do MR.

Tabela 3.7 – Informações sobre o mineral rutílio, utilizadas para as análises de IV, DRX e o uso do MR.
(Continua)

| Mineral | Fórmula | Composição química | | Referências | | | | |
|------------------------|------------------|--|---------|---|-----------------------|--------|--------|--|
| | TiO ₂ | Ti 59,94 %; O 40,06 % | | MINERALOGY DATABASE, 2007g. | | | | |
| Dados Cristalográficos | | | | | | | | |
| Sistema Cristalino | Grupo Espacial | Parâmetros de rede | | Volume | Número de Moléculas | | | |
| Rutílio | Tetragonal | P 4 ₂ /m nm (136) | | a = b = 4,5930 Å c = 2,9590 Å $\alpha = \beta = \gamma = 90,00^\circ$ | 62,422 Å ³ | Z = 2 | | |
| Átomo | Nox | Wycoff | x/a | y/b | z/c | B | Ocup. | |
| Ti | 4+ | 2a | 0,00000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,4200 | 1,0000 | |
| O | 2- | 4f | 0,30510 | 0,3051 | 0,0000 | 0,6000 | 1,0000 | |
| Referências | | HENRY; LONSDALE, 1965; MEAGHER; LAGER, 1979. | | | | | | |

Tabela 3.7 – Informações sobre o mineral rutílio, utilizadas para as análises de IV, DRX e o uso do MR.
(Conclusão)

| Picos de DRX característicos (Radiação de Cu K α : 1,54178 Å) | | | | Referências |
|---|-------|-------|-----|-----------------------|
| 2 θ | d (Å) | I (%) | hkl | |
| 27,46 | 3,25 | 100 | 110 | MEAGHER; LAGER, 1979. |
| 54,37 | 1,69 | 55,31 | 211 | |
| 36,11 | 2,49 | 45,49 | 101 | |
| | | | | |

| Rutílio | Bandas de vibração de IV característicos | | | Referências |
|---------|--|----------------------|---|--|
| | Número de onda (cm ⁻¹) | Observações | | |
| | 695 | (forte, largo) | Centro em 625-608 cm ⁻¹ (forte, largo) | FARMER, 1974b; GADSDEN, 1975; MILNES; FITZPATRICK, 1989. |
| | 525 | (forte, muito largo) | | |
| | 423-15 | (forte) | | |
| | 390 | (ombro definido) | | |
| | 320 | (ombro definido) | | |

3.2.3 GIBBSITA

A gibbsita é um hidróxido de Al bastante comum nos solos, às vezes, predominante na fração argila e, normalmente, sua formação se restringe a locais muito intemperizados e dessilicatados, aparecendo em quantidades significativas em regiões tropicais úmidas ou subtropicais (ALLEN; HAJEK, 1989; BRADY, 1989; DONER; LYNN, 1989; INDA JR. et al., 2006; LUCHESE et al., 2001) ocorrendo, com frequência, associada à caulinita (FROST et al., 1999).

Sua estrutura pode ser representada pelo empilhamento de dois planos de íons OH onde 2/3 dos interstícios octaédricos são ocupados por íons Al³⁺ (LUCHESE et al., 2001; SAAFELD; WEDDE, 1974). Geralmente, cristaliza-se em plaquetas ou prismas com simetria monoclínica, mas também, pode aparecer com simetria triclínica (SAAFELD, 1960; SAAFELD; WEDDE, 1974).

A Tabela 3.8 apresenta os dados do mineral gibbsita, utilizados nas análises do IV, da DRX e no uso do MR.

Tabela 3.8 – Informações sobre o mineral gibbsita utilizadas nas análises de IV, DRX e no uso do MR.

(Continua)

| Mineral | Fórmula | Composição química | | | | Referências | | |
|--|---------------------|---|--|---------|------------------------|---|--------|--|
| | Al(OH) ₃ | Al 34,59 %; H 3,88 %; O 61,53 % | | | | MINERALOGY DATABASE, 2007h. | | |
| Dados Cristalográficos | | | | | | | | |
| Sistema Cristalino | | Grupo Espacial | Parâmetros de rede | | Volume | Número de Moléculas | | |
| Monoclínico | | P 2 ₁ /n (14) | a = 8,6840 Å b = 5,0780 Å c = 9,7360 Å α = γ = 90,00 ° β = 94,54 ° | | 427,985 Å ³ | Z = 8 | | |
| Átomo | Nox | Wycoff | x/a | y/b | z/c | B | Ocup. | |
| Al | 3+ | 4e | 0.16790 | 0.52950 | 0.00230 | 0,0000 | 1,0000 | |
| Al | 3+ | 4e | 0.33440 | 0.02360 | 0.00240 | 0,0000 | 1,0000 | |
| O | 2- | 4e | 0.17790 | 0.21830 | -0.11150 | 0,0000 | 1,0000 | |
| O | 2 | 4e | 0.66920 | 0.65580 | -0.10230 | 0,0000 | 1,0000 | |
| O | 2 | 4e | 0.49840 | 0.13150 | -0.10440 | 0,0000 | 1,0000 | |
| O | 2 | 4e | -0.02050 | 0.62930 | -0.10680 | 0,0000 | 1,0000 | |
| O | 2 | 4e | 0.29710 | 0.71780 | -0.10520 | 0,0000 | 1,0000 | |
| O | 2 | 4e | 0.81940 | 0.14910 | -0.10150 | 0,0000 | 1,0000 | |
| Referências | | HENRY; LONSDALE, 1965; SAALFELD; WEDDE, 1974. | | | | | | |
| Picos de DRX característicos (Radiação de Cu Kα: 1,54178 Å) | | | | | | | | |
| | 2θ | d (Å) | I (%) | hkl | | Referências | | |
| Gibbsita | 18,28 | 4,8527 | 100,00 | 002 | | SAALFELD; WEDDE, 1974. | | |
| | 20,27 | 4,3800 | 35,12 | 110 | | | | |
| | 37,64 | 2,3895 | 19,43 | 311 | | | | |
| Bandas de vibração de IV característicos | | | | | | | | |
| Número de onda (cm ⁻¹) | | Observações | | | | Referências | | |
| 3685 | | 3360 a 3685 (cm ⁻¹) | | | | FARMER, 1974b; GADSDEN, 1975; MILNES; FITZPATRICK, 1989. | | |
| 3617 | | (fraco, definido) Região de estiramento (OH) | | | | | | |
| 3520 | | (muito forte) Região larga | | | | | | |
| 3445-28 | | (muito forte) | | | | | | |
| 3390-60 | | (forte, ombro definido) | | | | | | |
| 1630-00 | | (fraco) 910 a 1630 (cm ⁻¹) | | | | | | |
| 1030-18 | | (muito forte) Região de torção (OH) | | | | | | |
| 980-58 | | (médio, ombro definido) | | | | | | |
| 920-10 | | (fraco, ombro definido) | | | | | | |
| 800 | | (forte, largo) dubleto | | | | | | |
| 749-40 | | (forte, largo) Região larga | | | | | | |
| 670-60 | | (forte, ombro definido) Região muito larga | | | | | | |
| 585 | | (médio, ombro definido) | | | | | | |
| 562-40 | | Dubleto? | | | | | | |
| 515 | | (muito forte) | | | | | | |

Tabela 3.8 – Informações sobre o mineral gibbsita utilizadas nas análises de IV, DRX e no uso do MR.

(Conclusão)

| | Bandas de vibração de IV característicos | | | Referências |
|----------|--|-------------------|--------------|--|
| | Número de onda (cm ⁻¹) | Observações | | |
| Gibbsita | (476) | | | FARMER, 1974b; GADSDEN, 1975; MILNES; FITZPATRICK, 1989. |
| | 455-0 | (médio, definido) | | |
| | 425-0 | (fraco) | Dubleto | |
| | 410 | (fraco) | Região larga | |
| | 370 | | | |
| | 285 | | | |
| | 255 | | | |
| | 196 | | | |

3.2.4 HEMATITA

A hematita é bastante comum em muitos tipos de solos, principalmente nos bem drenados de regiões temperadas e tropicais (ALLEN; HAJEK, 1989).

Pode ocorrer neste mineral, embora em menor grau do que na goethita, o deslocamento do Fe pelo Al (KER, 1997; SCHWERTMANN; TAYLOR; 1989).

A Tabela 3.9 apresenta os dados do mineral hematita, utilizados nas análises do IV, da DRX e no uso do MR.

Tabela 3.9 – Informações sobre o mineral hematita, utilizadas nas análises de IV, DRX e no uso do MR.

(Continua)

| Mineral | Fórmula | Composição química | | Referências | | | | |
|------------------------|--------------------------------|--------------------------|--|-----------------------------|------------------------|---------------------|--------|--------|
| | Fe ₂ O ₃ | Fe 69,94 %; O 30,06 % | | MINERALOGY DATABASE, 2007i. | | | | |
| Dados Cristalográficos | | | | | | | | |
| | Sistema Cristalino | Grupo Espacial | Parâmetros de rede | | Volume | Número de Moléculas | | |
| Hematita | trigonal | R $\bar{3}$ c (167) | a = b = 5,0380 Å c = 13,7720 Å $\alpha = \beta = 90,00^\circ$ $\gamma = 120,00^\circ$ | | 302,722 Å ³ | Z = 6 | | |
| | Átomo | Nox | Wycoff | x/a | y/b | z/c | B | Ocup. |
| | Fe | 3+ | 12c | 0.00000 | 0.00000 | 0.35530 | 0,0000 | 1,0000 |
| | O | 2- | 18e | 0.30590 | 0.00000 | 0.25000 | 0,0000 | 1,0000 |
| | Referências | | BLAKE et al., 1966; HENRY; LONSDALE, 1965. | | | | | |

Tabela 3.9 – Informações sobre o mineral hematita, utilizadas nas análises de IV, DRX e no uso do MR.
(Conclusão)

| Picos de DRX característicos (Radiação de Cu K α :1,54178 Å) | | | | Referências |
|--|--------|--------|-----|---------------------|
| 2 θ | d (Å) | I (%) | hkl | |
| 33,15 | 2,7028 | 100,00 | 104 | BLAKE et al., 1966. |
| 35,64 | 2,5190 | 73,67 | 110 | |
| 54,05 | 1,6966 | 45,13 | 116 | |

| Bandas de vibração de IV característicos | | | Referências |
|--|-------------|----------------------|---|
| Número de onda (cm ⁻¹) | Observações | | |
| Hematita | 1175 | (ombro definido) | Região larga |
| | 1160 | (ombro definido) | Observado apenas por Omori (1964) |
| | 1150 | (forte, largo) | FARMER, 1974b; GASDSDEN, 1975; SCHWERTMANN; |
| | 560-50 | (muito forte, largo) | TAYLOR, 1989; |
| | 532 | (ombro definido) | RUSSELL, J. D., |
| | 474-67 | (forte, largo) | 1987; RENDON; |
| | 370 | (ombro definido) | SERNA, 1981. |
| | 350 | (inflexão) | |
| | 310 | (forte, largo) | |

3.2.5 GOETHITA

A goethita é considerada o mineral de Fe mais comum, ocorrendo em praticamente todas as regiões climáticas e solos, sendo responsável pela cor amarelo-marrom de muitos depósitos jovens de materiais intemperizáveis (BRADY, 1989; GUALTIERI; VENTURELLI, 1999; SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989).

Outros cátions metálicos podem substituir o Fe nos óxidos – substituição isomórfica – (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989) e, assim como outros óxidos de Fe que contêm Fe³⁺, a goethita apresenta instabilidade em ambientes redutores (ALLEN; HAJEK, 1989).

A Tabela 3.10 apresenta os dados do mineral goethita, utilizados nas análises do IV, da DRX e no uso do MR.

Tabela 3.10 – Informações sobre o mineral goethita, utilizadas nas análises de IV e DRX e no uso do MR.

| Mineral | Fórmula | Composição química | | | Referências | | |
|---|------------|---|---|---------|-----------------------------|---------------------|--------|
| | FeO(OH) | Fe 62,85 %; H 1,13 %; O 36,01 % | | | MINERALOGY DATABASE, 2007j. | | |
| Dados Cristalográficos | | | | | | | |
| Sistema Cristalino | | Grupo Espacial | Parâmetros de rede | | Volume | Número de Moléculas | |
| Ortorrômbico | | P b n m (62) | a = 4,5979 Å b = 9,9510 Å c = 3,0178 Å $\alpha = \beta = \gamma = 90,00^\circ$ | | 138,076 Å ³ | Z = 4 | |
| Átomo | Nox | Wycoff | x/a | y/b | z/c | B | Ocup. |
| Fe | 3+ | 4c | 0,04892 | 0,85366 | 0,25000 | 0,00000 | 1,0000 |
| O | 2- | 4c | 0,70569 | 0,19914 | 0,25000 | 0,00000 | 1,0000 |
| OH | 2- | 4c | 0,19871 | 0,05298 | 0,25000 | 0,00000 | 1,0000 |
| Referências | | HENRY; LONSDALE, 1965; YANG et al., 2006. | | | | | |
| Picos de DRX característicos (Radiação de Cu K α : 1,54178 Å) | | | | | | | |
| | 2 θ | d (Å) | I (%) | hkl | Referências | | |
| Goethita | 21,29 | 4,1739 | 100,00 | 110 | YANG et al., 2006. | | |
| | 36,75 | 2,4455 | 77,55 | 111 | | | |
| | 33,31 | 2,6901 | 46,86 | 130 | | | |
| Bandas de vibração de IV característicos | | | | | | | |
| Número de onda (cm ⁻¹) | | Observações | | | Referências | | |
| 3095-2985 | | (médio, muito largo) | | | Região larga | | |
| 1660 | | | | | | | |
| 1105 | | (médio, largo) | | | | | |
| 1040 | | (largo, ombro definido) | | | | | |
| 912-882 | | (forte) | | | Dubleto duvidoso | | |
| 812-793 | | (forte) | | | Dubleto duvidoso | | |
| 672 | | (médio, ombro definido) | | | Região muito larga | | |
| 599-578 | | (forte, largo) | | | | | |
| 470-450 | | (forte) | | | | | |
| 410 | | (ombro definido) | | | | | |

3.2.6 MAGNETITA

A magnetita é um óxido de ferro primário, sendo o menos freqüente no solo, aparecendo desde quantidades traços a moderadas; ocorrendo como grãos negros na fração mais pesada do solo e pode ser identificada pela atração magnética por um ímã (ALLEN; HAJEK, 1989; INDA JR. et al., 2006; SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989).

A Tabela 3.11 apresenta os dados do mineral magnetita, utilizados nas análises do IV, da DRX e no uso do MR.

Tabela 3.11 – Informações sobre o mineral magnetita, utilizadas nas análises de IV e DRX e no uso do MR.

| Mineral | | Fórmula | Composição química | | Referências | | | |
|------------------------|--------|---|---|--------------|-----------------------------|---|---------|--|
| | | Fe ₃ O ₄ | Fe 72,36 % O 27,64 % | | MINERALOGY DATABASE, 2007I. | | | |
| Dados Cristalográficos | | | | | | | | |
| Sistema Cristalino | | Grupo Espacial | Parâmetros de rede | | Volume | Número de Moléculas | | |
| Cúbico | | F d 3 m (227) | a = b = c = 8,394 Å α = β = γ = 90 ° | | 591,5 Å ³ | Z = 8 | | |
| Átomo | Nox | Wycoff | x/a | y/b | z/c | B | Ocup. | |
| Fe | 2+ | 8a | 0,12500 | 0,12500 | 0,12500 | 0,00000 | 1,00000 | |
| Fe | 3+ | 16d | 0,50000 | 0,50000 | 0,50000 | 0,00000 | 1,00000 | |
| O | 2- | 32e | 0,25490 | 0,25490 | 0,25490 | 0,00000 | 1,00000 | |
| Referências | | | FLEET, 1981; HENRY; LONSDALE, 1965. | | | | | |
| Magnetita | | Picos de DRX característicos (Radiação de Cu Kα: 1,54178 Å) | | | Referências | | | |
| | | 2 θ | d (Å) | I (%) | hkl | BROWN, 1980; MINCRYST, 2007. | | |
| | | 35,443 | 2,53 | 100 | 311 | | | |
| | | 62,553 | 1,483 | 85 | 440 | | | |
| | 56,964 | 1,614 | 85 | 511 | | | | |
| | | Bandas de vibração de IV característicos | | | Referências | | | |
| | | Número de onda (cm ⁻¹) | | Observações | | GADSDEN, 1975; SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989. | | |
| | | 575-0 | | Forte, largo | | | | |
| 410-380 | | Forte, muito largo (preferencialmente para frequências mais baixas) | | | | | | |

3.3 CARBONATO

3.3.1 CALCITA

A calcita é um dos mais importantes representantes do grupo dos carbonatos, ocorrendo em uma ampla variedade de solos, principalmente, em regiões áridas e semi-áridas, mas, também pode ser encontrada em solos jovens, em áreas mais úmidas (ALLEN; HAJEK, 1989; SCHULZE, 1989) e, juntamente com a dolomita, está comumente associada aos argilominerais (MOORE; REYNOLDS JR., 1997).

A Tabela 3.12 apresenta os dados do mineral calcita, utilizados nas análises do IV, da DRX e no uso do MR.

Tabela 3.12 – Informações sobre o mineral calcita, utilizadas para as análises de IV, DRX e o uso do MR.

| Mineral | Fórmula | Composição química | | | Referências | | |
|--|---|--|--|-----------|--------------------------------|---------------------|---------|
| | CaCO ₃ | Ca 40,04 % | C 12,00 % | O 47,96 % | MINERALOGY DATABASE, 2007m. | | |
| Dados Cristalográficos | | | | | | | |
| Sistema Cristalino | | Grupo Espacial | Parâmetros de rede | | Volume | Número de Moléculas | |
| Hexagonal | | $\bar{R} 3 c$ (167) | a = b = 4,9896 Å c = 17,0610 Å $\alpha = \beta = 90,0^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ | | 367,85 Å ³ | Z = 6 | |
| Átomo | Nox | Wycoff | x/a | y/b | z/c | B | Ocup. |
| Ca | 2+ | 6b | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 1,00000 |
| C | | 6a | 0,00000 | 0,00000 | 0,25000 | 0,00000 | 1,00000 |
| O | 2- | 18e | 0,27680 | 0,00000 | 0,25000 | 0,00000 | 1,00000 |
| Referências | | EFFENBERGER et al., 1981; HENRY; LONSDALE, 1965; | | | | | |
| Calcita | Picos de DRX característicos (Radiação de Cu K α : 1,54178 Å) | | | | Referências | | |
| | 2 θ | d (Å) | I (%) | hkl | | | |
| | 29,399 | 3,0355 | 100,00 | 104 | EFFENBERGER et al., 1981. | | |
| | 48,503 | 1,8753 | 29,67 | 116 | | | |
| | 39,407 | 2,2846 | 27,99 | 113 | | | |
| Bandas de vibração de IV característicos | | | | | Referências | | |
| Número de onda (cm ⁻¹) | | Observações | | | | | |
| 2530-00 | | | | | | | |
| 1812-1792 | | fraco | | | | | |
| 1525 ? | | | | | | | |
| 1435-10 | | muito forte | | | GADSDEN, 1975. | | |
| 1087-78 | | muito fraco (se presente no todo) | | | | | |
| 881-73 | | forte | | | | | |
| 8-17 | | ombro – resolvido | | | | | |
| 713-10 | | fraco | | | | | |
| 325 | | muito forte, largo | | | | | |
| 230 | | forte | | | | | |

CAPÍTULO 4 – AS TÉCNICAS UTILIZADAS

Este capítulo apresenta em linhas gerais, informações e princípios das técnicas de IV, FRX, DRX e o uso do MR com o programa DBWS-9807a, empregadas nas análises mineralógicas do solo estudado neste trabalho.

4.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

As energias translacional, rotacional e vibracional compõem a totalidade energética de uma molécula e as transições eletrônicas entre as diferentes camadas ocorrem em regiões diversas no espectro eletromagnético (WHITE; ROTH, 1986).

O IV está relacionado com as transições entre os estados vibracional e rotacional, de pequenas variações de energia, não suficientes para causar transições eletrônicas (SKOOG et al., 2002; WHITE; ROTH, 1986).

As posições atômicas em uma molécula não são fixas, devido aos movimentos vibracional e rotacional, ao redor de suas ligações e, de acordo com os átomos envolvidos, estas deformações absorvem, em frequências características distintas, permitindo a identificação dos grupos funcionais presentes na amostra pela espectroscopia na região do IV, porém, só ocorrerá absorção de IV se houver variações no momento dipolar, assim, as frequências de radiação incidente e de vibração natural da molécula podem coincidir, ocasionando uma variação na amplitude da vibração molecular, observados nas bandas de vibração nos espectros de infravermelho (BENITES et al., 1999; SHERMAN HSU, [19-]; SKOOG et al., 2002; WHITE; ROTH, 1986).

A energia associada à radiação de IV absorvida, se converte nas vibrações moleculares de estiramento, conforme representa a Figura 4.1 (baseado em SKOOG et al., 2002), algumas vezes denominada ν – onde está envolvida uma contínua variação quanto à distância entre dois átomos ao longo do seu eixo de ligação – e de deformação angular, algumas vezes denominada δ – na qual ocorre variação do ângulo entre duas ligações,

apresentando-se em quatro tipos diferentes, de acordo com a Figura 4.2 (baseado em SKOOG et al., 2002): tesoura (scissoring), balanço (rocking), sacudida (wagging) e torção (twisting), sendo todas elas possíveis em uma molécula com mais de dois átomos (SHERMAN HSU, [19-]; SKOOG et al., 2002; WHITE; ROTH, 1986) e estas vibrações individuais são, geralmente, acompanhadas por movimentos rotacionais (SHERMAN HSU, [19-]).

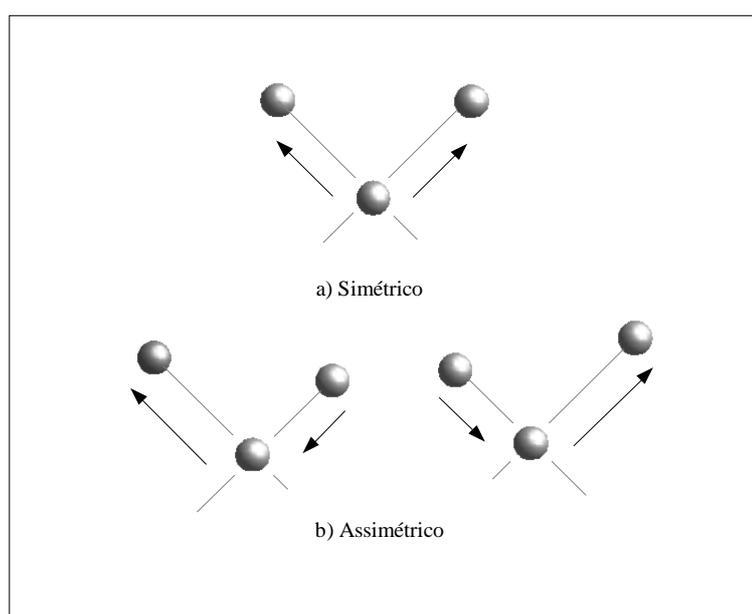


Figura 4.1 – Vibrações de estiramento (a) simétrico, (b) assimétrico (baseado em SKOOG et al., 2002).

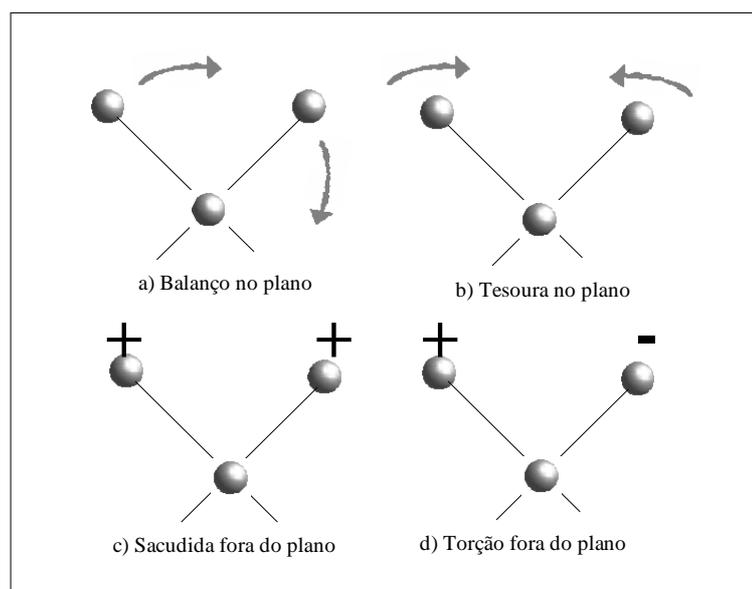


Figura 4.2 – Vibrações de deformação angular (a) Balanço no plano, (b) tesoura no plano, (c) sacudida fora do plano, (d) torção fora do plano. O sinal "+" indica fora do plano e o sinal "-", dentro do plano (baseado em SKOOG et al., 2002).

A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção dependerá, sobretudo, das vibrações internas das moléculas e, portanto, de sua composição; da natureza dos átomos envolvidos nas vibrações, ou seja, das suas massas relativas e de suas cargas elétricas; dos seus arranjos geométricos (a influência ou interação com as vizinhanças) e da energia de ligação entre eles (GOMES, 1986; GADSDEN, 1975; SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000). Para as argilas, a absorção de IV depende da massa atômica e dos: comprimento, estiramento e constantes de forças de ligações interatômicas na estrutura destes minerais (RUSSELL; FRASER, 1994).

A região do espectro eletromagnético, situada entre o visível e as microondas, corresponde ao infravermelho (IV), compreendendo o intervalo de número de onda de aproximadamente 12800 a 10 cm^{-1} ou, de comprimento de onda na faixa de 0,78 a 1000 μm^{-1} e, é normalmente dividida em três regiões espectrais, conforme indicada na Tabela 4.1 (baseada em SKOOG et al., 2002), sendo a mais utilizada para análise instrumental, a do infravermelho médio (WHITE; ROTH, 1986; SKOOG et al., 2002; SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

Tabela 4.1 – Regiões do espectro de infravermelho (baseada em SKOOG et al., 2002).

| Região | Região de número de ondas (cm^{-1}) | Intervalo de comprimento de onda (λ) μm |
|----------|--|--|
| Próximo | 12800 – 4000 | 0,78 – 2,5 |
| Médio | 4000 – 200 | 2,5 – 50 |
| Distante | 200 – 10 | 50 - 1000 |

O espectro vibracional obtido de compostos inorgânicos contém informações consideráveis, mesmo que não sejam instantaneamente reconhecidas e, em se tratando de compostos cristalinos, estes exibem bandas de absorção surgidas dos modos reticulares – vibrações devido a movimentos de translação e rotação de uma molécula ou íon no retículo cristalino – geralmente, ocorrendo em frequências abaixo de 300 cm^{-1} , mas podem surgir em

altas frequências, graças às possíveis combinações com os modos fundamentais (GADSDEN, 1975).

O tamanho das partículas influencia no espectro de absorção, devido à faixa de comprimentos de onda envolvida e os argilominerais, menores que 2 μm , apresentam um tamanho ideal à espectroscopia na região do IV, utilizando o comprimento de onda na região de 2,5 a 50 μm ou número de onda 4000 a 200 cm^{-1} , porém, as amostras com tamanho de partículas maiores de 2 μm , como as frações silte e areia, precisam ser cuidadosamente maceradas para minimizar o espalhamento da radiação incidente e a distorção e alargamento das bandas de absorção (RUSSELL; FRASER, 1994; WHITE; ROTH, 1986).

4.2 DIFRAÇÃO E FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

As técnicas de difração e fluorescência brevemente descritas aqui, utilizam os raios X como fonte de radiação para as análises, porém, a origem e produção dos raios X não serão abordadas.

4.2.1 A DIFRAÇÃO E A LEI DE BRAGG

Qualquer radiação eletromagnética pode sofrer difração quando passa por uma série de obstáculos ordenados de maneira regular, cuja distância entre eles seja aproximadamente igual ao do comprimento de onda da radiação incidente (MOORE; REYNOLDS JR., 1997; RUSSELL, 1981).

Do mesmo modo, para que a difração de raios X possa ocorrer, é necessário que o espaçamento entre as camadas de átomos, sobre o qual ele incide, seja aproximadamente igual ao seu comprimento de onda e que os centros espalhadores estejam espacialmente distribuídos em um arranjo altamente regular (SKOOG et al., 2002).

Sendo assim, em uma amostra cristalina, os cristais se encontram nestas condições, apresentando ordenação tridimensional e dimensões próximas aos dos comprimentos de onda dos raios X, atuando como centros espalhadores da radiação (DANA, 1969a; KLEIN; HURLBUT JR., 1999; MOORE; REYNOLDS JR., 1997; SKOOG et al., 2002).

Quando, sobre um cristal em um ângulo θ , incidem os raios X, alguns são espalhados pela camada de átomos da superfície enquanto os demais passam para as próximas camadas, causando um efeito cumulativo de espalhamentos conhecido por difração (KLEIN; HURLBUT JR., 1999; SKOOG et al., 2002).

Como muitos planos paralelos estão envolvidos na difração de raios X, somente ocorrerá interferência entre as reflexões dos planos sucessivos quando a diferença entre o comprimento do caminho entre os raios e os planos, ou seja, a diferença de percurso entre os raios incidentes e refletidos, for um número inteiro de comprimento de onda, (λ), havendo assim, uma interferência construtiva e conseqüentemente, a difração, conforme representada na Figura 4.3 (baseado em SKOOG et al., 2002), sendo o padrão observado, o resultado destas interferências dispersadas pelos átomos do cristal (BORGES, 1980; SANDS, 1971).

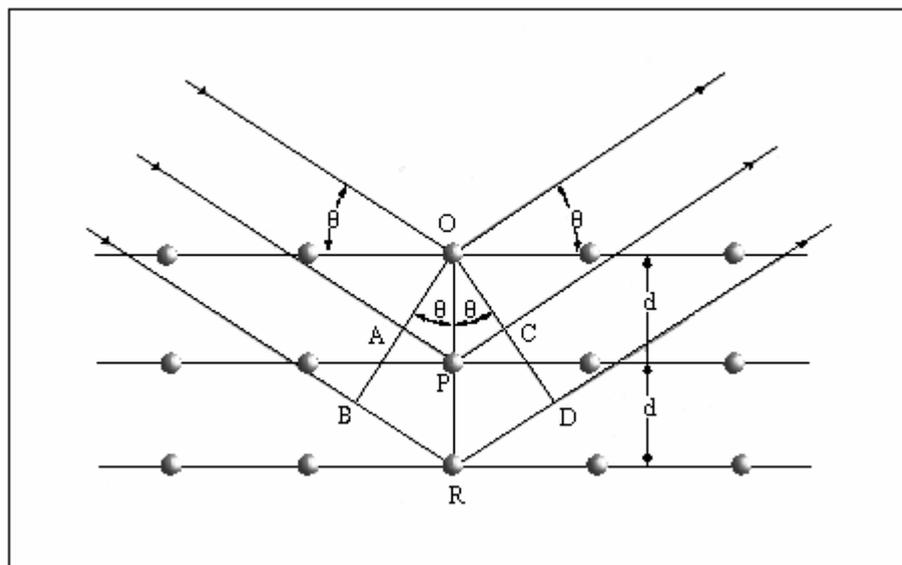


Figura 4.3 – Representação da difração de raios X por um cristal (baseado em SKOOG et al., 2002).

Assim, a condição para que ocorra a difração é dada pela lei de Bragg, representada na equação 4.1:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.1)$$

Para descrever a eficiência do espalhamento de um determinado átomo em uma dada direção, é utilizado o fator de espalhamento atômico (f), que é definido como a razão das amplitudes das ondas espalhadas, como apresentado abaixo (CULLITY, 1978):

$$f = \frac{\text{amplitude da onda espalhada por um átomo}}{\text{amplitude da onda espalhada por um elétron}}$$

Normalmente, em estruturas cristalinas há mais de um tipo de átomo envolvido, resultando no espalhamento de ondas em cada átomo da cela unitária. O fator de estrutura (F) representa a onda espalhada por todos os N átomos na cela unitária, sendo obtido pela soma de todas as ondas espalhadas pelos átomos individuais, expressando a amplitude e a fase da onda resultante, sendo que por meio da equação 4.2, pode-se calcular as intensidades de qualquer reflexão hkl de posições atômicas conhecidas (CULLITY, 1978).

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (4.2)$$

A intensidade dos raios X difratados por todos os átomos da cela unitária, de acordo com a lei de Bragg, é proporcional ao fator de estrutura $|F|^2$ e também pode ser definido como a razão das amplitudes, conforme apresentado abaixo (CULLITY, 1978):

$$|F| = \frac{\text{amplitude da onda espalhada por todos os átomos de uma cela unitária}}{\text{amplitude da onda espalhada por um elétron}}$$

4.2.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

A análise por FRX pode ser feita por meio de dois tipos de espectrômetros: o de comprimento de onda dispersivo e o de energia dispersiva (CULLITY, 1978).

No primeiro, ocorre difração da radiação emitida pela amostra por meio dos planos reticulares de acordo com a lei de Bragg, sendo a intensidade desta radiação medida com um contador apropriado (CULLITY, 1978), muitas vezes chamado simplesmente de dispersivo devido à radiação dos vários comprimentos de onda ser fisicamente dispersada em diferentes direções no espaço (CULLITY, 1978).

No espectrômetro de energia dispersiva, os vários comprimentos de onda das radiações emitidas pela amostra são separadas por contadores de Si(Li) e um analisador multicanal (MCA), que produz pulsos proporcionais em altura para as energias no feixe incidente, classificando estas várias alturas de pulsos (CULLITY, 1978). Por não envolver separação física no espaço dos vários comprimentos de onda (energias) – a difração – o espectrômetro é freqüentemente chamado de não dispersivo (CULLITY, 1978).

A preparação de amostras de solo é bastante simples, sendo possível conservá-las para análises posteriores, justamente por ser, freqüentemente, uma técnica não destrutível (JONES, 1982).

4.2.3 O MÉTODO DO PÓ E OS PADRÕES DE DIFRAÇÃO

O método do pó recebe este nome devido as amostras analisadas estarem na forma de um pó microcristalino, onde os cristalitos mono ou multifásicos estão em uma orientação aleatória em relação ao feixe de raios X (JENKINS, 1999; WHITTIG; ALLARDICE, 1986).

A técnica de DRX do pó compreende a caracterização de materiais utilizando os dados relacionados ao arranjo atômico no retículo cristalino contendo planos de alta densidade eletrônica, com os quais os raios X podem interagir promovendo as difrações, desse modo, quando todas as espécies cristalinas estão compondo uma mistura de pó, cada uma delas registra um máximo de difração independentemente (JENKINS, 1999; WHITTIG; ALLARDICE, 1986).

No difratômetro de pó, que utiliza a geometria conhecida por Bragg-Brentano, a amostra a ser analisada é finamente macerada e espalhada uniformemente sobre a superfície de uma lâmina de vidro (ou porta-amostra); levada ao instrumento, onde é rotacionada, em um ângulo θ , na direção de um feixe de raios X, enquanto o detector de raios X rotaciona sobre a mesma, em um ângulo 2θ , capturando os sinais difratados, sendo as alturas dos picos registrados, diretamente proporcionais às intensidades dos efeitos de difração (KLEIN; HURLBUT JR., 1999). Pela lei de Bragg, os valores de 2θ são convertidos aos espaçamentos, d , gerando uma lista destes espaçamentos e intensidades, chamadas de listas d/I (JENKINS, 1999).

O padrão de difração, no formato de um gráfico de ângulos de difração (ou espaçamentos interplanares) versus a intensidade da linha difratada é feito de uma série de difratogramas superpostos, único para cada fase da amostra (JENKINS, 1999).

Como qualquer material formado por um arranjo atômico ordenado, fornece um padrão de difração específico, estes agem como “impressões digitais”, auxiliando na identificação das diversas fases componentes da amostra (JENKINS, 1999).

O reconhecimento destas fases pode ser feito utilizando um arquivo de modelos padrões de fases simples conhecido como arquivo de difração de pó (Powder Diffraction File – PDF) – marca registrada pela JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards – International Centre for Diffraction Data – ICDD) – pela comparação de um dos dois

parâmetros básicos usados na identificação: os valores de d , calculados a partir dos valores de 2θ ou, as intensidades, referentes a cada linha, da amostra desconhecida com os da amostra padrão (JENKINS, 1999; WHITTIG; ALLARDICE, 1986). Porém, neste trabalho, para a identificação de cada mineral foram utilizados os três picos mais intensos de DRX, conforme a literatura indicada no Capítulo 3.

4.3 MÉTODO DE RIETVELD (MR)

A difração de pó é utilizada como técnica analítica desde o descobrimento da difração de raios X, mas, em conjunto com o MR, inicialmente desenvolvido para o refinamento de estruturas cristalinas utilizando dados de difração de nêutrons (RIETVELD, 1967; RIETVELD, 1969), e o advento de computadores mais poderosos, tornou-se uma técnica potencialmente útil nas análises quantitativas de fases componentes de uma grande variedade de materiais, aplicado inclusive no controle de qualidade industrial (BISH; POST, 1993; ESTEVE et al., 2000; FERRAZ; BASSO, 1996).

Em relação a outras técnicas convencionais de análises quantitativas em que se decompõem os picos individuais de Bragg, o MR apresenta muitas vantagens (BISH; POST, 1993), como por exemplo, não há a necessidade de um padrão de calibração, interno ou externo; são minimizados os efeitos de orientação preferencial (BONETTO et al., 2003) e pode ser aplicado para quantificar uma fase simples ou várias fases, componentes de uma amostra, simultaneamente, utilizando para isso, pouco equipamento e pessoal, realizando medidas e cálculos automaticamente, sendo uma técnica poderosa, pela sua simplicidade e rapidez (BISH; POST, 1993; KONIG; ANGÉLICA, 2002; ZEVIN; KIMMEL; 1995).

Porém, no MR é necessário um modelo razoavelmente bom da estrutura ou, estruturas cristalinas contidas no padrão de difração da amostra analisada para iniciar o refinamento e assim, poder originar um padrão calculado (ou sintético), para o ajuste das

medidas do padrão de difração observado (BISH; POST, 1993; BONETTO et al., 2003; HUTTON; MANDILE, 1996; YOUNG, 1995a).

A diferença entre os dois padrões é minimizada por meio de um processo iterativo de refinamento dos mínimos-quadrados, onde ajustes são feitos entre as intensidades calculadas e observadas em um mesmo intervalo angular do difratograma de pó (RIETVELD, 1967), até os padrões de difração calculados e observados se ajustarem ao máximo e, a partir deste ajuste, é possível obter informações detalhadas da estrutura cristalina do material (YOUNG, 1995a), sendo as quantidades das fases presentes nas amostras, verificadas nos valores finais do fator de escala para cada uma delas (HILLIER, 2000; BISH; HOWARD, 1988; HILL; HOWARD, 1987).

O MR tem como principal objetivo refinar a estrutura cristalina e não somente perfis de difração, e nesse método são refinados simultaneamente, parâmetros dos modelos da estrutura cristalina e efeitos instrumentais no padrão de difração (YOUNG, 1995a) sendo, as atualizações dos refinamentos parcialmente sobrepostas nas reflexões individuais de Bragg, algo que não está presente em outros métodos populares de refinamentos de dados de difração de pó (YOUNG, 1995a).

Muitas reflexões de Bragg contribuem para a intensidade observada, y_i , sobre pontos escolhidos arbitrariamente, i , do padrão de difração observado da amostra e a intensidade calculada, $y_{i,calc}$, é determinada pela soma das contribuições das reflexões de Bragg vizinhas mais a radiação de fundo. A função que representa a intensidade calculada na i -ésima posição é expressa pela equação 4.3 dada a seguir (YOUNG, 1995a):

$$y_{i,calc} = S_R \left\{ S_p A b \sum_k \left(|F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) A_s L_k P_k \right) + y_{bi} \right\} \quad (4.3)$$

onde:

S_R é a função para rugosidade superficial;

S_p é o fator de escala;

Ab é o fator de absorção;

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

L_k contém os fatores Lorentz-polarização e multiplicidade;

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;

As 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;

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

A orientação preferencial pode ocorrer quando os cristalitos de uma amostra orientam-se em formas variadas do que as esperadas distribuições aleatórias no método do pó, causando distorções das intensidades das reflexões (YOUNG, 1995a). Estas distorções podem ser modeladas matematicamente com as funções de orientação preferencial, P_K , sendo que os dois modelos de funções utilizados são o de Rietveld-Toraya e o de March-Dollase, representados respectivamente pelas equações 4.4 e 4.5, onde G_1 e G_2 são parâmetros refináveis e α_K é o ângulo entre o vetor de espalhamento da reflexão K e a direção da orientação preferencial (YOUNG, 1995a; YOUNG et al., 2000):

$$P_K = [G_2 + (1 - G_2) \exp(-G_1 \alpha_K^2)] \quad (4.4)$$

$$P_K = (G_1^2 \cos^2 \alpha + \left(\frac{1}{G_1}\right) \sin^2 \alpha)^{-3/2} \quad (4.5)$$

A intensidade da radiação de fundo, descrita pela equação 4.6, para o i -ésimo passo, y_{bi} , deve ser refinada, onde pode ser utilizado para o refinamento, o polinômio de 5ª ordem (YOUNG, 1995a; YOUNG et al., 2000):

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \left[\left(\frac{2\theta}{BKPOS} \right) - 1 \right]^m \quad (4.6)$$

A assimetria dos picos de difração pode resultar de aberrações instrumentais ou características das amostras, porém, o seu ajuste pode ser feito por meio do modelo de função de assimetria usual de Rietveld, apresentado na equação 4.7 (YOUNG et al., 2000):

$$A_s = 1 - P \frac{[\text{sinal}(2\theta - 2\theta_k)]((2\theta - 2\theta_k)^2)}{\tan \theta_k} \quad (4.7)$$

A função pseudo-Voigt (equação 4.8), uma das funções do perfil utilizadas, é a soma das funções do perfil Lorentziana e Gaussiana onde o parâmetro η pode ser refinado como uma função linear de 2θ , tendo como parâmetros refináveis os NA e NB (YOUNG et al., 2000; ZEVIN; KIMMEL, 1995):

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G, \quad \eta = NA + NB * 2\theta \quad (4.8)$$

As equações 4.9 e 4.10 descrevem as funções do perfil Lorentziana e Gaussiana, respectivamente (YOUNG et al., 2000):

$$G = \frac{\sqrt{C_0}}{H_k \sqrt{\pi}} \exp \left[- \frac{C_0 (2\theta - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right] \quad (4.9)$$

$$L = \frac{\sqrt{C_1}}{\pi \cdot H_k} \sqrt{1 + \frac{C_1(2\theta - 2\theta_k)^2}{H_k^2}} \quad (4.10)$$

Para iniciar um refinamento pelo MR, são considerados: a simetria do grupo espacial; as posições atômicas; os sítios ocupacionais; os parâmetros de cela; os parâmetros térmicos; os parâmetros para a radiação de fundo; a geometria instrumental – características ópticas, aberrações da amostra (por exemplo, o deslocamento da amostra e a transparência); o componente amorfo; os agentes de alargamento do perfil de reflexão da amostra como o tamanho do cristalito e a microdeformação (BISH; POST, 1993; YOUNG, 1995a).

Para acompanhar o processo do refinamento e, portanto, o ajuste do perfil, são estabelecidos alguns critérios numéricos indicadores de qualidade do refinamento – índices de discordância – dados a seguir:

R do fator de estrutura dado pela equação 4.11:

$$R_F = \frac{\sum |\sqrt{I_{K^{obs}}}} - \sqrt{I_{K^{calc}}}|}{\sum \sqrt{I_{K^{obs}}}} \cdot 100 \quad (4.11)$$

R de Bragg dado pela equação 4.12:

$$R_B = \frac{\sum |I_{K^{obs}} - I_{K^{calc}}|}{\sum I_{K^{obs}}} \cdot 100 \quad (4.12)$$

R de perfil dado pela equação 4.13:

$$R_p = \frac{\sum |y_{iobs} - y_{icalc}|}{\sum y_{iobs}} \cdot 100 \quad (4.13)$$

R de perfil ponderado dado pela equação 4.14:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_{iobs} - y_{icalc})^2}{\sum w_i (y_{iobs})^2} \right]^{1/2} \cdot 100 \quad (4.14)$$

R esperado dado pela equação 4.15:

$$R_{esp} = \left[\frac{(N - P + C)}{\sum w_i (y_{iobs})^2} \right]^{1/2} \cdot 100 \quad (4.15)$$

Qualidade do refinamento ou “goodness of fit” dado pela equação 4.16:

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{esp}} \quad (4.16)$$

Nesses índices 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;

w_i é definido conforme indicado na equação 4.17:

$$w_i = \frac{1}{y_{iobs}} \quad (4.17)$$

No caso de existir mais de uma fase a equação 4.3 torna-se a equação 4.18 que fornece a intensidade calculada considerando as várias fases, indicadas na fórmula por P .

$$y_{i\text{calc}} = S_R \left\{ \sum_p S_p Ab \left[\sum_k \left(|F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) A_s L_k P_k \right) \right] + y_{bi} \right\} \quad (4.18)$$

Por meio da expressão dada pela equação 4.19 podem-se efetuar análises quantitativas pelo MR (BISH; HOWARD, 1988; HILL; HOWARD, 1987).

$$W_p = \frac{s_p (ZMV)_p}{\sum_i [s_i (ZMV)_i]} \quad (4.19)$$

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.

Para que o refinamento seja considerado bom, os valores de R_{wp} e R_{esp} precisam ser similares (BONETTO et al., 2003) e se os valores forem os mesmos o refinamento será considerado perfeito (BISH; POST, 1993).

4.3.1 REFINAMENTO RIETVELD PELO DBWS

Dentre os vários programas populares utilizados para o refinamento de Rietveld como o GSAS, o RIETAN, entre outros disponíveis na IUCr Commission on Powder Diffraction (YOUNG, 1995a; YOUNG et al., 2000), neste trabalho, utilizou-se o DBWS-9807a, versão desenvolvida por R. A Young, Allen C. Larson e C. O Paiva-Santos (YOUNG et al., 2000) e a interface gráfica MAN4 2.1, elaborada por Vegner H. S. Utuni, Márcio S. Góes, Carlos O. Paiva-Santos, Selma G. Antônio e André V. C. de Andrade, que roda o DBWS ou qualquer outro programa necessário às análises, sendo de livre acesso (YOUNG et al., 2000).

O propósito deste programa é utilizar o MR para análises de nêutrons ou de raios X de padrões de difração de pó, utilizando vários computadores ou um computador pessoal, com a capacidade de manipular até quinze fases simultaneamente (YOUNG et al., 2000).

O arquivo de entrada de dados, o input control file (icf), para ser compatível com outros programas, que utilizam o formato requisitado pelo ICDD para o PDF, apresenta extensão .icf; .in ou .inp, tendo controle variável dos parâmetros estruturais e outros parâmetros que podem ser refináveis (YOUNG et al., 2000).

Por meio de um arquivo alfa-numérico contendo uma listagem das reflexões de Bragg, geometricamente possíveis, e os índices de Miller: h, k, l, para cada fase envolvida no refinamento e uma listagem das intensidades calculadas e observadas em cada passo, o PLOTINFO, gerado pelo DBWS, é possível criar um gráfico dos padrões observado e calculado, mostrando a diferença entre os dois e indicando as posições das possíveis reflexões de Bragg para cada fase, por meio do DMPLLOT, um programa (Shareware) oferecido como item na versão do DBWS para PCs (YOUNG et al., 2000).

O arquivo de saída, output, (de extensão .out), gerado ao final da última rodada do programa, mostra, entre outras informações, os Rs e S do final de cada ciclo do refinamento (YOUNG et al., 2000).

Outras informações mais detalhadas a respeito do DBWS-9807a, bem como a maneira de utilizá-lo, podem ser obtidas por meio do seu guia do usuário – User's guide – (YOUNG et al., 2000).

CAPÍTULO 5 – AS AMOSTRAS E SUA PREPARAÇÃO

Neste capítulo, são descritos o local e os manejos empregados no solo estudado, além dos procedimentos adotados para a abertura das amostras de solo, o fracionamento físico e as notações de identificação adotadas.

5.1 LOCALIZAÇÃO E DESCRIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE MANEJO

Ponta Grossa está situada na região do Segundo Planalto Paranaense, latitude 25° 13' S e longitude 50° 01' W, apresentando estações climáticas bem definidas termicamente como média do mês mais quente (fevereiro) 21,2 °C e do mais frio (julho) 13,3 °C (MAACK, 1981); atualmente com altos índices pluviométricos, onde a precipitação total anual situa-se entre 1300 a 1800 mm, com boa distribuição de chuvas ao longo de todo o ano (MEDEIROS; MELO, 2001; MERTEN, [1995?]).

Segundo MEDEIROS e MELO (2001), a ocorrência dos tipos de solos, no espaço urbano de Ponta Grossa, segue normalmente a seguinte relação de topografia: os latossolos (nos topos); os cambissolos (nas vertentes); os solos hidromórficos (nas planícies). Ainda, de acordo com MEDEIROS e MELO (2001), no espaço urbano da cidade, as unidades litológicas tendem a desenvolver solos como: os litólicos, com freqüente exposição da rocha (sobre a Formação Furnas); os latossolos e os cambissolos (na Formação Ponta Grossa), no topo e nas encostas, respectivamente; solos com textura areno-argilosos (sobre o Grupo Itararé).

O solo analisado neste trabalho é um Latossolo Vermelho Distrófico proveniente da Estação Experimental do Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR) – Pólo Regional de Pesquisa de Ponta Grossa num projeto em colaboração com Dr. Jadir Aparecido Rosa, pesquisador do referido instituto.

A área deste solo foi dividida em três parcelas experimentais – duas com dimensão de 100 X 50 m, com área de 5000 m², e a terceira de 100 X 100 m, com área de 10000 m²,

com declividades de 6,9 %; 7,1 %; 8,1 %, respectivamente (MERTEN, [1995?]). Em cada parcela foi aplicado um sistema de manejo diferente: sistema 1 – **plantio convencional (PC)** com o uso de aração e gradagem (utilizou-se arado de disco hidráulico reversível, marca LAVRALE, e em seguida, duas gradagens leves hidráulica de 24 discos); sistema 2 – **preparo mínimo (PM)** (utilizou-se grade aradora ROME, seguida de duas gradagens leves idênticas a 1); sistema 3 – aração nos anos agrícolas de 1 – 8 (1981 a 1989 – Tabela 5.1) e **plantio direto (PD)** nos outros anos. A partir de 1990, alterações foram feitas nas sucessões culturais para uniformizar os tratamentos e quanto ao preparo do solo, na macroparcela 1, o arado de disco foi substituído por arado de aiveca e, de um passou para três o número de passagem da grade pesada (MERTEN, [1995?]).

O solo foi inicialmente analisado, em 1981, antes de se iniciar qualquer tipo de tratamento, em sua composição granulométrica e densidade (aparente e real), em diferentes horizontes e nas profundidades: 0,00 a 0,14 m; 0,14 a 0,32 m; 0,32 a 0,60 m; 0,60 a 1,20 m; 1,20 a 1,60 m.

Desde o início do experimento, em 1981, até o ano de 2005, foram feitas rotações de cultura e estas, analisadas nos diferentes sistemas de manejo. As diferentes culturas, nos diversos anos de cultivo nos três tipos de tratamento utilizados na pesquisa aparecem na Tabela 5.1. Tanto as informações indicadas na Tabela 5.1 quanto as apresentadas neste item, foram estabelecidas a partir dos Relatórios do Experimento (MERTEN, [1995?]), que avaliou a erosão do solo nestes sistemas de manejo e rotação de culturas, e de anotações, todas essas fornecidas pelo Pesquisador Dr. Jadir Aparecido Rosa e que não foram publicadas de outra forma.

Tabela 5.1 – Resumo das culturas nos três sistemas de manejo desde o início do experimento em 1981 até 2005, baseado no relatório técnico do IAPAR – Ponta Grossa (MERTEN, [1995?]).

| | | Sistema | Sistema | Sistema | | | Sistema | Sistema | Sistema |
|------------|-----------|---------|---------|-----------------|------------|-----------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | | | 1 | 2 | 3 |
| Ano agríc. | Ano civil | Cultura | Cultura | Cultura | Ano agríc. | Ano civil | Cultura | Cultura | Cultura |
| 1 | 1981/82 | Soja | Soja | Milho | 13 | 1994 | Tremoço azul | Tremoço azul | Tremoço azul |
| 2 | 1982 | Trigo | Trigo | Aveia branca | 13 | 1994/95 | Milho | Milho | Milho |
| 2 | 1982/83 | Soja | Soja | Soja | 14 | 1995 | Aveia preta | Aveia preta | Aveia preta |
| 3 | 1983 | Trigo | Trigo | Trigo | 14 | 1995/96 | Soja | Soja | Soja |
| 3 | 1983/84 | Soja | Soja | Soja | 15 | 1996 | Trigo | Trigo | Trigo |
| 4 | 1984 | Trigo | Trigo | Tremoço | 15 | 1996/97 | Soja | Soja | Soja |
| 4 | 1984/85 | Soja | Soja | Milho | 16 | 1997 | Aveia preta + ervilhaca comum | Aveia preta + ervilhaca comum | Aveia preta + ervilhaca comum |
| 5 | 1985 | Trigo | Trigo | Aveia | 16 | 1997/98 | Milho | Milho | Milho |
| 5 | 1985/86 | Soja | Soja | Soja | 17 | 1998 | Aveia preta S/ | Aveia preta S/ | Aveia preta S/ |
| 6 | 1987 | Trigo | Trigo | Tremoço amarelo | 17 | 1998/99 | inform. | inform. | inform. |
| 6 | 1987/88 | Soja | Soja | Milho | 18 | 1999 | Trigo | Trigo | Trigo |
| 7 | 1988 | Trigo | Trigo | Aveia preta | 18 | 1999/00 | Milho | Milho | Milho |
| 7 | 1988/89 | Soja | Soja | Soja | 19 | 2000 | Aveia preta + ervilhaca comum | Aveia preta + ervilhaca comum | Aveia preta + ervilhaca comum |
| 8 | 1989 | Trigo | Soja | Trigo | 19 | 2000/01 | Milho | Milho | Milho |
| 5 | 1985 | Trigo | Trigo | Aveia | 16 | 1997/98 | Milho | Milho | Milho |
| 5 | 1985/86 | Soja | Soja | Soja | 17 | 1998 | Aveia preta S/ | Aveia preta S/ | Aveia preta S/ |
| 6 | 1987 | Trigo | Trigo | Tremoço amarelo | 17 | 1998/99 | inform. | inform. | inform. |
| 6 | 1987/88 | Soja | Soja | Milho | 18 | 1999 | Trigo | Trigo | Trigo |
| 7 | 1988 | Trigo | Trigo | Aveia preta | 18 | 1999/2000 | Milho | Milho | Milho |
| 7 | 1988/89 | Soja | Soja | Soja | 19 | 2000 | Aveia preta + ervilhaca comum | Aveia preta + ervilhaca comum | Aveia preta + ervilhaca comum |
| 8 | 1989 | Trigo | Soja | Trigo | 19 | 2000/01 | Milho | Milho | Milho |
| 5 | 1985 | Trigo | Trigo | Aveia | 16 | 1997/98 | Milho | Milho | Milho |
| 5 | 1985/86 | Soja | Soja | Soja | 17 | 1998 | Aveia preta | Aveia preta | Aveia preta |

5.2 ABERTURA DAS AMOSTRAS E O FRACIONAMENTO FÍSICO

Todo o procedimento descrito a seguir desde a abertura das amostras até a obtenção da fração argila foi realizado nas dependências do Laboratório de Física Aplicada a Solos e Ciências Ambientais – FASCA – Depto. de Física – UEPG.

Foram obtidas amostras do solo, retiradas da Estação Experimental IAPAR em 23/03/05, nas seguintes profundidades: 0,00 a 0,20 m; 0,20 a 0,40 m e 0,40 a 0,60 m; nos manejos: PC, PM e PD; totalizando nove amostras de solo sem fracionamento físico. No entanto, para garantir representatividade do solo em estudo, foram retiradas porções desse de quatro pontos diferentes das parcelas dos três manejos, e as respectivas porções homogeneizadas e acondicionadas em duplicatas.

Também, foram analisadas nove amostras correspondentes à fração argila, resultantes do fracionamento físico do referido solo nos três manejos e profundidades já citadas anteriormente, contabilizando-se ao todo, 18 amostras analisadas.

As notações utilizadas para identificar as diferentes amostras são: PC 0-20; PC 20-40; PC 40-60; PM 0-20; PM 20-40; PM 40-60; PD 0-20; PD 20-40; PD 40-60; antecedidas pela letra “s”, quando referentes às amostras de solo sem fracionamento físico e pela letra “a”, quando relacionadas às amostras das frações argila.

O fracionamento físico das amostras de solo foi realizado utilizando-se como materiais básicos: peneiras de malha de 1 mm/μm ou 16 mesh – peneiramento para retirada de impurezas como folhas e gravetos; peneiras de malha 53 mm/μm ou 270 mesh – para separação da fração areia grossa das demais frações do solo; rolo de metal – para moagem dos torrões do solo; bandejas de polietileno – para acondicionamento das amostras de solo; estufa – temperatura utilizada variando de 100 °C a 110 °C; balança eletrônica (ELETRONIC BALANCE MARK BEL ENGINEERING); lavadora ultra-sônica (LAVADORA ULTRA-SÔNICA COMPUTADORIZADA USC 750 – ULTRA SONIC CLEANER); tubos de PVC –

para o fracionamento físico por tamanho de partículas baseado na Lei de Stokes (equação 5.1); potes de polietileno, de aproximadamente 670 mL de capacidade – para armazenamento da suspensão argila em água para posterior sifonação; dessecadores; placas de petri; erlenmeyers; copos de béquer; pissetas; bastão de vidro; filmes plásticos; espátulas; papel toalha; bomba de vácuo; solução de NaOH 1 mol/L – para desagregação das partículas do solo; solução de CaCl₂ 1 mol/L – para a agregação das partículas de argila, auxiliando a sua sedimentação; água destilada.

Fez-se a moagem manual dos torrões das amostras do solo utilizando-se um rolo de metal e depois de maceradas, essas foram tamisadas em uma peneira de malha de 1 mm/ μ m, correspondente a 16 mesh, para a retirada de impurezas maiores, como galhos, folhas e fração cascalho. Reservaram-se as amostras já peneiradas em bandejas etiquetadas, identificando-se os respectivos manejos e profundidades, para o processo de secagem natural e a temperatura ambiente.

Em placas de petri, mediu-se aproximadamente 22 g de cada amostra de solo – para garantir que depois da evaporação da água restassem os 20 g necessários à próxima etapa – procedimento que foi feito em duplicata. Todas as placas foram levadas à estufa numa temperatura oscilando entre 100 a 110 °C, permanecendo por aproximadamente 48 horas para garantir o mínimo de umidade, sendo depois de retiradas da estufa, colocadas em dessecadores, permanecendo por 2 dias, para evitar seu umedecimento.

As amostras retiradas dos dessecadores foram submetidas ao seguinte procedimento para desagregação das partículas: mediram-se aproximadamente 20,00 g de cada amostra em balança eletrônica diretamente em erlenmeyers ou em copos de béquer de 250 mL; mediu-se 200 mL de água destilada e colocou-se no recipiente onde foram depositadas os 20,00 g de amostra; mediu-se 10 mL de NaOH – 1mol/L e adicionou-se nesse recipiente. As suspensões

foram agitadas manualmente e cobertas com um filme plástico. Estas suspensões permaneceram em repouso por aproximadamente 24 horas.

Na seqüência, as amostras em suspensão, ainda fechadas com filme plástico, foram levadas a uma lavadora ultra-sônica, para desagregar as partículas. Cada amostra ficou aproximadamente 20 minutos na lavadora ultra-sônica e após o término desse tempo, cada uma delas seguiu para uma peneira de 53 μm (270 mesh), onde se derramou a suspensão sobre a mesma e com a ajuda de pisseta com água destilada, lavou-se a peneira várias vezes com a intenção de separar a fração areia grossa das demais frações, fazendo o seu arraste da peneira para uma placa de petri com água destilada para posterior secagem.

As suspensões com as demais frações foram colocadas em tubos de PVC, numa mesa adaptada, conforme a Figura 5.1, baseada em uma construída na Embrapa Instrumentação Agropecuária – São Carlos – SP.



Figura 5.1 – Mesa adaptada com tubos de PVC utilizados no fracionamento físico das amostras de solo.

Estes tubos de PVC, utilizados no fracionamento físico das amostras de solos, receberam uma marca de referência de 1L (Figura 5.2). Sendo de aproximadamente 5 cm a altura correspondente à marca de referência até o orifício da mangueira de escoamento e o volume de amostra coletada em cada etapa de aproximadamente 200 mL. Cada tubo teve este volume de 1L completado com os excedentes das lavagens ou com água destilada.

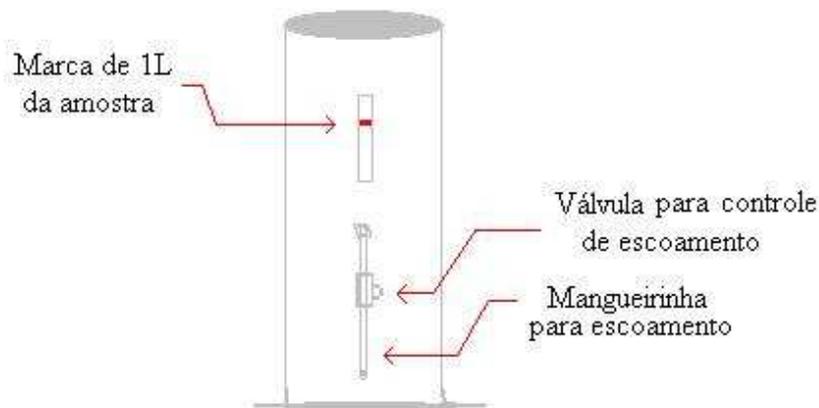


Figura 5.2 – Representação de um tubo de PVC utilizado no fracionamento físico.

O restante do processo de fracionamento físico baseia-se no processo de sedimentação de partículas, e segundo a Lei de Stokes quando uma partícula cai no vácuo, abaixo de um campo uniforme de forças – normalmente o gravitacional – ela não oferece resistência, aumentando a velocidade da queda independente da sua densidade e de seu tamanho, porém, quando imersa em um meio fluido qualquer, se submete a uma força resistiva de grandeza dependente do estado fluidodinâmico e dos aspectos morfológicos da partícula, mas, alcançando o equilíbrio entre a força gravitacional e a da resistência do fluido, a partícula cai a uma taxa constante, por ter alcançado uma velocidade final de sedimentação (LIMA; LUZ, 2001).

Se considerado o caso aproximado onde uma esfera cai livremente, influenciada pela gravidade, por um meio viscoso e atinge uma velocidade constante, tem-se a equação 5.1 para

a Lei de Stokes (GOMES, 1986). Embora as partículas de argila não obedeçam perfeitamente esta lei, porque não são esféricas, possuem cargas elétricas e a queda não é perfeitamente livre (GOMES, 1986), pode-se utilizá-la, mesmo assim com uma boa forma de estimativa do tempo necessário para a queda das partículas conhecendo-se o diâmetro médio das mesmas, a altura da queda, a viscosidade do fluido e a força (gravidade) a que estão sujeitas (TANNER; JACKSON, 1947).

$$t = \frac{18h\eta}{gD^2(d_p - d_l)} \quad (5.1)$$

onde:

h = altura do cilindro = 5 cm;

t = tempo;

g = gravidade = 980 cm/s²;

D = diâmetro da partícula $\leq 2,0 \mu\text{m} = 2.10^{-6} \text{ m} = 2.10^{-4} \text{ cm}$ (fração argila);

d_p = densidade de partículas = 2,53 g/cm³, determinada pelo Método do Picnômetro;

d_l = densidade da água = 1 g/cm³;

η = coeficiente de viscosidade (poise) da água = valor tabelado.

E para a estimativa do tempo necessário neste trabalho, tomou-se a temperatura para posteriormente verificar quanto tempo deveriam as amostras permanecer em descanso para depois serem coletadas, como mostra a Tabela 5.2 (baseado em TANNER; JACKSON, 1947), que informa os valores da temperatura e respectiva viscosidade da água, com o tempo de sedimentação das partículas da fração argila.

Tabela 5.2 – Valores de T e respectiva viscosidade da água, com o tempo de decantação para partículas $\leq 2,0 \mu\text{m}$ (fração argila) (baseado em TANNER; JACKSON, 1947).

| T (°C) | Viscosidade (poise) η | t (calculado segundo Lei de Stokes) |
|-----------|-------------------------------|--|
| 14 | 0,01158 | 4h50min |
| 16 | 0,01111 | 4h38min |
| 17 | 0,01082 | 4h31min |
| 18 | 0,01056 | 4h24min |
| 19 | 0,01030 | 4h18min |
| 20 | 0,01005 | 4h12min |
| 21 | 0,00981 | 4h06min |
| 22 | 0,00958 | 4h00min |
| 23 | 0,00936 | 3h54min |
| 24 | 0,00914 | 3h49min |
| 25 | 0,00894 | 3h44min |
| 26 | 0,00874 | 3h39min |
| 27 | 0,00855 | 3h34min |
| 28 | 0,00836 | 3h29min |
| 29 | 0,00818 | 3h25min |
| 30 | 0,00801 | 3h21min |
| 31 | 0,00784 | 3h17min |
| 32 | 0,00768 | 3h12min |
| 33 | 0,00752 | 3h08min |
| 34 | 0,00737 | 3h05min |
| 35 | 0,00723 | 3h01min |

Agitou-se cada amostra por 1 minuto e após o término das agitações as amostras permaneceram em repouso por um tempo determinado de acordo com a temperatura medida inicialmente e com a Lei de Stokes (Tabela 6.2).

As amostras foram reservadas em potes de polietileno com capacidade de aproximadamente 670 mL, sendo necessário para se aproximar desse volume, realizar 3 coletas de aproximadamente 200 mL cada – volume correspondente aos 5 cm da altura da marca de 1L do tubo de PVC até o local de escoamento da amostra.

Esta etapa foi finalizada contabilizando ao todo, 53 potes coletados, correspondendo a aproximadamente 10,60 L de cada amostra, que seguiram para as etapas de decantação e sifonação, separando a fração argila da água.

Para acelerar a decantação e a obtenção da fração argila foi necessário provocar a floculação das partículas como a adição de 7 mL da solução de CaCl_2 1 mol/L. Esta quantidade adicionada está relacionada ao volume do pote utilizado para armazenamento

(aproximadamente 670 mL), já que a quantidade seria de 10 mL de solução por 1 L de amostra.

Depois de cada amostra ter recebido os 7 mL de CaCl_2 1 mol/L, todas foram novamente levadas a repouso, observando-se, em poucos segundos após a adição da solução, a floculação da fração argila.

O procedimento da sifonação das primeiras coletas da fração argila só foi realizado após, aproximadamente, 2 semanas de decantação das mesmas. Ao se finalizar a sifonação das últimas amostras de argila, as amostras foram deixadas secar naturalmente.

CAPÍTULO 6 – A METODOLOGIA UTILIZADA

Neste capítulo, são apresentadas as amostras e suas notações de identificação, descrevendo-se todos os procedimentos adotados para as técnicas de FRX, IV, DRX e o uso do MR nas quantificações dos minerais presentes na fração argila.

Em todas as técnicas, após a obtenção das amostras conforme descrito no capítulo anterior, fez-se o seguinte preparo geral: a maceração das amostras – solo sem fracionamento físico e fração argila – em um almofariz, e a tamisação de cada uma delas utilizando-se uma peneira de malha 53 mm/ μ m (270 mesh).

6.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

A FRX para as amostras de solo sem fracionamento físico foi realizada nas dependências do Laboratório de Fluorescência de Raios X do DMP-IG – USP, sendo as etapas iniciais de preparação das amostras (peneiramento, pesagem) realizadas no Laboratório de Física Aplicada a Solos e Ciências Ambientais – FASCA – Depto. de Física – UEPG, utilizando-se como materiais básicos: peneiras de malha 1 mm/ μ m (16 mesh) e 53 mm/ μ m ou 270 mesh; balança eletrônica (ELETRONIC BALANCE MARK BEL ENGINEERING); espátulas; almofariz e pistilo.

Mediu-se aproximadamente 15,00 g das amostras de solo sem fracionamento físico para serem analisadas por FRX. Das amostras peneiradas e secas em estufa, foram feitas pastilhas fundidas segundo procedimento descrito por MORI et al. (1999): amostras e padrões dessecados em cadinhos de porcelana a 105 °C, por 2 a 3 horas; massa da amostra precisamente medida em frasco de vidro (com tampa), seguido por 10,0000 +/- 0,0003 g de metaborato de lítio 4:1: fluido comercial de tetraborato de lítio (mistura eutética de 20 % de tetraborato de lítio e 80% de metaborato de lítio), previamente aquecida até 600 °C; espectrômetro de comprimento de onda dispersiva Philips PW2400 XRF; raios X gerados com um anodo de Rh e tubo de raios X na difração usando uma escolha de 8 cristais

analísadores e detectado por um detector de contagem de fluxo de argônio-metano, um detector de cintilação NaI, um detector de lacre de Xe, ou uma combinação destes.

6.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

Para o procedimento analítico de coleta de dados de IV, das amostras de solo sem fracionamento físico e da fração argila, utilizou-se as dependências do Laboratório de Química/Pesquisa – Química Analítica e Química Inorgânica – Depto. de Química – UEPG e para a identificação dos minerais presentes por meio das suas bandas de vibração, mostradas pelos espectros, as dependências do Laboratório de Física Aplicada a Solos e Ciências Ambientais – FASCA – Depto. de Física – UEPG, utilizando-se como materiais básicos: bandejas plásticas – para estocagem e reserva das amostras de solo; peneiras de malha 1 mm/ μm (16 mesh) e 53 mm/ μm ou 270 mesh; balança analítica marca OHAUS ANALYTICAL PLUS; dessecador; prensa; pastilhador; equipamento de IV – FTIR-8400 FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROPHOTOMETER SHIMADZU; almofariz e pistilo; papel alumínio; papel toalha; espátulas; amostras de solo sem fracionamento físico e respectivas frações argila; KBr.

Mediu-se, em balança analítica, aproximadamente, 100 mg de KBr, para cada amostra a ser analisada e, na mesma balança, aproximadamente, 1 mg das amostras de solo sem fracionamento físico e da fração argila. Manteve-se, tanto as amostras como o KBr, em estufa a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Levaram-se as amostras ao dessecador, logo após as medidas e retirada da estufa. Na confecção das pastilhas, as amostras foram novamente maceradas juntamente com o KBr para garantir boa homogeneidade e utilizou-se um pastilhador e prensa, pressão de 60 Gauge, correspondente à aproximadamente 6 toneladas, por 30 segundos. Após o pastilhamento, as amostras foram analisadas no espectrofotômetro de infravermelho, no modo de absorbância, resolução 4 cm^{-1} , extensão de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ e 16 varreduras. Para cada

análise, o software do aparelho registrou um espectrograma e os dados foram salvos em disquete. Fez-se a interpretação das análises por IV convertendo os dados obtidos pelo espectrômetro em espectros e com a ajuda de tabelas (FARMER, 1974b; GADSDEN, 1975), foi realizada a identificação dos minerais por meio de suas bandas de vibração características.

6.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) E O MÉTODO DE RIETVELD (MR)

Para o procedimento analítico de coleta de dados de DRX das amostras de solo sem fracionamento físico, no modo varredura contínua, e das amostras da fração argila, no modo passo a passo, utilizou-se as dependências do Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos - IFSC – USP. Para a identificação dos picos de difração dos dados obtidos para as amostras de solo e da fração argila, consultou-se os três picos mais intensos de DRX, conforme a literatura indicada no Capítulo 3 e para os ajustes e refinamentos de cada conjunto de dados das amostras da fração argila, utilizou-se o Método de Rietveld juntamente com o software DBWS-9807a (YOUNG, 1995b; YOUNG et al., 2000) nas dependências do Laboratório de Física Aplicada a Solos e Ciências Ambientais – FASCA – Depto. de Física – UEPG. Nesta etapa foram utilizados os seguintes materiais e equipamentos: estufa ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) – para a secagem das amostras do solo sem fracionamento físico e da fração argila; almofariz e pistilo – para a pulverização das amostras; peneiras de malha 1 mm/ μm (16 mesh) e 53 mm/ μm ou 270 mesh – para garantir uma melhor homogeneidade das partículas; difratômetro RIGAKU ROTA FLEX (12 kW); tubo com anodo rotatório; goniômetro RINT 2000 Wide Angle Goniometer – para coleta de dados de DRX, das amostras de solo sem fracionamento físico, no modo varredura contínua, na extensão: $\theta - 2\theta: 5\text{ }^{\circ}$ a 70 ° ; $2,0\text{ }^{\circ}/\text{min}$; nas condições: radiação Cu $K\alpha$; 50 kV; 100 mA; fendas de: divergência = $1,0\text{ }^{\circ}$; espalhamento = $1,0\text{ }^{\circ}$; recepção = 0,30 mm; – para a coleta de dados de difração de raios X, das amostras da fração argila, no modo varredura passo a passo; passo: $0,020\text{ }^{\circ}$; tempo de amostragem: 5 s por passo;

na extensão: 5 ° a 70 °; nas condições: radiação de Cu K α ; 50 kV e 100 mÅ; fendas de: divergência = 1,0 °; espalhamento = 1,0 °; recepção = 0,30 mm; literatura indicada no Capítulo 3 – para a identificação dos picos de difração obtidos; software DBWS-9807a (YOUNG et al., 2000) – para refinamento dos dados coletados para as amostras da fração argila.

Por meio do levantamento dos minerais, identificados com o auxílio de todas as técnicas utilizadas, procedeu-se à quantificação desses pelo MR em conjunto com o software DBWS-9807a (YOUNG et al., 2000). Prepararam-se os arquivos de entrada de dados (.icf) para cada mineral, utilizando-se os dados cristalográficos fornecidos por artigos, pela International Tables for X-Ray Crystallography (HENRY; LONSDALE, 1965) e demais referências (Capítulo 3). De uma forma geral, foram refinados para todas as amostras os seguintes parâmetros: os cinco valores da radiação de fundo; o zero; o deslocamento; os fatores de escala; os parâmetros de cela; a largura a meia-altura (U, V e W); a assimetria; os fatores térmicos; o NA e NB e em alguns casos, refinou-se também, a orientação preferencial.

6.4 A NOTAÇÃO ADOTADA E AS TÉCNICAS UTILIZADAS EM CADA CASO

A Tabela 6.1 apresenta as referidas notações para as diferentes amostras, indicando-se também, as técnicas utilizadas, destacando-se a FRX, aplicada apenas às amostras de solo sem fracionamento físico e o MR, aplicado somente às amostras da fração argila.

Tabela 6.1 – Amostras de solo sem fracionamento físico e fração argila, nos três diferentes manejos e profundidades, com as técnicas utilizadas.

| Amostras | | Designação da amostra | Profundidades (m) | Técnicas utilizadas |
|---|------------|------------------------------|-------------------|---------------------|
| s (solo sem fracionamento físico) | s-PC 0-20 | PC (Plantio Convencional) | 0,0 a 0,20 | FRX, IV, DRX |
| | s-PC 20-40 | | 0,20 a 0,40 | |
| | s-PC 40-60 | | 0,40 a 0,60 | |
| | s-PM 0-20 | PM (Preparo Mínimo) | 0,0 a 0,20 | |
| | s-PM 20-40 | | 0,20 a 0,40 | |
| | s-PM 40-60 | | 0,40 a 0,60 | |
| | s-PD 0-20 | PD (Plantio Direto) | 0,0 a 0,20 | |
| | s-PD 20-40 | | 0,20 a 0,40 | |
| | s-PD 40-60 | | 0,40 a 0,60 | |
| a (fração argila) | a-PC 0-20 | PC (Plantio Convencional) | 0,0 a 0,20 | IV, DRX, MR |
| | a-PC 20-40 | | 0,20 a 0,40 | |
| | a-PC 40-60 | | 0,40 a 0,60 | |
| | a-PM 0-20 | PM (Preparo Mínimo) | 0,0 a 0,20 | |
| | a-PM 20-40 | | 0,20 a 0,40 | |
| | a-PM 40-60 | | 0,40 a 0,60 | |
| | a-PD 0-20 | PD (Plantio Direto) | 0,0 a 0,20 | |
| | a-PD 20-40 | | 0,20 a 0,40 | |
| | a-PD 40-60 | | 0,40 a 0,60 | |

**CAPÍTULO 7 – RESULTADOS E DISCUSSÃO DA ANÁLISE QUALITATIVA
E QUANTITATIVA POR FRX**

As nove amostras de solo sem fracionamento físico, oriundas de três profundidades e manejos diferentes, foram analisadas por FRX com o objetivo de estabelecer informações dos seus elementos constituintes (cátions) a partir dos óxidos de referência, orientando assim, o trabalho na busca dos minerais presentes na composição do solo em estudo.

As amostras referentes à fração argila, não foram analisadas por esta técnica, porém levou-se em consideração para a pesquisa dos minerais presentes nas mesmas, os resultados encontrados nas amostras de solo sem fracionamento físico.

7.1 RESULTADOS PARA AMOSTRAS DO SOLO SEM FRACIONAMENTO FÍSICO

Os resultados qualitativos e quantitativos encontrados para as nove amostras de solo, nas profundidades: 0,0 a 0,20 m, 0,20 a 0,40 m e 0,40 a 0,60 m; nos manejos: PC, PM, PD, se referem aos teores dos óxidos presentes e seus respectivos elementos, ou seja, ao cátion constituinte do respectivo óxido, onde os valores estão expressos em $g \cdot kg^{-1}$. E na Tabela 7.1 são apresentados esses resultados para facilitar a sua comparação nos diferentes manejos na seqüência de profundidades (GONÇALVES et al., 2007).

Tabela 7.1 – Teores dos óxidos presentes e respectivos elementos (referente ao cátion constituinte do respectivo óxido) nas amostras de solo sem fracionamento físico, nos diferentes manejos e profundidades obtidas por FRX.

| | | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | MgO | MnO | P ₂ O ₅ | CaO | K ₂ O | Na ₂ O |
|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|------|------|-------------------------------|------|------------------|-------------------|
| Profundidade de 0,0 – 0,20 m | | | | | | | | | | | |
| g kg ⁻¹ | | | | | | | | | | | |
| s-PC 0-20 | Óxidos | 349,90 | 257,70 | 129,90 | 20,78 | 3,20 | 0,28 | 2,30 | 1,60 | 5,00 | 0,70 |
| | Elemento ⁽¹⁾ | 185,20 | 120,46 | 90,86 | 12,50 | 1,93 | 0,22 | 1,00 | 1,14 | 4,16 | 0,52 |
| s-PM 0-20 | Óxidos | 350,30 | 248,80 | 127,90 | 21,04 | 3,30 | 0,35 | 2,83 | 2,40 | 3,80 | 0,50 |
| | Elemento ⁽¹⁾ | 185,40 | 116,30 | 89,46 | 12,60 | 1,99 | 0,27 | 1,24 | 1,72 | 3,16 | 0,38 |
| s-PD 0-20 | Óxidos | 343,40 | 241,70 | 128,40 | 21,04 | 3,30 | 0,31 | 2,73 | 1,90 | 4,20 | 0,90 |
| | Elemento ⁽¹⁾ | 181,74 | 112,98 | 89,80 | 12,60 | 1,99 | 0,24 | 1,20 | 1,36 | 3,48 | 0,66 |
| Profundidade de 0,20 – 0,40 m | | | | | | | | | | | |
| g kg ⁻¹ | | | | | | | | | | | |
| s-PC 20-40 | Óxidos | 346,30 | 263,70 | 129,30 | 20,62 | 3,60 | 0,27 | 2,16 | 1,60 | 5,30 | 0,40 |
| | Elemento ⁽¹⁾ | 183,28 | 123,26 | 90,44 | 12,40 | 2,17 | 0,20 | 0,94 | 1,14 | 4,40 | 0,30 |
| s-PM 20-40 | Óxidos | 356,80 | 248,90 | 130,20 | 21,37 | 3,10 | 0,33 | 2,07 | 1,60 | 3,40 | 0,50 |
| | Elemento ⁽¹⁾ | 188,84 | 116,35 | 91,06 | 12,80 | 1,87 | 0,26 | 0,90 | 1,14 | 2,82 | 0,38 |
| s-PD 20-40 | Óxidos | 353,00 | 251,80 | 127,70 | 21,50 | 3,10 | 0,27 | 1,97 | 1,30 | 4,60 | 1,10 |
| | Elemento ⁽¹⁾ | 186,82 | 111,70 | 89,32 | 12,90 | 1,87 | 0,20 | 0,86 | 0,93 | 3,82 | 0,82 |
| Profundidade de 0,40 – 0,60 m | | | | | | | | | | | |
| g kg ⁻¹ | | | | | | | | | | | |
| s-PC 40-60 | Óxidos | 355,10 | 258,80 | 132,70 | 20,76 | 3,30 | 0,27 | 1,26 | 0,90 | 5,40 | 0,60 |
| | Elemento ⁽¹⁾ | 187,94 | 120,97 | 92,82 | 12,40 | 1,99 | 0,20 | 0,54 | 0,64 | 4,48 | 0,44 |
| s-PM 40-60 | Óxidos | 364,20 | 246,50 | 134,50 | 22,02 | 3,00 | 0,34 | 1,72 | 1,50 | 2,90 | 0,50 |
| | Elemento ⁽¹⁾ | 192,76 | 115,22 | 94,08 | 13,20 | 1,80 | 0,26 | 0,76 | 1,07 | 2,40 | 0,38 |
| s-PD 40-60 | Óxidos | 365,50 | 247,30 | 132,40 | 22,38 | 2,80 | 0,31 | 1,32 | 0,80 | 3,20 | 0,4 |
| | Elemento ⁽¹⁾ | 193,44 | 115,60 | 92,60 | 13,40 | 1,69 | 0,24 | 0,58 | 0,57 | 2,66 | 0,30 |

⁽¹⁾ Refere-se ao cátion constituinte do respectivo óxido.

7.2 DISCUSSÃO

De um modo geral, os valores observados não apresentaram diferenças muito significativas, ou seja, os resultados encontrados estão bastante próximos, tanto em termos dos manejos nas três diferentes profundidades, como quando os três diferentes manejos são comparados entre si.

Sendo assim, a análise por FRX das amostras de solo sem fracionamento físico indicou a presença predominante dos óxidos de alumínio, silício, ferro, titânio em ordem decrescente, e ainda, em proporções menores, os óxidos de magnésio, manganês, fósforo, cálcio, potássio e sódio.

A partir desses dados calculou-se os teores de cada elemento presente nas amostras refletindo as quantidades de silício; alumínio; ferro; titânio; magnésio; manganês; fósforo;

cálcio; potássio e sódio. Estas informações auxiliaram na identificação dos minerais presentes nas amostras por meio dos óxidos por ela indicados.

CAPÍTULO 8 – RESULTADOS E DISCUSSÃO DA ANÁLISE QUALITATIVA**POR IV**

Os resultados a seguir, referem-se à análise qualitativa das nove amostras do solo sem fracionamento físico, nas profundidades: 0,0 a 0,20 m; 0,20 a 0,40 m e 0,40 a 0,60 m, nos manejos: PC; PM; PD (GONÇALVES et al., 2007), e das nove amostras das respectivas frações argila desse solo.

Foram utilizadas as seguintes notações para identificar os minerais indicados pelas bandas de vibração: quartzo (Qz); gibbsita (Gb); caulinita (Ca); haloisita (Ha); montmorilonita (Mt); rutílio (Rt); hematita (He); anatásio (An); goethita (Gt); vermiculita (Ve) e calcita (Calc).

Pelo fato de ocorrerem muitas bandas superpostas e poucas isoladas, em algumas bandas de vibração, aparecem indicados mais de um mineral, devido ao fato, de alguns deles vibrarem em regiões muito próximas uns dos outros.

8.1 RESULTADOS PARA AMOSTRAS DO SOLO SEM FRACIONAMENTO FÍSICO

Algumas amostras apresentaram diferenças quanto às bandas observadas revelando ou ocultando algumas delas. Estas situações são apresentadas logo abaixo dos referidos espectros.

As figuras: 8.1, 8.2, 8.3, 8.4 e 8.5, representam os espectros das amostras: s-PC 0-20; s-PC 20-40; s-PC 40-60; s-PM 0-20; s-PD 40-60, os quais apresentaram resultados semelhantes.

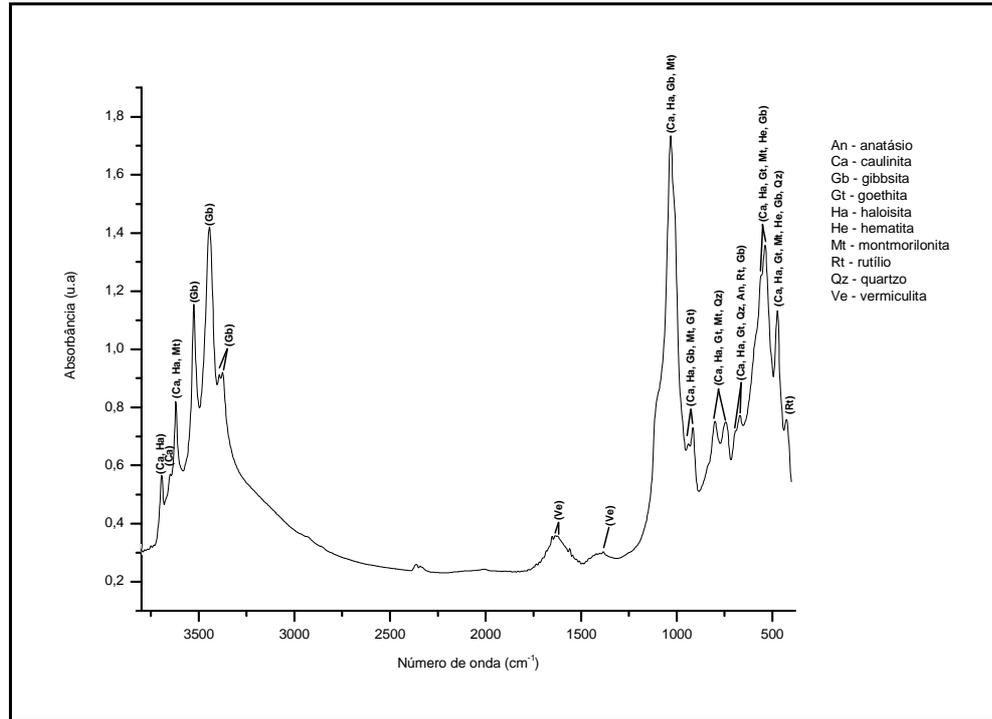


Figura 8.1 – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PC e na profundidade de 0,0 a 0,20 m.

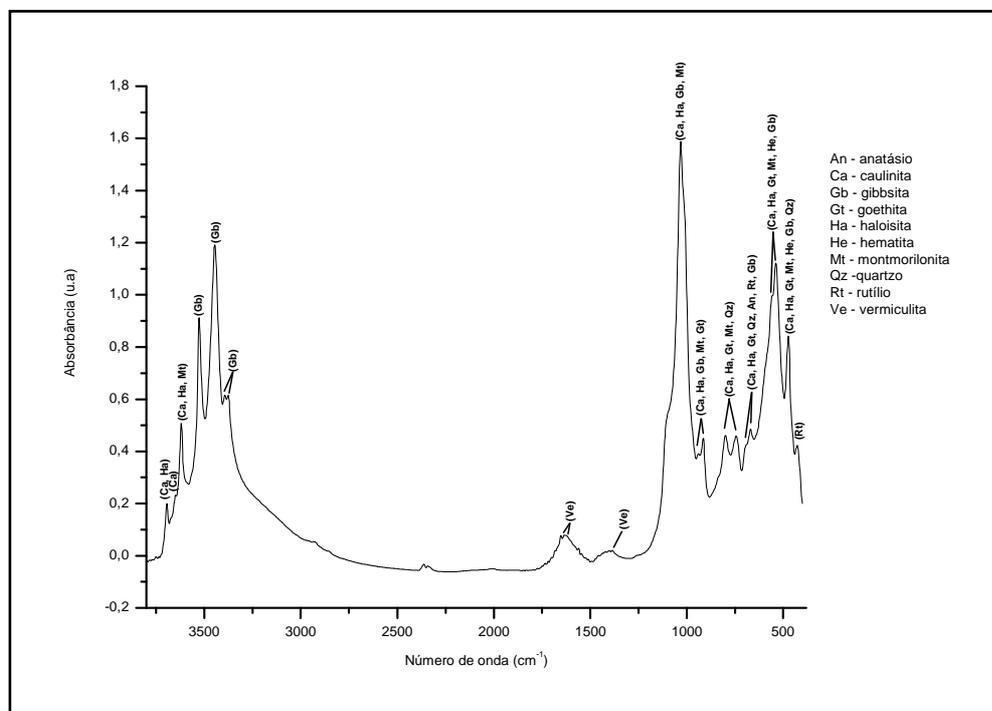


Figura 8.2 – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PC e na profundidade de 0,20 a 0,40 m.

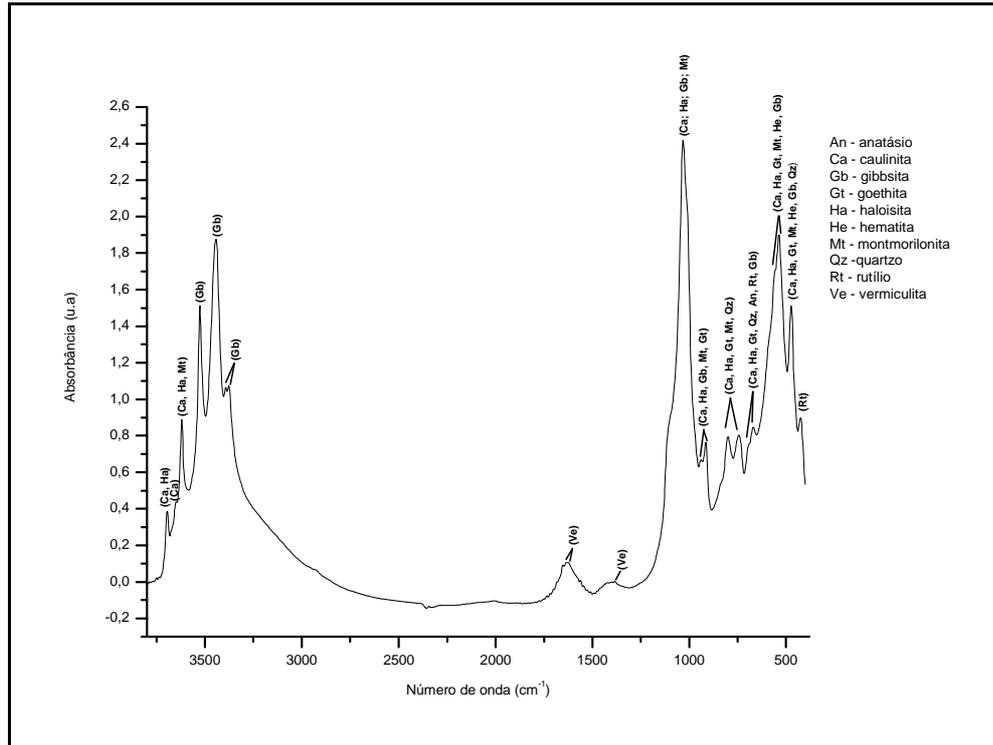


Figura 8.3 – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PC e na profundidade de 0,40 a 0,60 m.

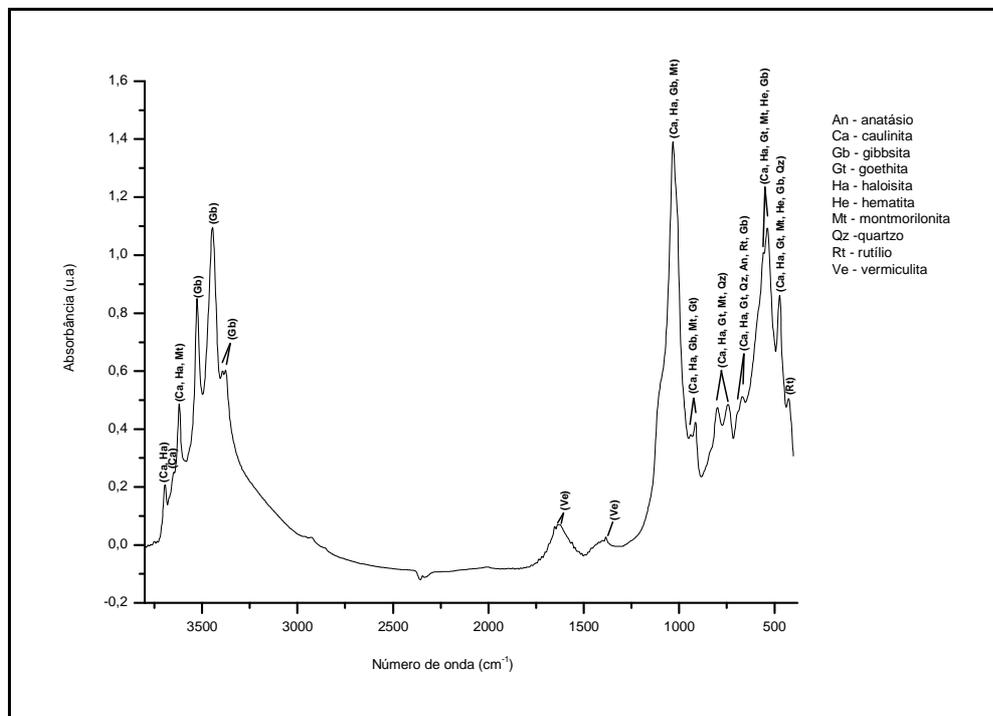


Figura 8.4 – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PM e na profundidade de 0,0 a 0,20 m.

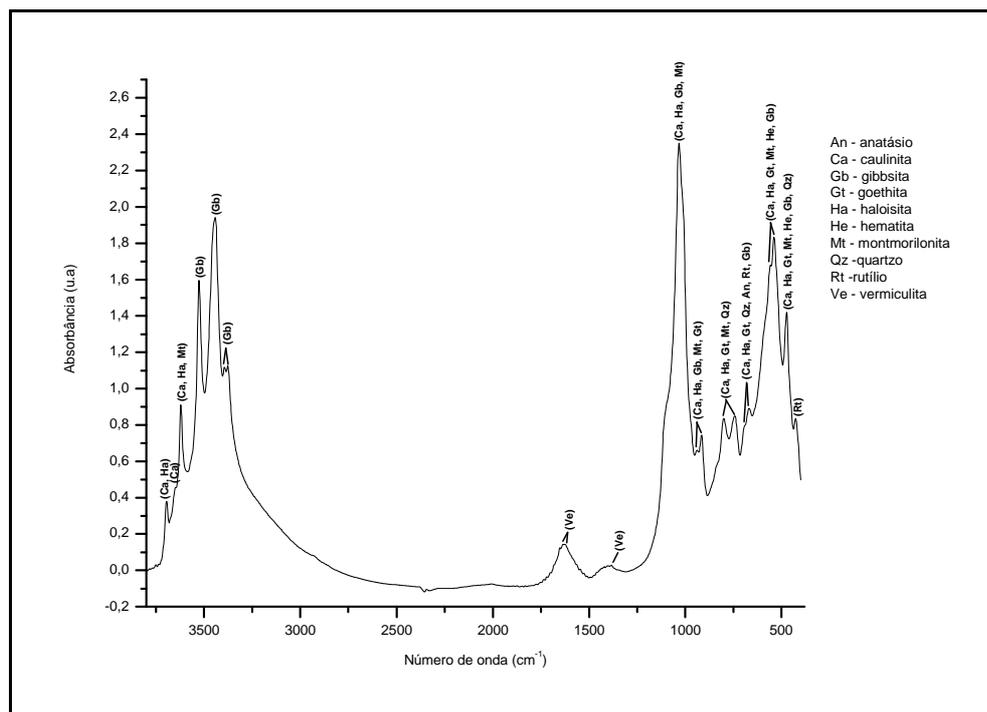


Figura 8.5 – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PD e na profundidade de 0,40 a 0,60 m.

Devido às bandas de diferentes minerais estarem muito próximas, em algumas regiões foram indicados mais de um mineral. Ao todo, foram observadas treze regiões de vibração distintas, sugerindo a presença dos minerais: Ha; Ca; Mt; Gb; Gt; Qz; An; Rt; Ve; He. Os minerais que se destacaram por serem indicados em várias regiões do espectro do IV foram principalmente: Gb; Ca; Ha; Mt; Qz; Gt, sendo que Ca; Rt; Ve e Gb apareceram como os únicos minerais em algumas regiões, confirmando sua presença na amostra.

As figuras: 8.6, 8.7, 8.8, 8.9, representam os espectros das amostras: s-PM 20-40; s-PM 40-60; s-PD 0-20; s-PD 20-40, os quais apresentaram resultados semelhantes.

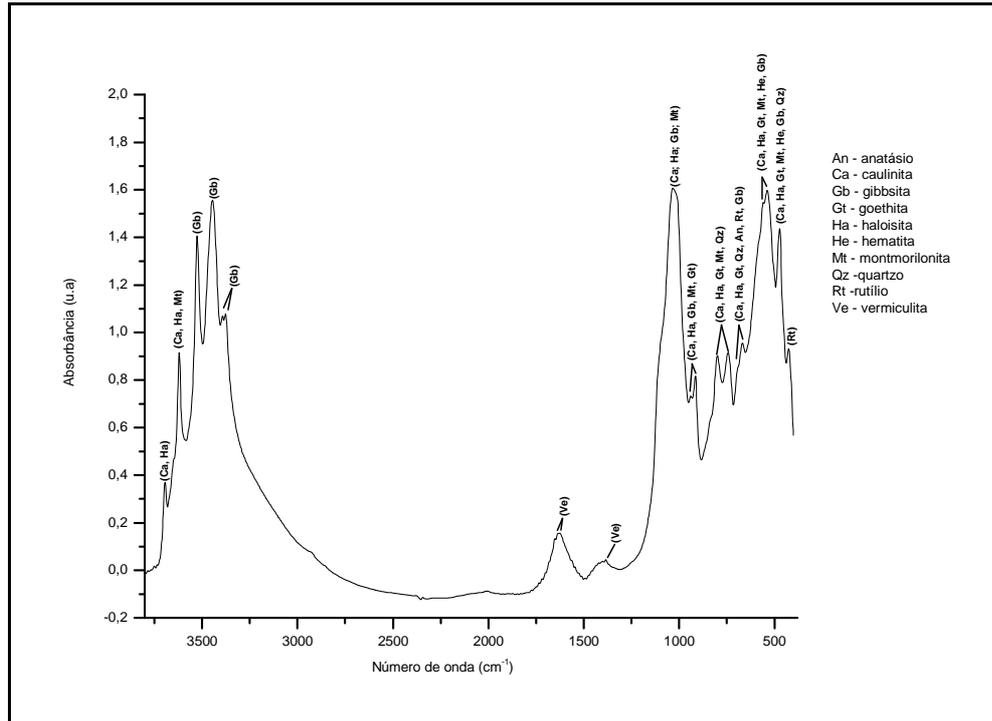


Figura 8.6 – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PM e na profundidade de 0,20 a 0,40 m.

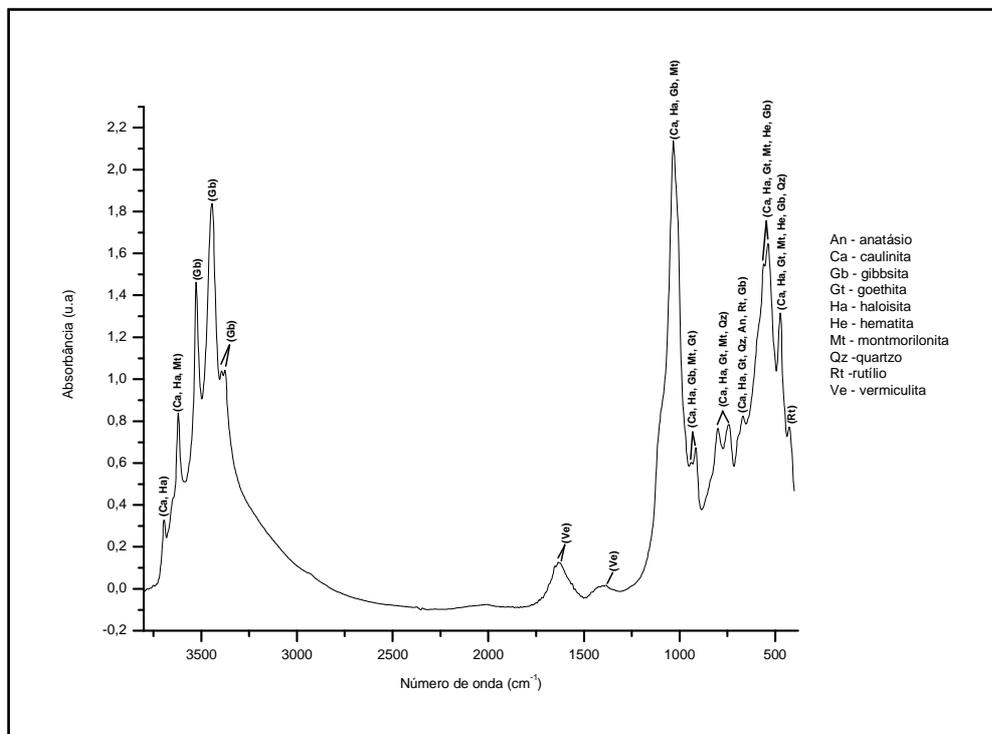


Figura 8.7 – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PM e na profundidade de 0,40 a 0,60 m.

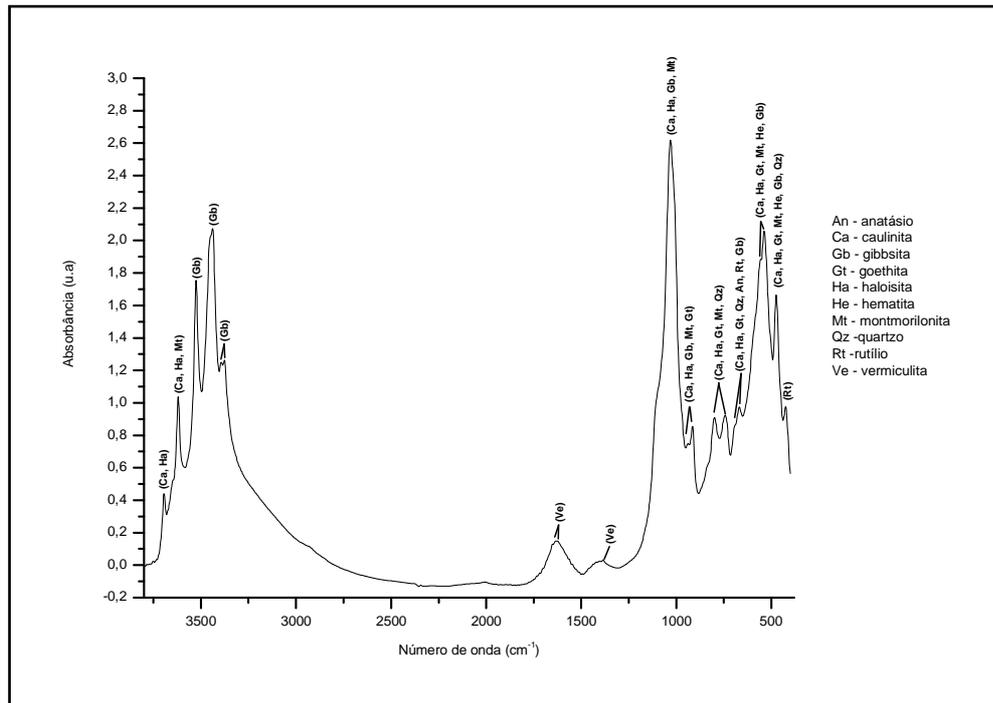


Figura 8.8 – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PD e na profundidade de 0,0 a 0,20 m.

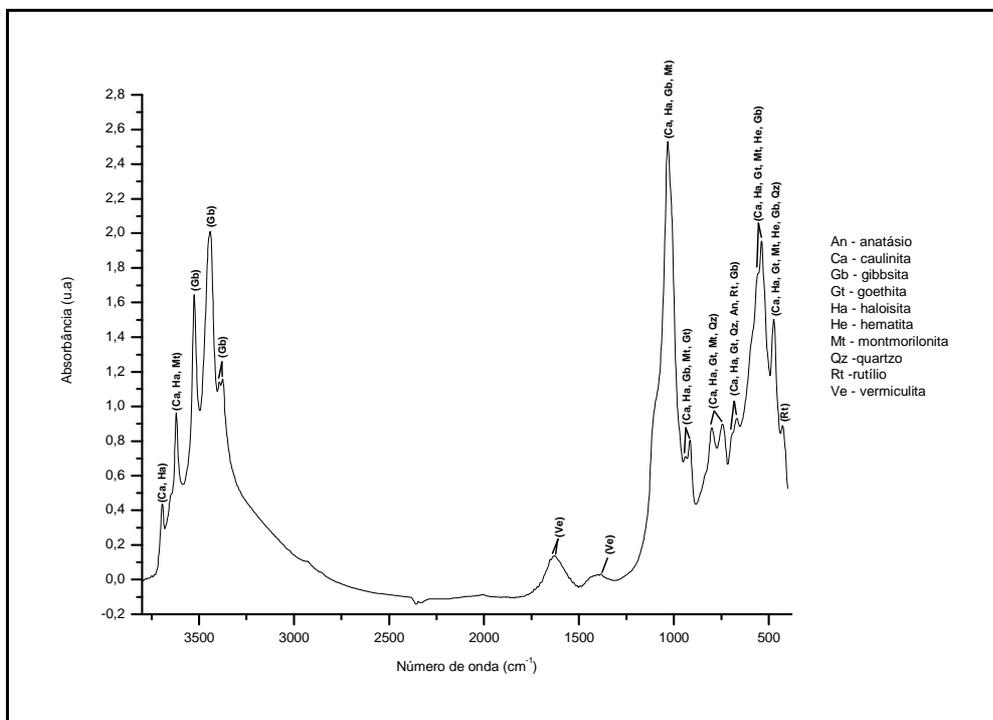


Figura 8.9 – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PD e na profundidade de 0,20 a 0,40 m.

Foram observadas ao todo doze regiões distintas, onde é possível notar a ausência do pico correspondente ao mineral Ca na região de $3648,49\text{ cm}^{-1}$, diferindo das amostras anteriores. Porém, os minerais indicados foram os mesmos: Ha; Ca; Mt; Gb; Gt; Qz; An; Rt; Ve; He, destacando-se os minerais Rt; Ve e Gb que apareceram sozinhos em algumas regiões, confirmando sua presença.

De um modo geral, os espectros de IV para todas as amostras de solo sem fracionamento físico, nos diferentes manejos e profundidades, foram semelhantes, com muitas sobreposições de bandas, indicando ao todo a presença de dez minerais, conforme a seguinte relação: Ha; Ca; Mt; Gb; Gt; Qz; An; Rt; Ve; He.

8.2 RESULTADOS PARA AMOSTRAS DA FRAÇÃO ARGILA

Assim como nas amostras de solo, os espectros de IV para a fração argila também apresentaram sobreposições de várias bandas de diferentes minerais.

Algumas amostras apresentaram diferenças quanto às bandas observadas revelando ou ocultando algumas delas. Estas situações são apresentadas logo abaixo dos referidos espectrogramas.

As figuras: 8.10, 8.11, 8.12, representam os espectros das amostras: a-PC 0-20; a-PC 20-40; a-PM 0-20, os quais apresentaram resultados semelhantes.

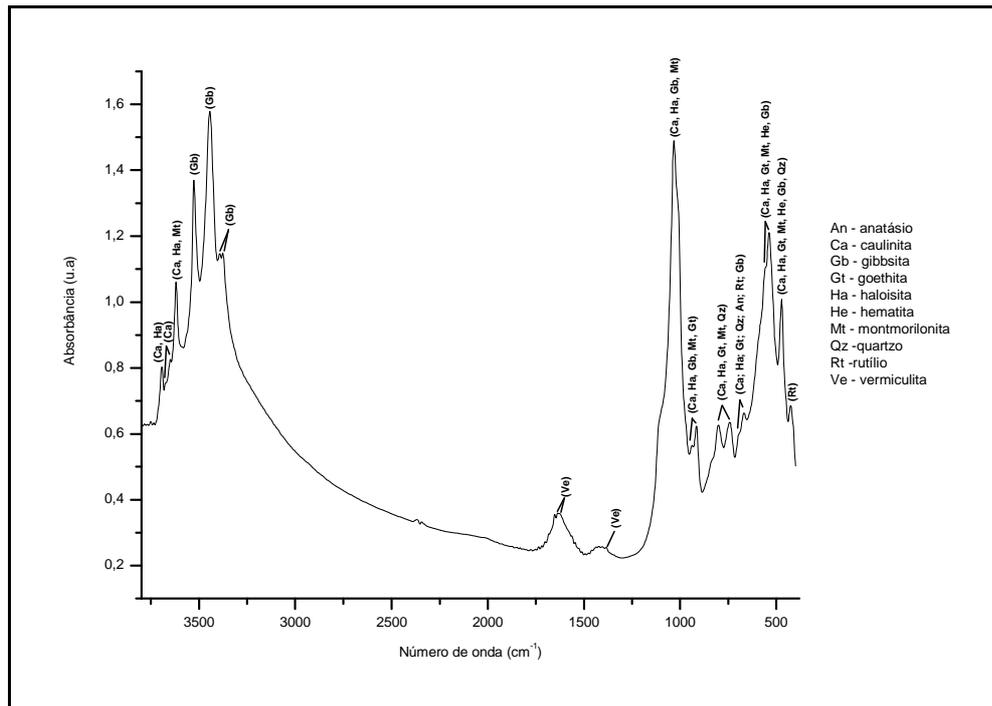


Figura 8.10 – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra da fração argila no manejo PC e na profundidade de 0,0 a 0,20 m.

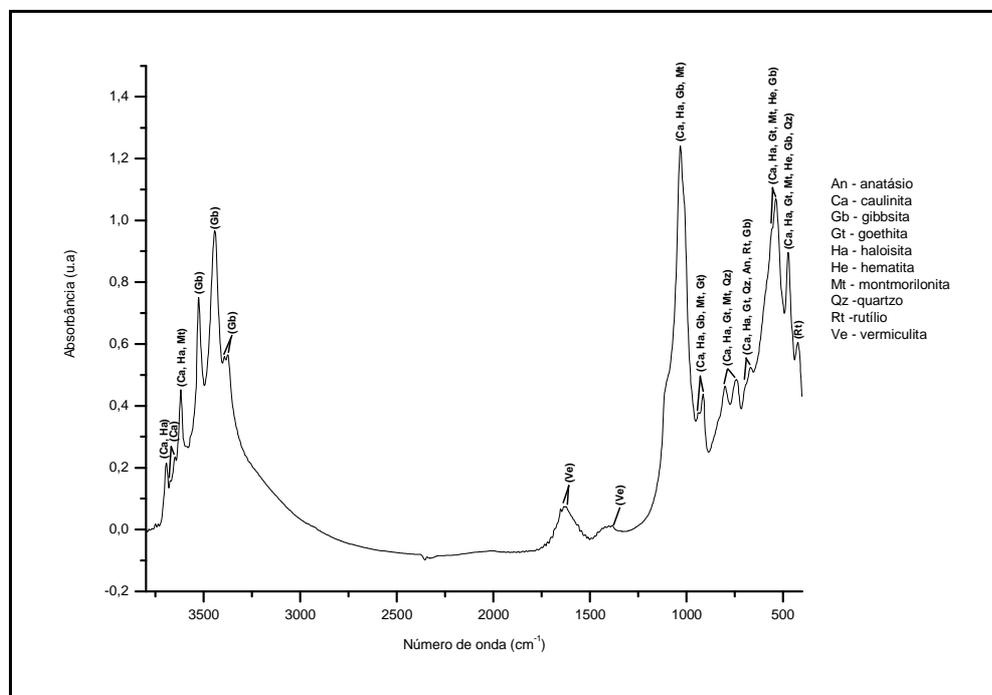


Figura 8.11 – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra da fração argila no manejo PC e na profundidade de 0,20 a 0,40 m.

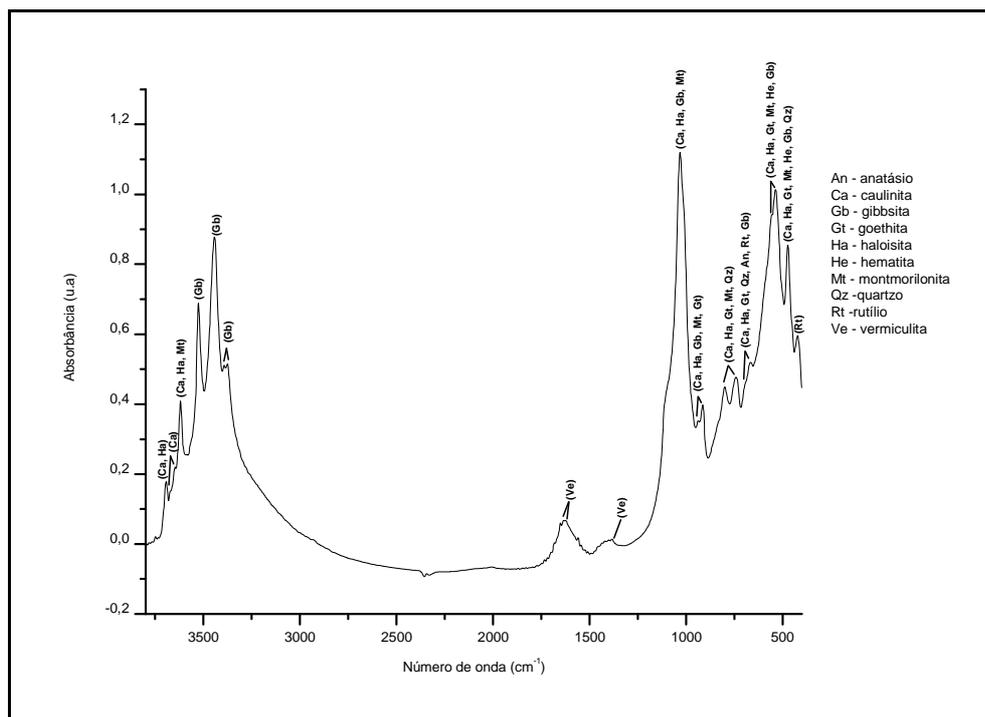


Figura 8.12 – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra da fração argila no manejo PM e na profundidade de 0,0 a 0,20 m.

Ao todo foram observadas quatorze regiões de vibração distintas, porém, os mesmos minerais indicados nessas amostras foram também observados nas amostras de solo sem fracionamento físico, como segue: Ha; Ca; Mt; Gb; Gt; Qz; An; Rt; Ve; He. Os minerais: Ca; Gb; Ve e Rt apareceram como os únicos minerais em algumas regiões, indicando sua presença nas amostras. Além do pico correspondente ao mineral Ca na região de $3648,49 \text{ cm}^{-1}$, foi verificado outro bastante discreto, assim como o primeiro, também correspondente a Ca, na região de $3673,45 \text{ cm}^{-1}$.

As figuras: 8.13, 8.14, representam os espectros das amostras: a-PC 40-60; a-PD 0-20, os quais apresentaram resultados semelhantes.

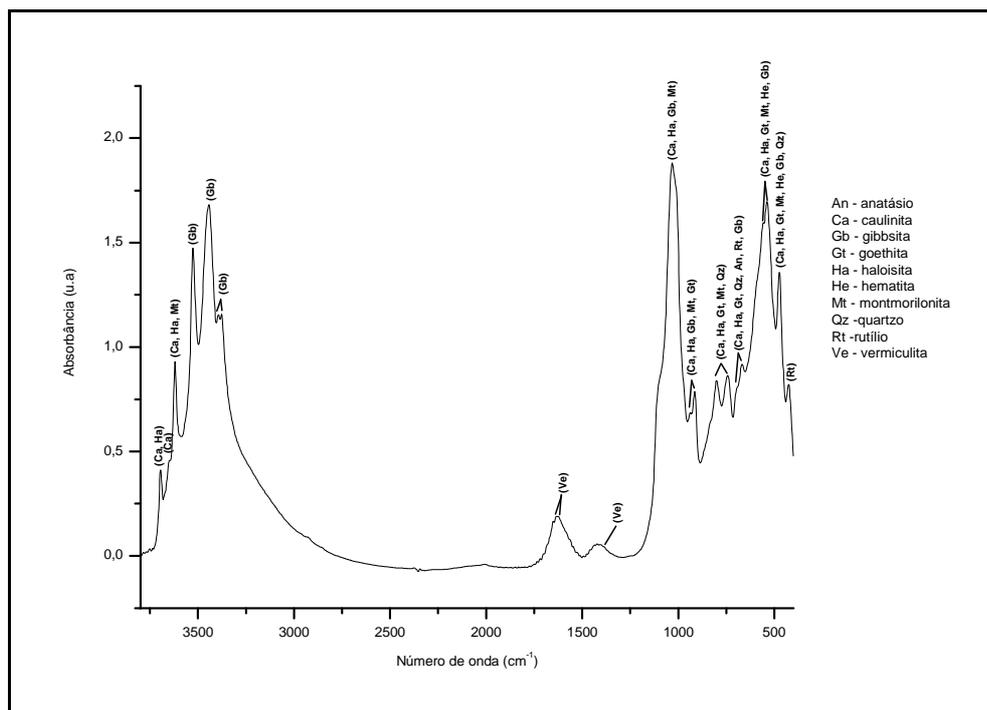


Figura 8.13 – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra da fração argila no manejo PC e na profundidade de 0,40 a 0,60 m.

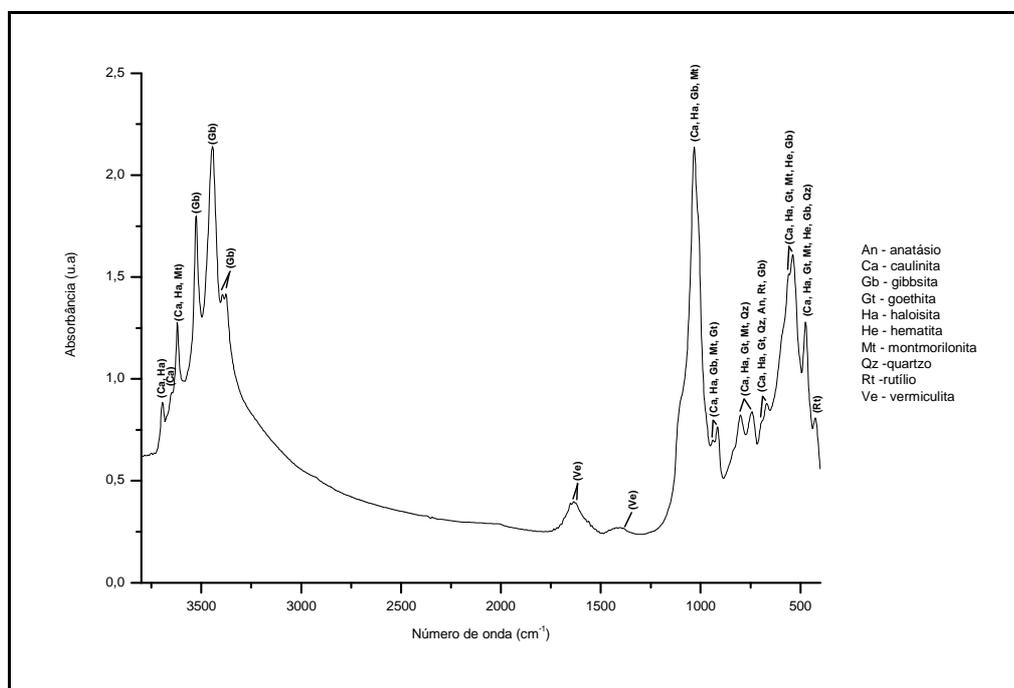


Figura 8.14 – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra da fração argila no manejo PD e na profundidade de 0,0 a 0,20 m.

Foram observadas treze regiões de vibração distintas, indicando os mesmos minerais das amostras de solo sem fracionamento físico, como segue: Ha; Ca; Mt; Gb; Gt; Qz; An; Rt;

Ve; He, não sendo observado o pico da Ca na região de $3673,45 \text{ cm}^{-1}$. Os minerais: Ca; Gb; Ve e Rt apareceram como os únicos minerais em algumas regiões, indicando sua presença nas amostras.

As Figuras 8.15 e 8.16 representam os espectros das amostras a-PM 20-40 e a-PD 40-60.

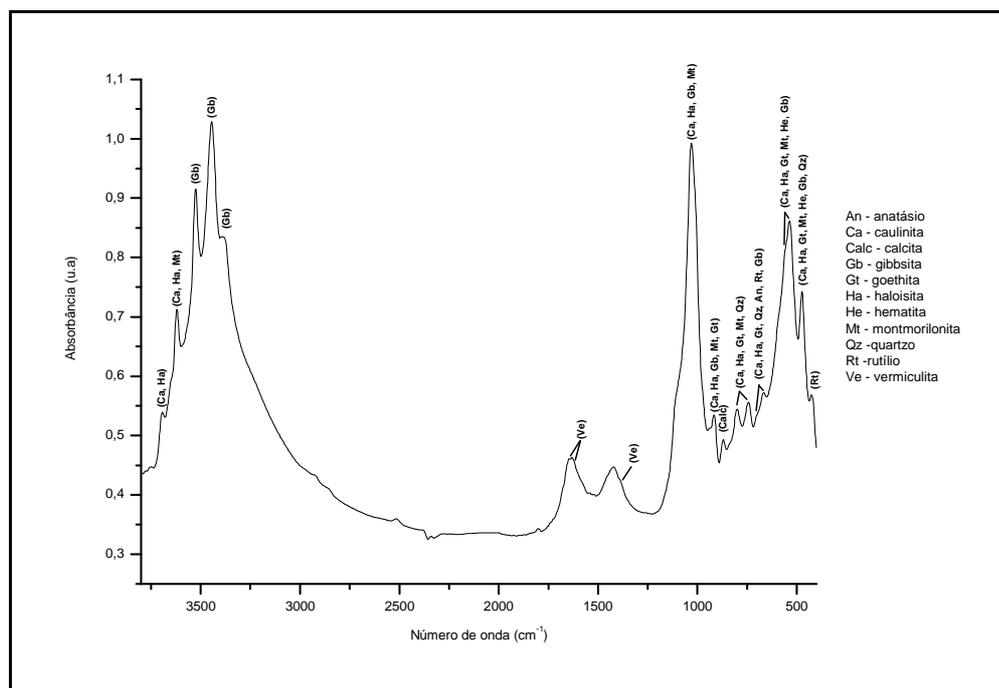


Figura 8.15 – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra da fração argila no manejo PM e na profundidade de 0,20 a 0,40 m.

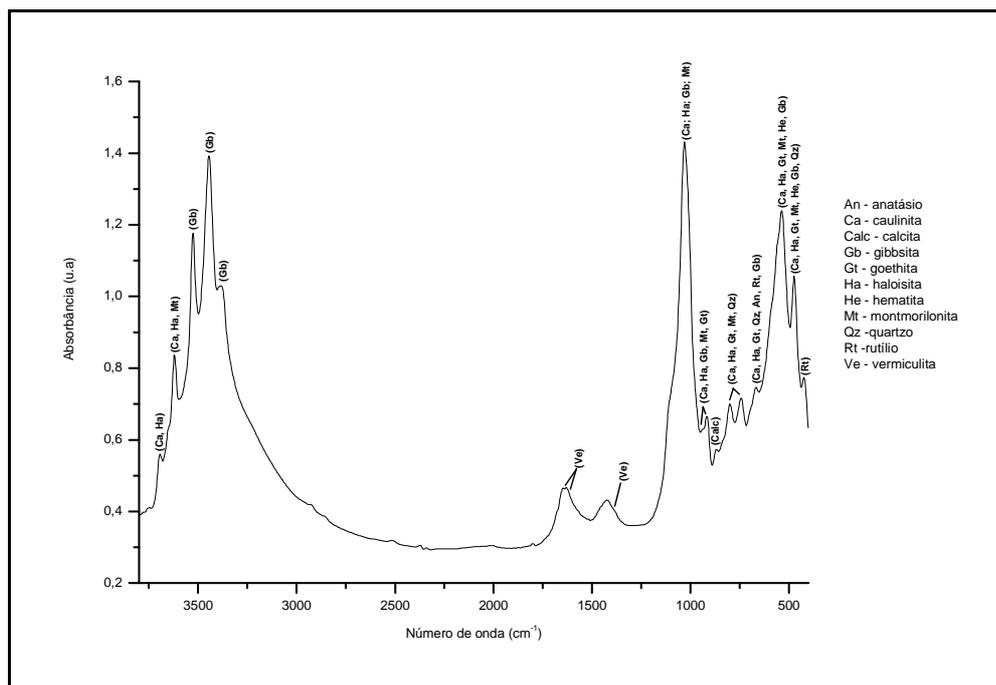


Figura 8.16 – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra da fração argila no manejo PD e na profundidade de 0,40 a 0,60 m.

Estas amostras apresentam apenas treze regiões de vibração distintas, não sendo observadas a presença dos picos de Ca indicadas em muitas amostras, nas regiões $3648,49 \text{ cm}^{-1}$ e $3673,45 \text{ cm}^{-1}$, porém, apareceu destacado o pico bem definido, embora não muito intenso, na região de $870,46 \text{ cm}^{-1}$, referente ao mineral Calc. Desse modo, nas referidas amostras, apareceram bandas de vibração indicando a presença dos seguintes minerais: Ha; Ca; Mt; Gb; Gt; Qz; An; Rt; Ve; He e Calc. Os minerais: Gb; Ve; Calc e Rt apareceram como os únicos minerais em algumas regiões, indicando sua presença nas amostras.

A Figura 8.17 representa o espectro da amostra a-PM 40-60.

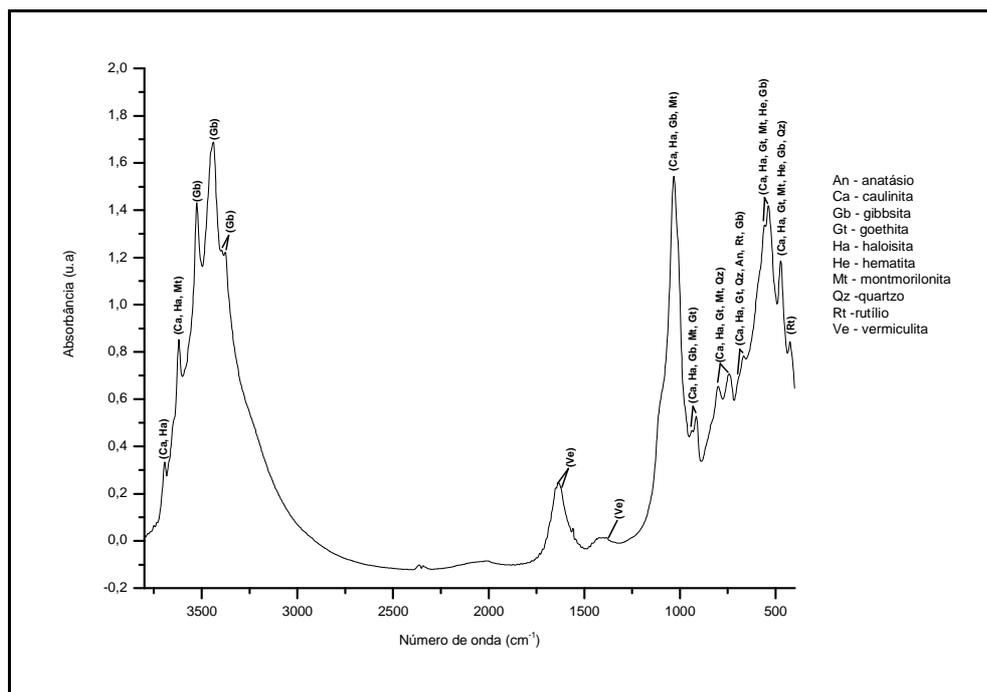


Figura 8.17 – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra da fração argila no manejo PM e na profundidade de 0,40 a 0,60 cm.

Já nesta amostra, doze regiões de vibração distintas foram observadas, não aparecendo os picos de Ca nas regiões $3648,49 \text{ cm}^{-1}$ e $3673,45 \text{ cm}^{-1}$ e de Calc na região de $870,46 \text{ cm}^{-1}$, verificado na amostra anterior. Assim, os minerais observados foram: Ha; Ca; Mt; Gb; Gt; Qz; An; Rt; Ve e He. Os minerais: Gb; Ve e Rt apareceram como os únicos minerais em algumas regiões, indicando sua presença na amostra.

A Figura 8.18 representa o espectro da amostra a-PD 20-40.

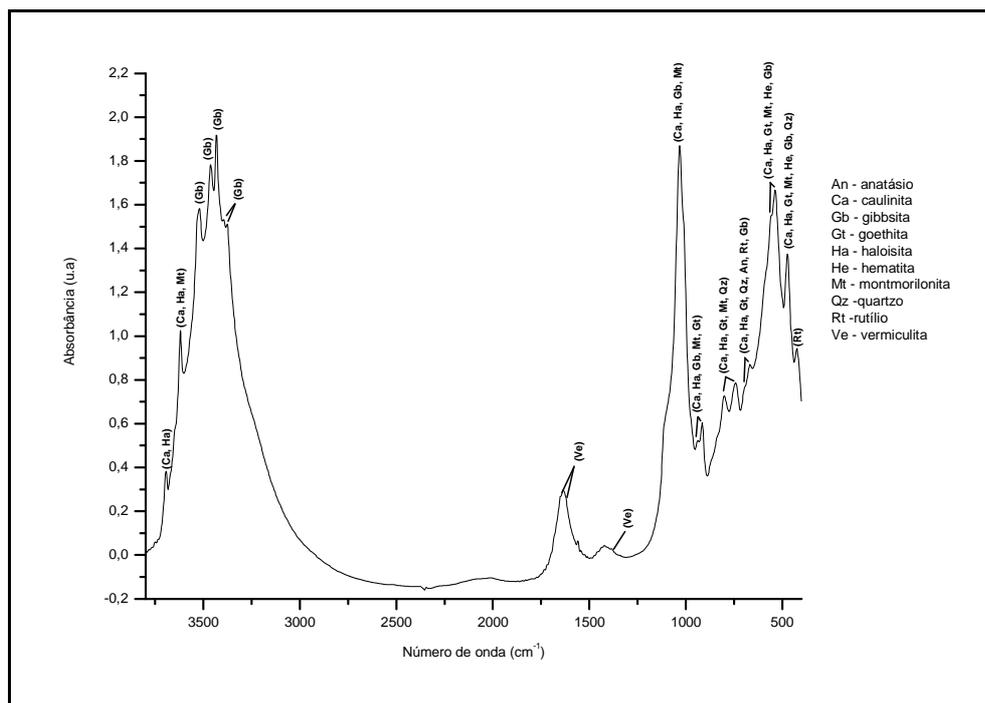


Figura 8.18 – Bandas de vibração (cm^{-1}) observadas para a amostra da fração argila no manejo PD e na profundidade de 0,20 a 0,40 m.

A diferença desta amostra em relação às demais, não está relacionada apenas às regiões em $3648,49 \text{ cm}^{-1}$ e $3673,45 \text{ cm}^{-1}$ da Ca e em $870,46 \text{ cm}^{-1}$ da Calc, não observadas, como já especificado anteriormente, mas sim, quanto à presença de dois picos intensos de Gb nas regiões de $3432,84 \text{ cm}^{-1}$ e $3463,11 \text{ cm}^{-1}$, diferentes da qual aparece em todas as outras amostras, na região de $3443,58 \text{ cm}^{-1}$, sendo esta última não verificada nesta amostra. Ao todo foram observadas treze regiões de vibração, indicando a presença dos minerais: Ha; Ca; Mt; Gb; Gt; Qz; An; Rt; Ve e He. Os minerais: Gb; Ve e Rt apareceram como os únicos minerais em algumas regiões, confirmando sua presença na amostra.

Os espectros de IV para todas as amostras da fração argila, nos diferentes manejos e profundidades, foram semelhantes, com muitas sobreposições de bandas, indicando ao todo a presença de onze minerais, conforme a seguinte relação: Ha; Ca; Mt; Gb; Gt; Qz; An; Rt; Ve; He; Calc.

8.3 DISCUSSÃO

No manejo PC, para as amostras de solo sem fracionamento físico, nas três profundidades estudadas, foram observadas treze regiões de vibração e, portanto, os mesmos minerais, não sendo verificada nenhuma alteração entre elas. Para as amostras da fração argila, foram observados os mesmos minerais, porém ocorreram diferenças quanto às regiões observadas, onde nas amostras a-PC 0-20 e a-PC 20-40, foi verificado o pico correspondente a Ca, na região de $3673,45\text{ cm}^{-1}$, não observado na amostra a-PC 40-60.

No manejo PM, para o solo sem fracionamento físico, na amostra s-PM 0-20, foram observadas as mesmas regiões de vibração e, portanto, os mesmos minerais indicados para as amostras no manejo PC, porém, nas amostras s-PM 20-40 e s-PM 40-60, não se observou o pico correspondente ao mineral Ca na região de $3648,49\text{ cm}^{-1}$. Para a fração argila, na amostra a-PM 0-20, foram observadas quatorze regiões de vibração, aparecendo a Ca também na região de $3673,45\text{ cm}^{-1}$; na a-PM 20-40, não foram observados os picos da Ca nas regiões $3648,49\text{ cm}^{-1}$ e $3673,45\text{ cm}^{-1}$, verificando-se na região de $870,46\text{ cm}^{-1}$, o pico referente ao mineral Calc; na amostra a-PM 40-60, observou-se doze regiões de vibração, onde os picos da Ca nas regiões $3648,49\text{ cm}^{-1}$ e $3673,45\text{ cm}^{-1}$ e da Calc na região de $870,46\text{ cm}^{-1}$ não foram observados.

No manejo PD, nas amostras s-PD 0-20 e s-PD 20-40, somente doze regiões de vibração foram observadas, não aparecendo o pico correspondente ao mineral Ca em $3648,49\text{ cm}^{-1}$, porém, aparece na amostra s-PD 40-60, apresentando treze regiões de vibração. Para a fração argila, na amostra a-PD 0-20, revelando treze regiões de vibração, os picos da Ca em $3673,45\text{ cm}^{-1}$ e da Calc em $870,46\text{ cm}^{-1}$, não foram observados; na amostra a-PD 20-40, treze regiões de vibração foram observadas, verificando-se a ausência de Ca nas regiões $3648,49\text{ cm}^{-1}$ e $3673,45\text{ cm}^{-1}$, de Calc em $870,46\text{ cm}^{-1}$ e de Gb em $3443,58\text{ cm}^{-1}$, observando-se a presença de dois picos intensos de Gb nas regiões de $3432,84\text{ cm}^{-1}$ e $3463,11\text{ cm}^{-1}$; na amostra

a-PD 40-60, não observou-se Ca nas regiões $3648,49\text{ cm}^{-1}$ e $3673,45\text{ cm}^{-1}$, e também não Gb nas regiões de $3432,84\text{ cm}^{-1}$ e $3463,11\text{ cm}^{-1}$, porém foram observados os picos de Gb em $3443,58\text{ cm}^{-1}$ e o de Calc em $870,46\text{ cm}^{-1}$, sendo verificadas nesta amostra, treze regiões de vibração.

Comparando-se os três diferentes manejos entre si, na profundidade de 0,0 a 0,20 m, para o solo sem fracionamento físico, não foram observadas diferenças entre as amostras s-PC 0-20 e s-PM 0-20, ambas apresentando treze regiões de vibração distintas e, portanto, os mesmos minerais; a amostra s-PD 0-20, diferiu das demais por apresentar apenas doze regiões de vibração, onde o pico correspondente ao mineral Ca na região de $3648,49\text{ cm}^{-1}$, não foi observado. Para a fração argila, assim como nas amostras de solo sem fracionamento físico, as amostras da a-PC 0-20 e a-PM 0-20, não apresentaram diferenças entre si, indicando os mesmos minerais por meio de quatorze regiões de vibração distintas; na amostra a-PD 0-20, a diferença encontrada em relação às anteriores, foi a ausência do pico correspondente ao mineral Ca na região de $3673,45\text{ cm}^{-1}$, apresentando treze regiões de vibração, porém, indicando os mesmos minerais.

Na profundidade de 0,20 a 0,40 m, para o solo sem fracionamento físico, não foram observadas diferenças entre as amostras s-PM 20-40 e s-PD 20-40, observando-se doze regiões de vibração e, em ambas as amostras, verificou-se a ausência do pico correspondente ao mineral Ca na região de $3648,49\text{ cm}^{-1}$, sendo este observado na amostra s-PC 20-40, a qual apresentou treze regiões de vibração, sendo os mesmos minerais indicados. Para a fração argila, na amostra a-PC 20-40 foram observadas quatorze regiões de vibração, indicando os mesmos minerais encontrados em todas as amostras; na amostra a-PM 20-40 observou-se treze regiões, não aparecendo os picos de Ca em $3648,49\text{ cm}^{-1}$ e em $3673,45\text{ cm}^{-1}$, porém, apareceu destacado na região de $870,46\text{ cm}^{-1}$, o pico referente ao mineral Calc; na amostra a-PD 20-40, não foram observadas Ca nas regiões $3648,49\text{ cm}^{-1}$ e $3673,45\text{ cm}^{-1}$, Calc em $870,46$

cm^{-1} e Gb da região de $3443,58 \text{ cm}^{-1}$, no entanto, observou-se a presença de dois picos intensos de Gb nas regiões de $3432,84 \text{ cm}^{-1}$ e $3463,11 \text{ cm}^{-1}$.

Na profundidade de 0,40 a 0,60 m, nas amostras s-PC 40-60 e s-PD 40-60, foram observadas treze regiões de vibração, não se observando diferenças entre elas; na amostra s-PM 40-60 verificou-se doze regiões de vibração e a ausência do pico correspondente ao mineral Ca em $3648,49 \text{ cm}^{-1}$. Para a fração argila, na amostra a-PC 40-60 foram observadas treze regiões de vibração distintas; na amostra a-PM 40-60, observou-se doze regiões de vibração com a ausência dos picos de Ca nas regiões $3648,49 \text{ cm}^{-1}$ e $3673,45 \text{ cm}^{-1}$; na amostra a-PD 40-60, não foram observadas a presença de Ca nas regiões $3648,49 \text{ cm}^{-1}$ e $3673,45 \text{ cm}^{-1}$, sendo observado o pico de Calc, na região de $870,46 \text{ cm}^{-1}$, mostrando treze regiões de vibração.

De um modo geral, todos os espectros de IV apresentaram muitas semelhanças quanto às regiões de vibração dos minerais, diferenciando-se apenas na ausência ou presença em algumas amostras, de algumas regiões de vibração relacionados aos minerais Ca; Gb e Calc, sendo maiores as diferenças nas amostras da fração argila, para os dois últimos minerais citados, onde o mineral Calc se destacou por ser indicado apenas na fração argila, no manejo PM na profundidade de 0,20 a 0,40 (amostra a-PM 20-40) e no manejo PD na profundidade de 0,40 a 0,60 m (amostra a-PD 40-60).

Nas amostras de solo sem fracionamento físico apareceram indicados dez minerais ao todo, conforme segue: Ha; Ca; Mt; Gb; Gt; Qz; An; Rt; Ve; He e nas amostras da fração argila são indicados onze minerais, sendo os dez mencionados anteriormente e o mineral Calc.

A Tabela 8.1 apresenta um resumo dos minerais indicados em cada uma das amostras pelo IV.

**CAPÍTULO 9 – RESULTADOS E DISCUSSÃO DA ANÁLISE QUALITATIVA
POR DRX**

A utilização desta técnica traz uma importância significativa no reconhecimento mineralógico, qualitativo e quantitativo, do solo estudado e da sua fração argila.

Os resultados qualitativos apresentados neste capítulo são referentes aos minerais identificados nas amostras de solo sem fracionamento físico (GONÇALVES et al., 2007), no modo varredura contínua e para as amostras da fração argila, no modo passo a passo. Não são apresentados aqui os resultados da varredura contínua para a fração argila, julgando-se desnecessárias estas informações, por se tratar de uma análise qualitativa, onde os resultados obtidos nas amostras de solo sem fracionamento físico serviram de guia para a identificação dos minerais, sendo os picos de DRX destes, observados com maior clareza, no modo passo a passo.

Foram utilizadas as mesmas notações adotadas no Capítulo 8, para as amostras, tanto do solo sem fracionamento físico, como da fração argila, nos diferentes manejos e profundidades e as notações para os minerais encontrados, assim como no IV, são: quartzo (Qz); gibbsita (Gb); caulinita (Ca); haloisita (Ha); montmorilonita (Mt); rutílio (Rt); hematita (He); vermiculita (Ve); anatásio (An); goethita (Gt); calcita (Calc); com o acréscimo do mineral magnetita, cuja notação utilizada é Mg.

Tomou-se como ponto de partida para a identificação dos minerais nas amostras de solo sem fracionamento físico e as respectivas frações argila, os três picos mais intensos de DRX, conforme a literatura indicada no Capítulo 3.

Como é uma análise qualitativa, não foi levado em consideração a diferença entre as intensidades dos picos de DRX, para as diferentes amostras, apenas verificou-se a presença ou ausência de determinado pico de DRX característico.

São apresentados em tabelas, os valores dos três picos mais intensos de cada mineral encontrado nas amostras, comparando-se com seus valores segundo dados da literatura, conforme apresentado no Capítulo 3.

Ocorreram algumas sobreposições de picos para alguns minerais, devido à grande proximidade dos valores dos picos característicos de determinados minerais, sendo os mesmos indicados, quando necessário, pela presença de dois ou mais minerais no mesmo pico observado.

Os valores médios aproximados, dos picos de DRX observados e os valores da literatura, relacionados aos minerais presentes nas nove amostras de solo sem fracionamento físico e nas nove amostras da fração argila estão na Tabela 9.1, para fins de comparação e discussão dos resultados.

9.1 RESULTADOS PARA AMOSTRAS DO SOLO SEM FRACIONAMENTO FÍSICO

Algumas amostras apresentaram diferenças quanto à presença de determinados minerais, sendo estas situações apresentadas logo abaixo dos referidos difratogramas.

As figuras: 9.1, 9.2, 9.3, 9.4, representam os difratogramas das amostras: s-PC 0-20; s-PM 40-60; s-PD 20-40; s-PD 40-60, os quais apresentaram resultados semelhantes.

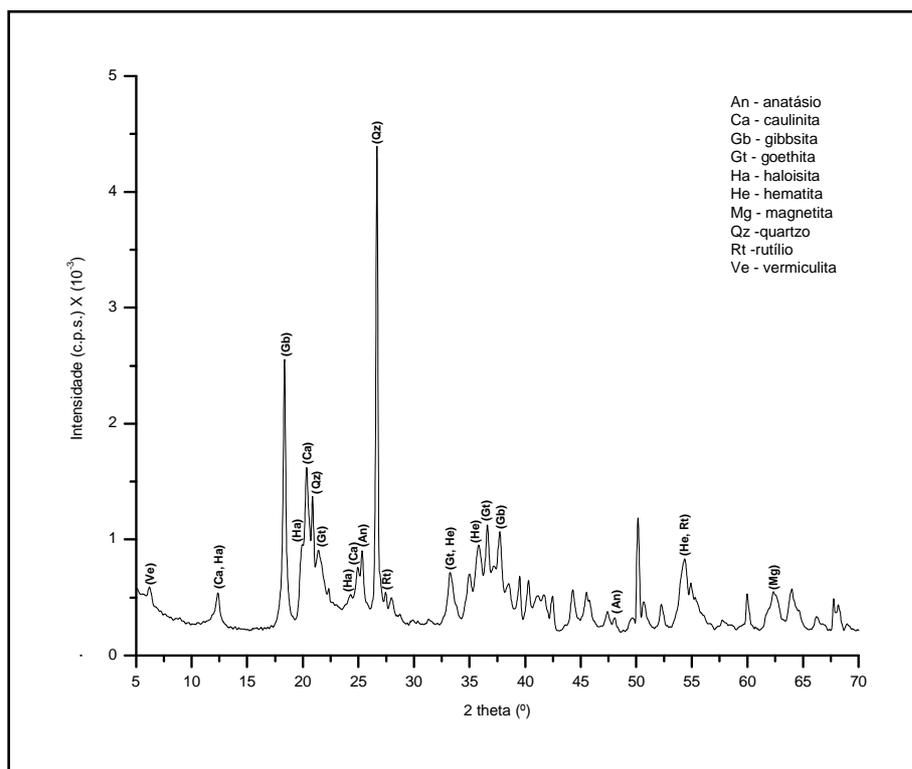


Figura 9.1 – Picos de DRX observados para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PC e na profundidade de 0,0 a 0,20 m.

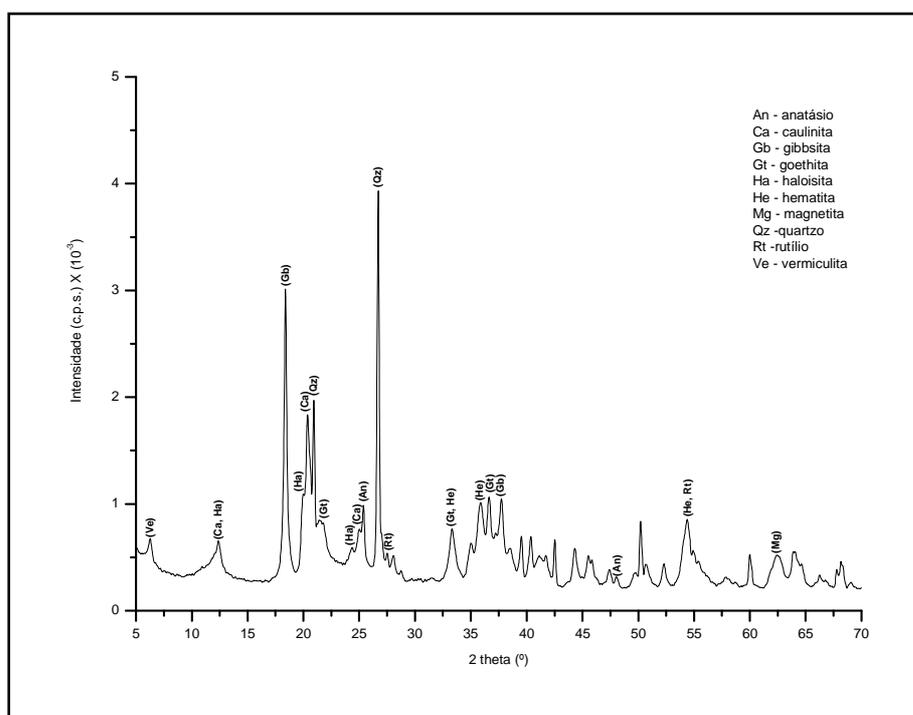


Figura 9.2 – Picos de DRX, observados para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PM e na profundidade de 0,40 a 0,60 m.

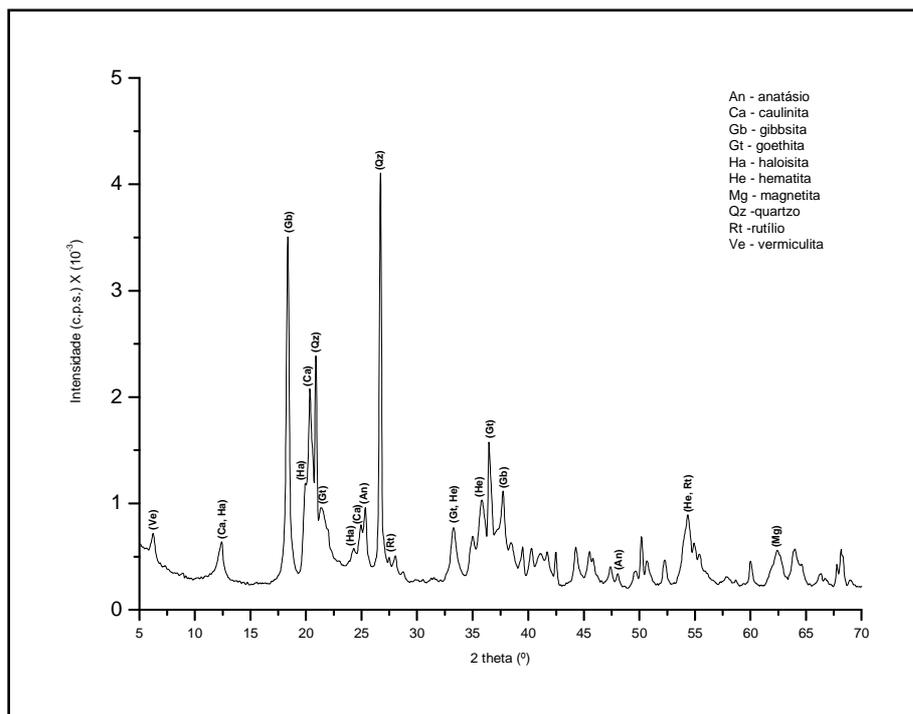


Figura 9.3 – Picos de DRX, observados para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PD e na profundidade de 0,20 a 0,40 m.

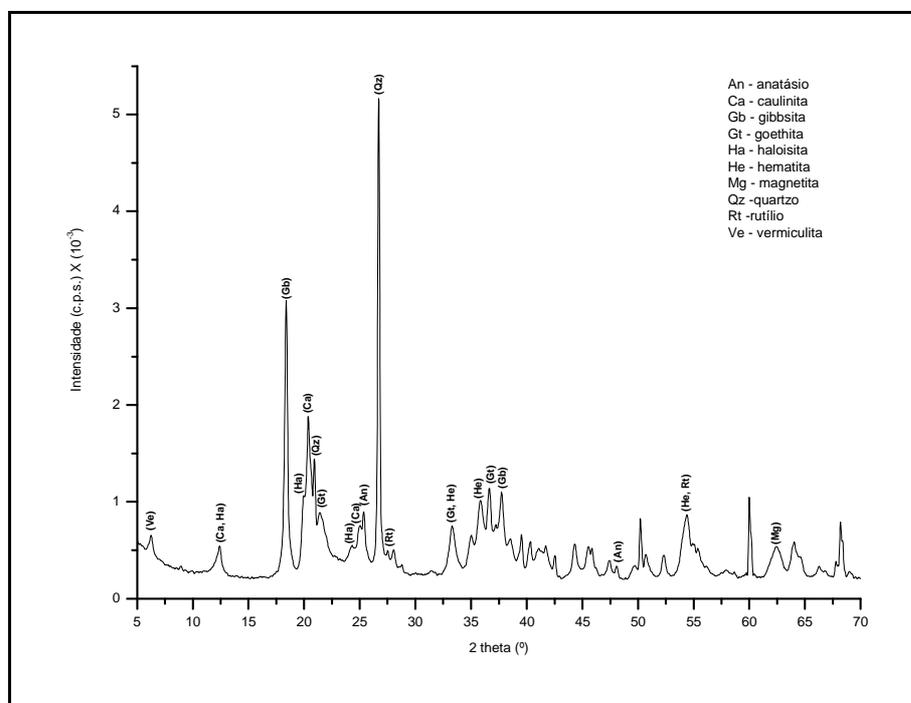


Figura 9.4 – Picos de DRX, observados para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PD e na profundidade de 0,40 a 0,60 m.

Foram identificados ao todo dez minerais: Ve; Mg; Gb; An; Rt; Ca; Ha; Qz; Gt e He, por meio dos picos de DRX mais intensos indicados na Tabela 9.1, para as amostras de solo sem fracionamento físico. Os picos de DRX dos minerais Calc e Mt, não foram observados nestas amostras de solo.

As figuras: 9.5, 9.6, 9.7, 9.8, 9.9, representam os difratogramas das amostras: s-PC 20-40; s-PC 40-60; s-PM 0-20; s-PM 20-40; s-PD 0-20, os quais apresentaram resultados semelhantes.

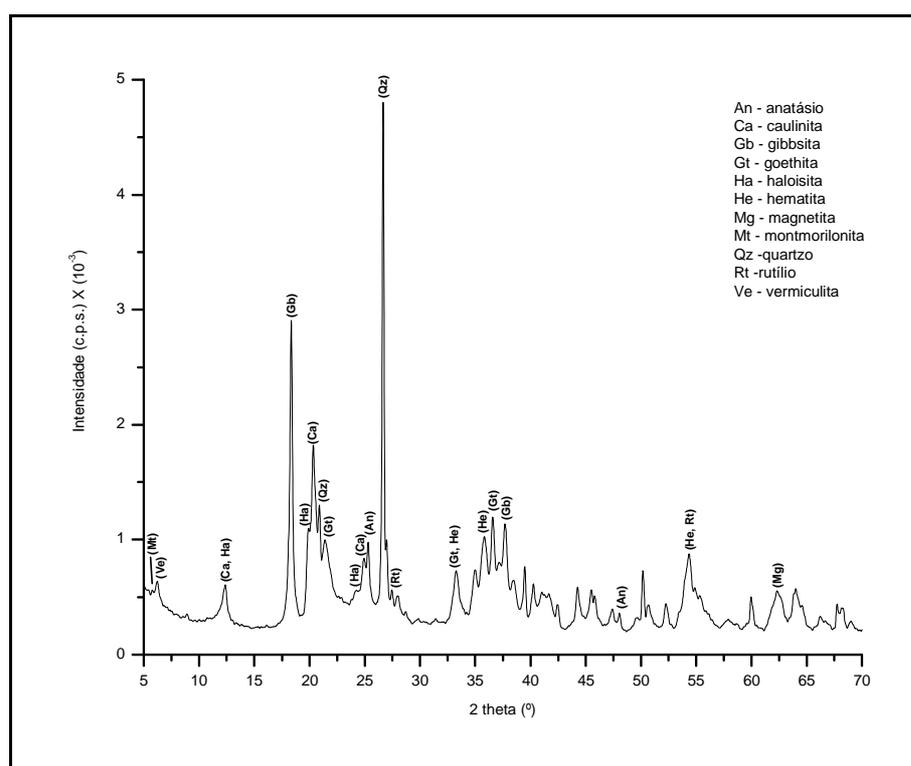


Figura 9.5 – Picos de DRX, observados para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PC e na profundidade de 0,20 a 0,40 m.

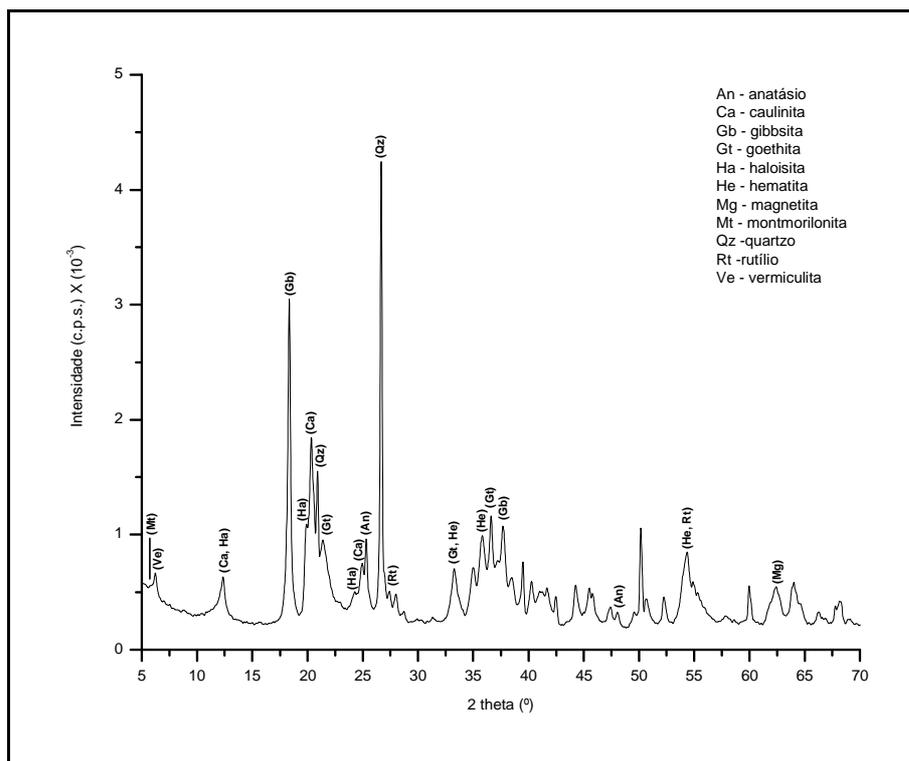


Figura 9.6 – Picos de DRX, observados para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PC e na profundidade de 0,40 a 0,60 m.

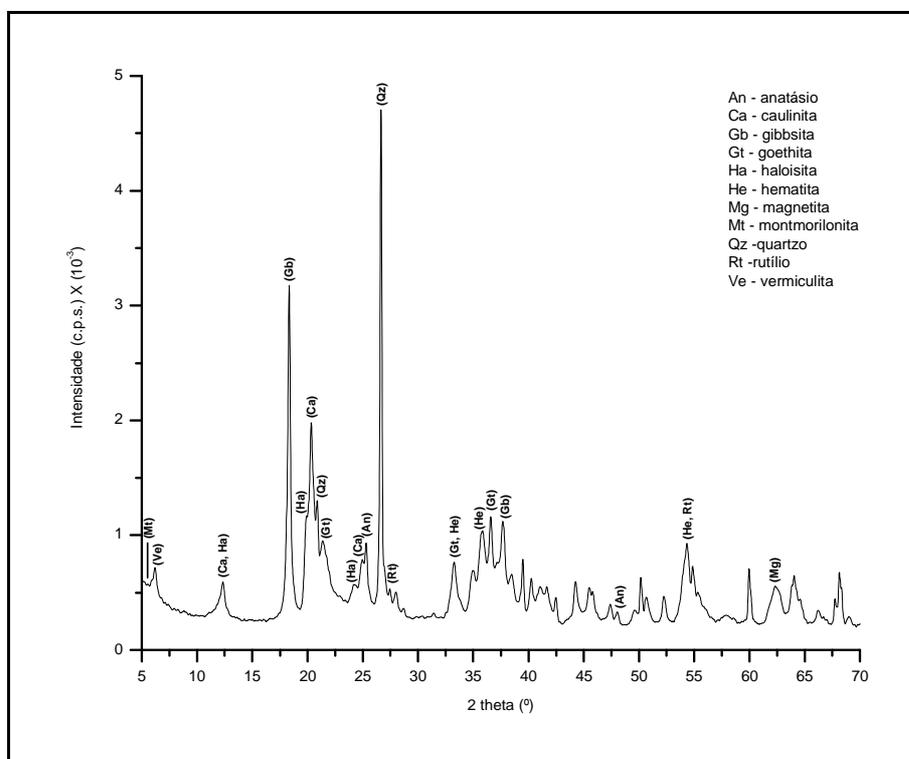


Figura 9.7 – Picos de DRX, observados para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PM e na profundidade de 0,0 a 0,20 m.

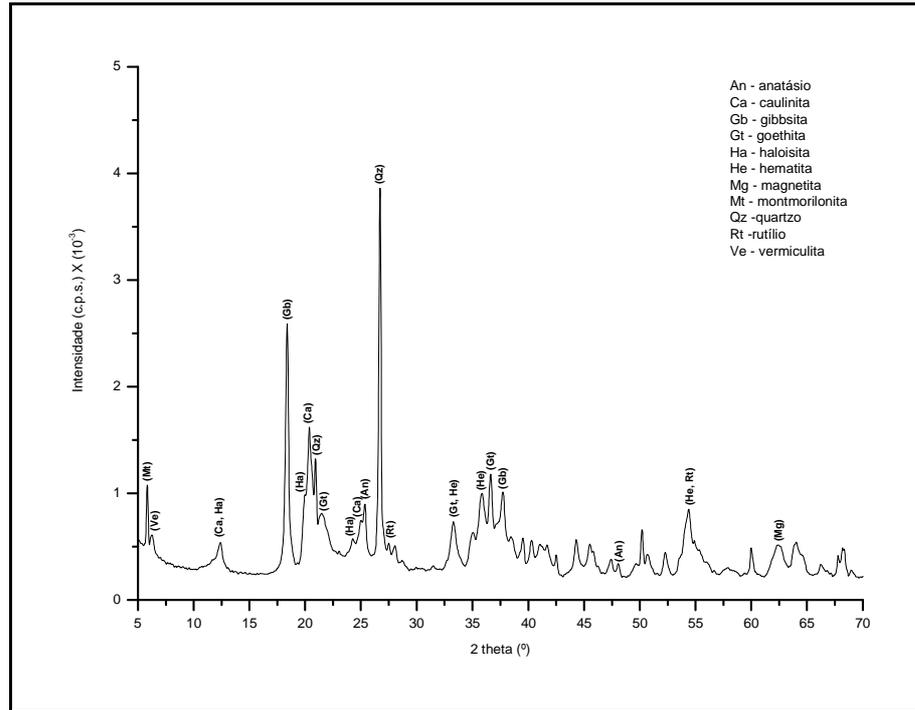


Figura 9.8 – Picos de DRX, observados para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PM e na profundidade de 0,20 a 0,40 m.

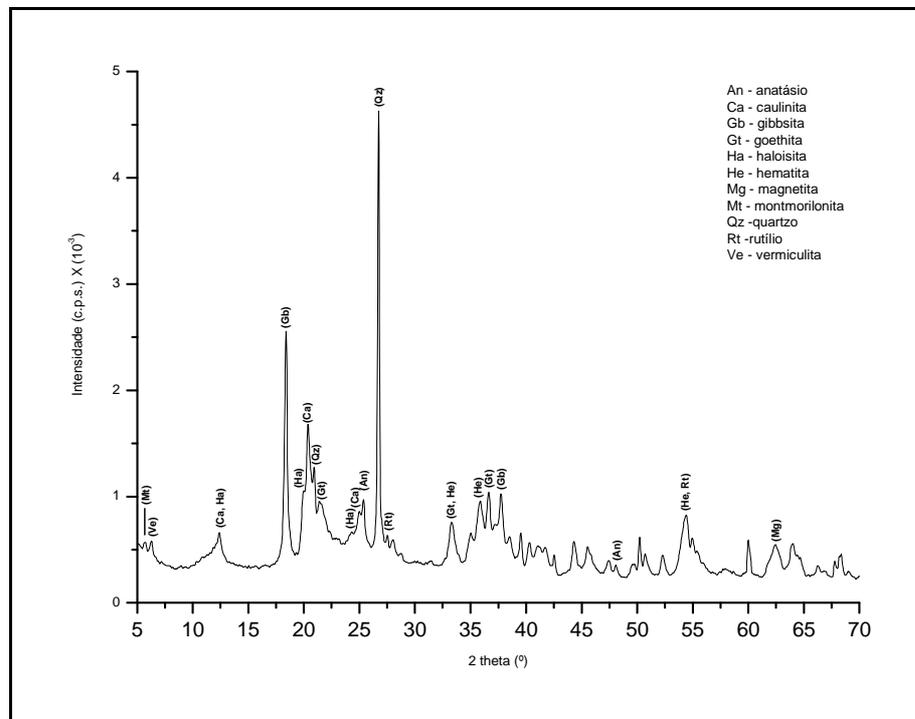


Figura 9.9 – Picos de DRX, observados para a amostra de solo sem fracionamento físico no manejo PD e na profundidade de 0,0 a 0,20 m.

Foram identificados ao todo, por meio dos picos de DRX mais intensos, onze minerais: Ve; Mg; Gb; An; Rt; Ca; Ha; Qz; Gt; He e o pico bastante sutil do mineral Mt, conforme indicado na Tabela 9.1, para as amostras de solo sem fracionamento físico. Os picos de DRX do mineral Calc, não foram observados.

9.2 RESULTADOS PARA AMOSTRAS DAS FRAÇÕES ARGILA

Os difratogramas são apresentados na seqüência, com a mesma notação utilizada nas amostras de solo sem fracionamento físico, para os manejos, profundidades e minerais.

Algumas amostras apresentaram diferenças quanto à presença de alguns minerais, sendo estas situações apresentadas logo abaixo dos referidos difratogramas.

As figuras: 9.10, 9.11, 9.12, 9.13, representam os difratogramas das amostras: a-PC 0-20; a-PC 40-60; a-PM 40-60; a-PD 40-60, os quais apresentaram resultados semelhantes.

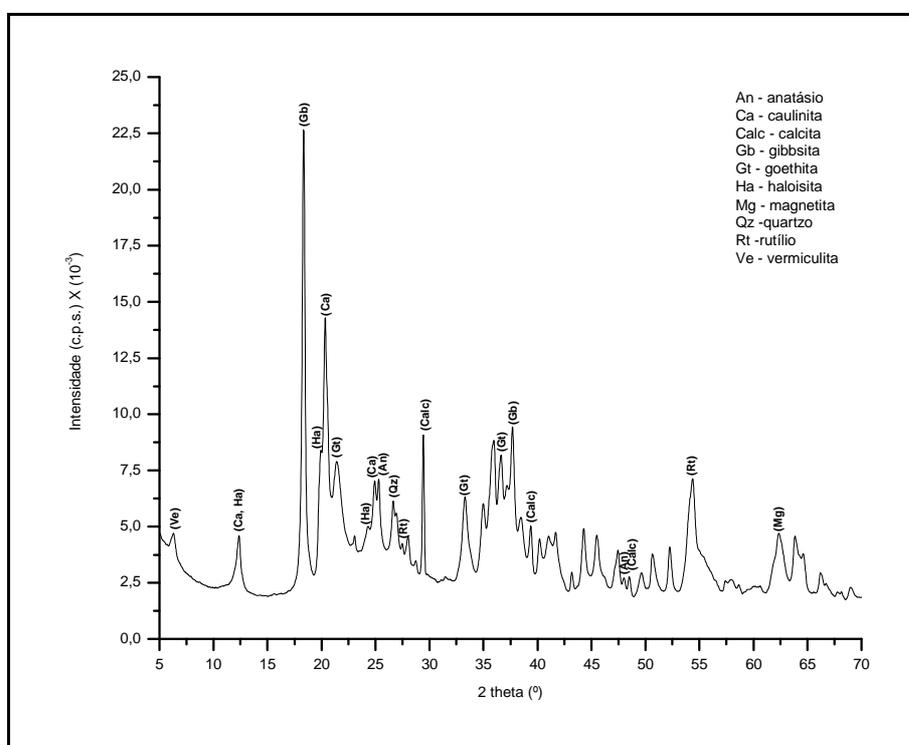


Figura 9.10 – Picos de DRX, observados para a amostra da fração argila no manejo PC e na profundidade de 0,0 a 0,20 m.

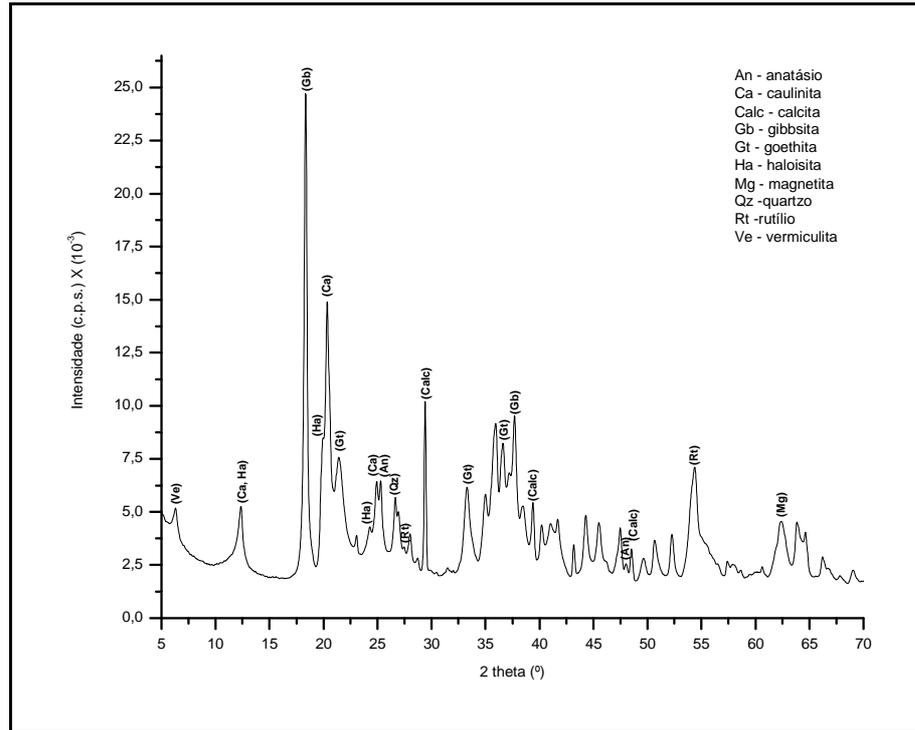


Figura 9.11 – Picos de DRX, observados para a amostra da fração argila no manejo PC e na profundidade de 0,40 a 0,60 cm.

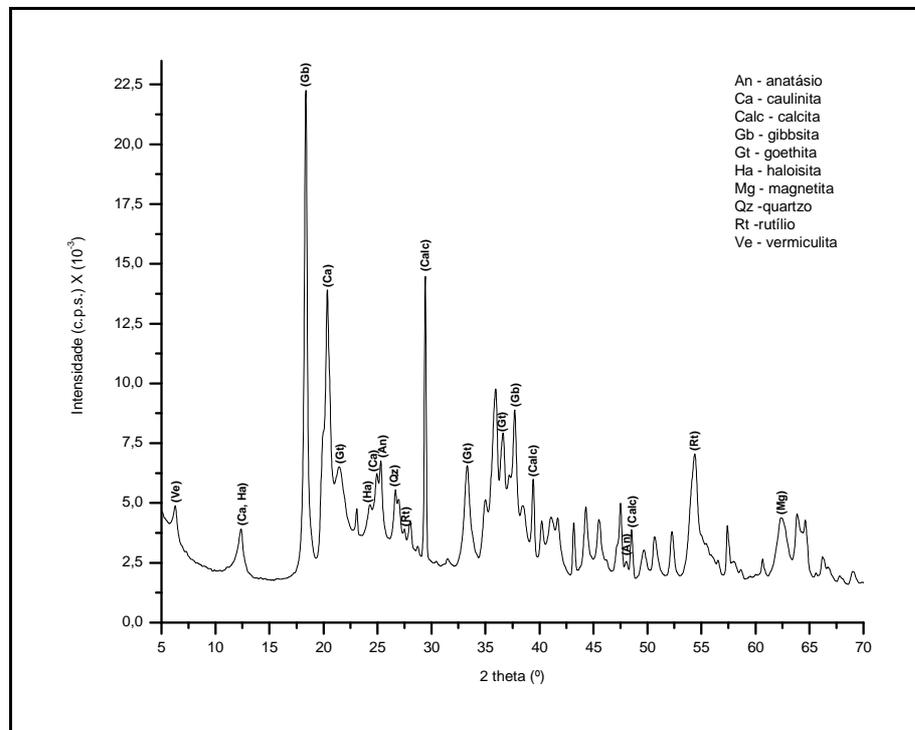


Figura 9.12 – Picos de DRX, observados para a amostra da fração argila no manejo PM e na profundidade de 0,40 a 0,60 m.

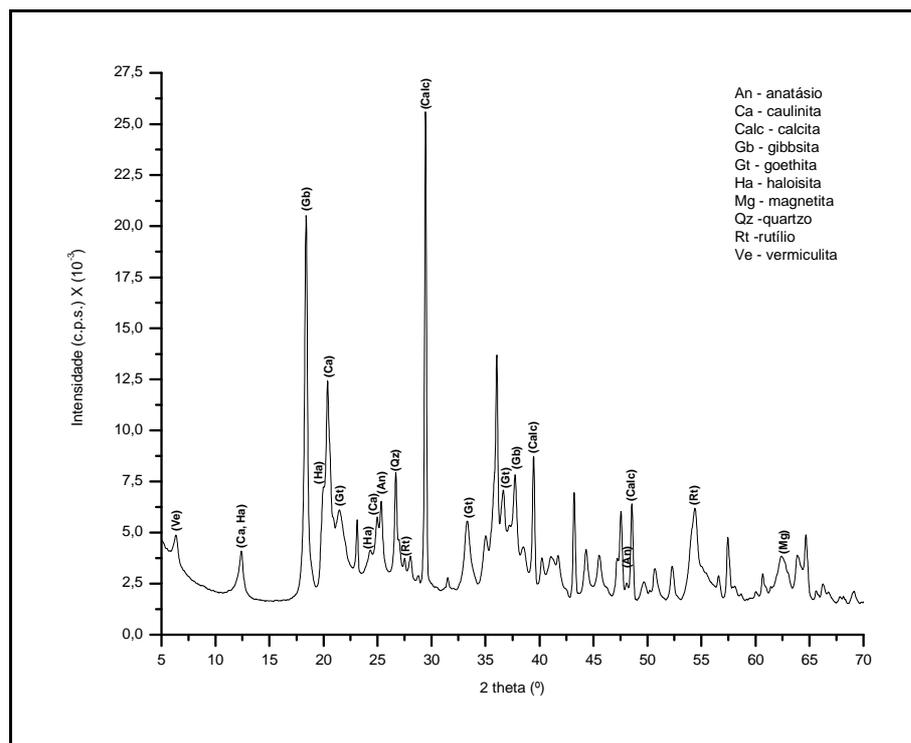


Figura 9.13 – Picos de DRX, observados para a amostra da fração argila no manejo PD e na profundidade de 0,40 a 0,60 m.

Foram identificados para estas amostras, dez minerais: Ve; Ca; Ha; Gb; Gt; An; Qz; Rt; Calc e Mg. Não foram observados nenhum pico de DRX característico para os minerais He e Mt, nesta amostra da fração argila.

A figura 9.14 representa o difratograma da amostra a-PM 0-20.

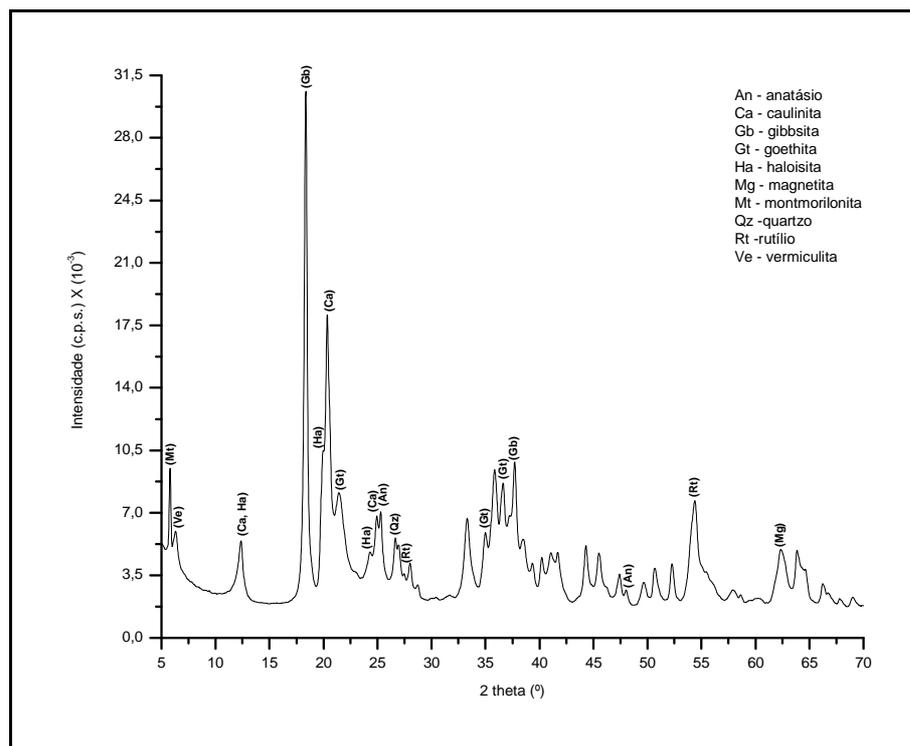


Figura 9.14 – Picos de DRX, observados para a amostra da fração argila no manejo PM e na profundidade de 0,0 a 0,20 m.

Nesta amostra, foram identificados dez minerais: Mt; Ve; Ca; Ha; Gb; Gt; An; Qz; Rt e Mg; não sendo observado nenhum pico característico de DRX dos minerais He e Calc.

As figuras: 9.15, 9.16, 9.17, 9.18, representam os difratogramas das amostras: a-PC 20-40; a-PM 20-40; a-PD 0-20; a-PD 20-40, os quais apresentaram resultados semelhantes.

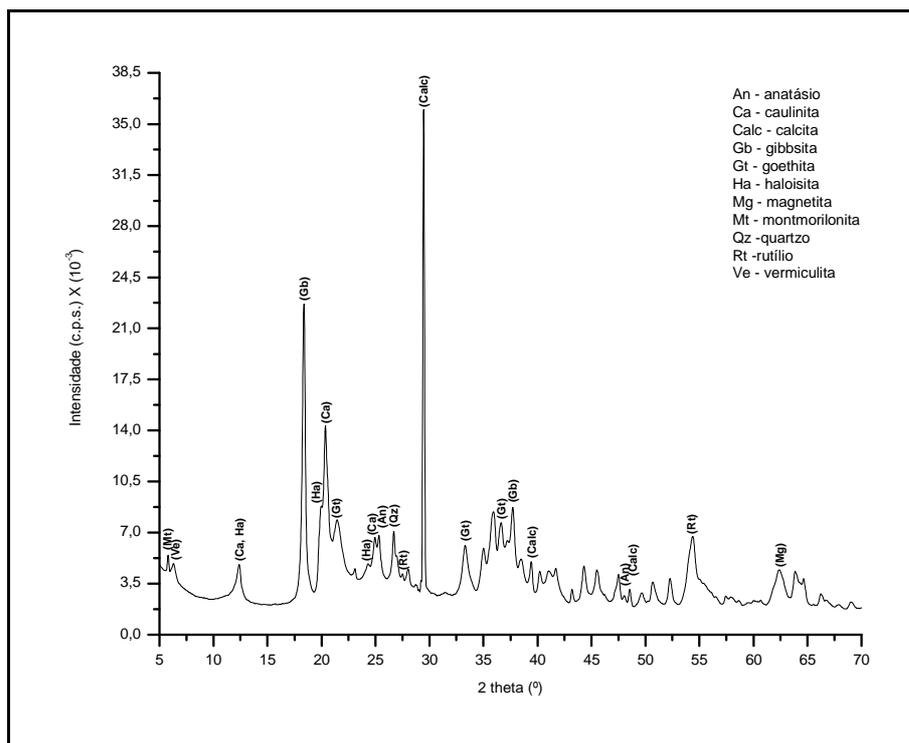


Figura 9.15 – Picos de DRX, observados para a amostra da fração argila no manejo PC e na profundidade de 0,20 a 0,40 m.

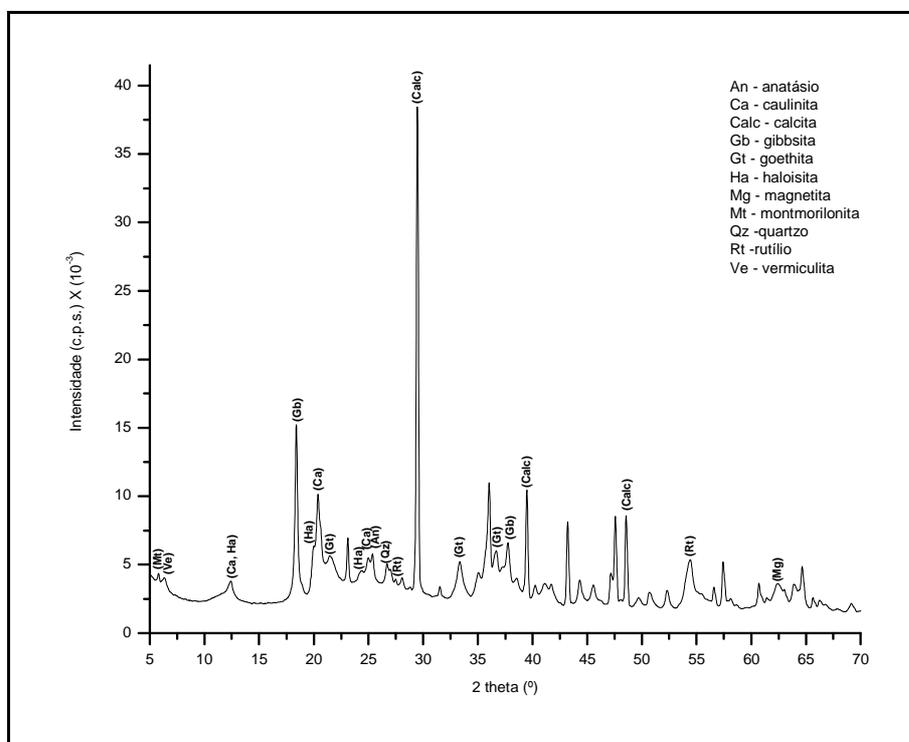


Figura 9.16 – Picos de DRX, observados para a amostra da fração argila no manejo PM e na profundidade de 0,20 a 0,40 m.

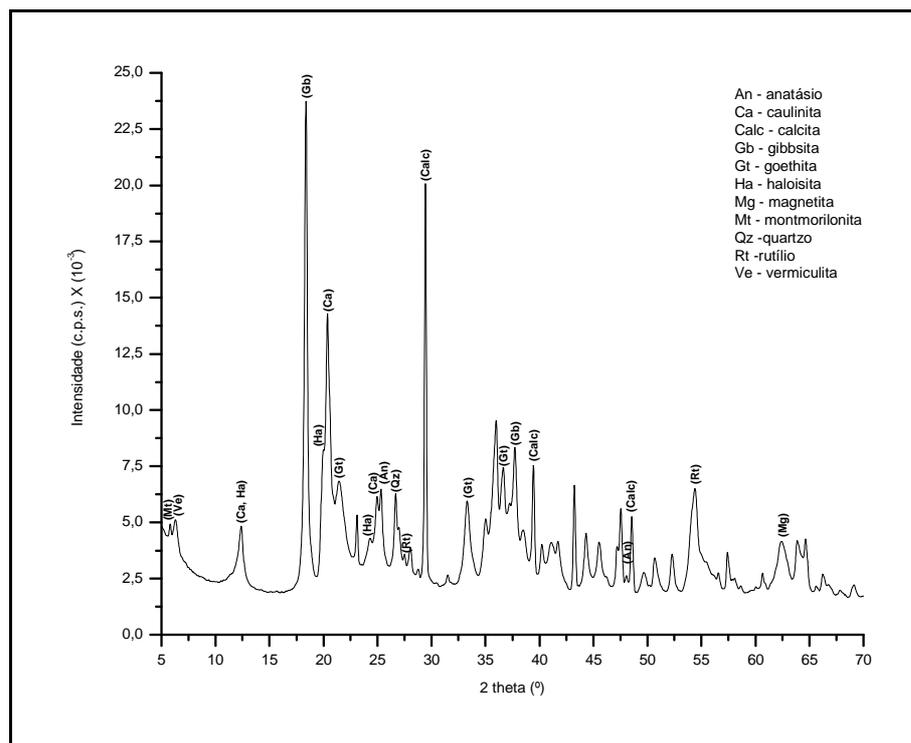


Figura 9.17 – Picos de DRX, observados para a amostra da fração argila no manejo PD e na profundidade de 0,0 a 0,20 m.

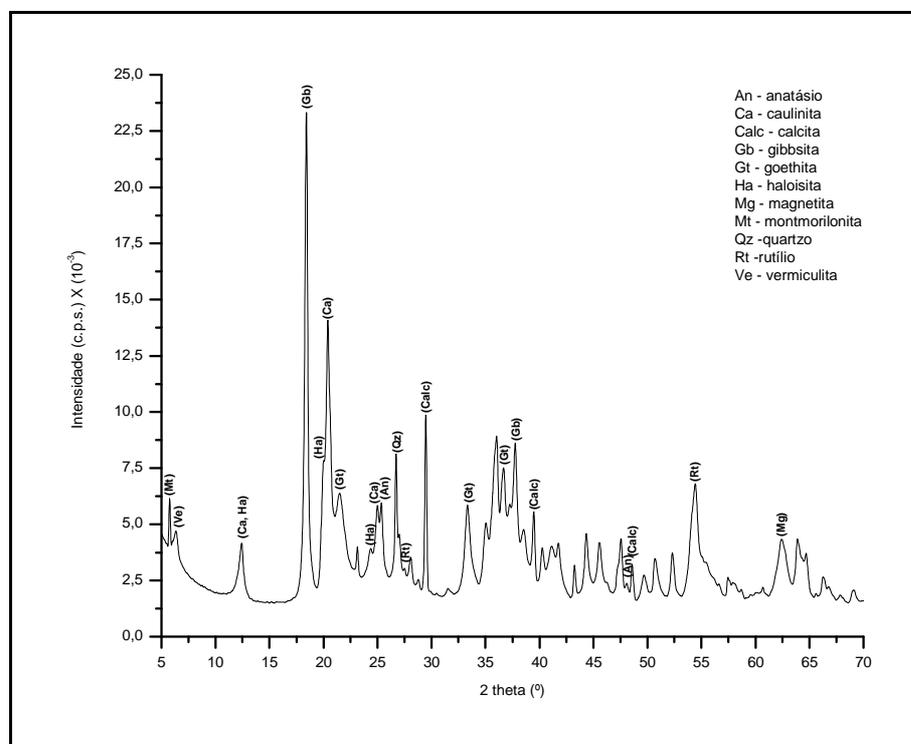


Figura 9.18 – Picos de DRX, observados para a amostra da fração argila no manejo PD e na profundidade de 0,20 a 0,40 m.

Foram identificados nestas amostras onze minerais: Mt; Ve; Ca; Ha; Gb; Gt; An; Qz;

Rt; Calc e Mg; não sendo observado nenhum dos picos característicos de DRX do mineral He.

Tabela 9.1 – Picos de DRX (2 θ) observadas e de acordo com a literatura para as amostras de solo sem fracionamento físico em comparação com as amostras das respectivas frações argila.

| Mineral identificado | Picos de DRX (2 θ) observados – amostras de solo sem fracionamento físico | Picos de DRX (2 θ) observados – amostras das frações argila | Picos de DRX (2 θ) – de acordo com as referências (citadas no Capítulo 3) |
|----------------------|--|--|---|
| Qz | 26,48 | 26,69 | 26,65 (69 %) |
| | 26,48 | 26,69 | 26,65 (30,10 %) |
| | 20,90 | Não observado. | 20,87 (19,93 %) |
| Ca | 12,39 | 12,39 | 12,37 (100 %) |
| | 24,97 | 24,96 | 24,89 (61,53 %) |
| | 20,35 | 20,36 | 20,36 (51,82 %) |
| Ha | 20,35 | 19,96 | 20,09 (100 %) |
| | 12,39 | 12,39 - Não observado nas amostras: a-PM 40-60; | 12,12 (65 %) |
| | 24,27 | 24,29 | 24,59 (60 %) |
| Mt | 5,73 – Não observado nas amostras: s-PC 0-20; s-PM 40-60; s-PD 20-40 e s-PD 40-60. | 5,76 - Não observado nas amostras: a-PC 0-20; a-PC 40-60; a-PM 40-60 e a-PD 40-60. | 5,89 (100 %) |
| | Não observado. | Não observado. | 17,74 (2,93 %) |
| | Não observado. | Não observado. | 19,77 (2,29 %) |
| Ve | 6,23 | 6,30 | 6,16 (100 %) |
| | Não observado. | Não observado. | 37,55 (17,03 %) |
| | Não observado. | Não observado. | 31,17 (9,78 %) |
| An | 25,34 | 25,33 | 25,33 (100 %) |
| | 48,05 | 48,05 - Não observado na amostra: a-PM 20-40; | 48,09 (28,07 %) |
| | Não observado. | Não observado. | 37,82 (20,24 %) |
| Rt | 27,48 | 27,48 | 27,46 (100 %) |
| | 54,38 | 54,38 | 54,37 (55,31 %) |
| | Não observado. | Não observado. | 36,11 (45,49 %) |
| Gb | 18,37 | 18,37 | 18,28 (100 %) |
| | Não observado. | Não observado. | 20,27 (35,12 %) |
| | 37,72 | 37,72 | 37,64 (19,43 %) |
| He | 33,28 | Não observado. | 33,15 (100 %) |
| | 35,84 | Não observado. | 35,64 (73,67 %) |
| | 54,37 | Não observado. | 54,05 (45,13 %) |
| Gt | 21,41 | 21,43 | 21,29 (100 %) |
| | 36,59 | 36,65 | 36,75 (77,55 %) |
| | 33,28 | 33,31 | 33,31 (46,86 %) |
| Mg | Não observado. | Não observado. | 35,44 (100 %) |
| | 62,39 | 62,40 | 62,55 (85 %) |
| | Não observado. | Não observado. | 56,96 (85 %) |
| Calc | Não observado. | 29,45 Não observado na amostra: a-PM 0-20 | 29,40 (100 %) |
| | Não observado. | 48,53 Não observado na amostra: a-PM 0-20 | 48,50 (29,67 %) |
| | Não observado. | 39,43 Não observado na amostra: a-PM 0-20 | 39,41 (27,99 %) |

9.3 DISCUSSÃO

Pode-se observar pela Tabela 9.1, variações na verificação de alguns picos de DRX dos minerais, ora aparecendo em algumas amostras e outras vezes não sendo observados.

Quanto aos minerais presentes nas amostras de solo sem fracionamento físico e fração argila, em geral, os minerais identificados coincidiram em relação aos picos de DRX característicos, conforme é indicado na Tabela 9.1, exceto para os minerais Calc; Mt e He, que se destacaram quanto à presença ou ausência nas diferentes amostras.

Nas amostras de solo sem fracionamento físico não foi observado a presença dos picos de DRX característicos para o mineral Calc, sendo que, nas amostras da fração argila, este mineral apenas não foi identificado na amostra a-PM 0-20.

O mineral He teve seus picos de DRX característicos identificados em todas as amostras de solo sem fracionamento físico embora, em alguns casos, tenha aparecido com outros minerais, devido à proximidade e sobreposição de picos, mas, nas amostras da fração argila, este mineral não foi observado.

O único pico mais intenso de DRX, característico da Mt foi identificado tanto nas amostras de solo sem fracionamento físico como nas amostras da fração argila, porém, não regularmente. Esse mineral não pode ser identificado nas seguintes amostras de solo: s-PC 0-20; s-PM 40-60; s-PD 20-40 e s-PD 40-60 e nas de fração argila: a-PC 0-20; a-PC 40-60; a-PM 40-60 e a-PD 40-60. Pelo exposto, observa-se que, tanto nas amostras de solo como da respectiva fração argila, o pico da Mt não foi observado, não coincidindo apenas para as amostras PD 20-40 de solo e fração argila.

Assim, por meio da identificação qualitativa pela DRX, de um modo geral, para as amostras de solo sem fracionamento físico, foram identificados onze minerais, dentre os quais dez indicados pelo IV e um observado pela DRX, sendo eles, respectivamente: Ha; Ca; Mt; Gb; Gt; Qz; An; Rt; Ve, He e Mg; não sendo observada a presença do mineral Calc em

nenhuma destas amostras. Comparando-se os manejos entre si, nas diferentes profundidades, os picos de DRX característicos dos minerais coincidiram, com exceção da Mt, não sendo observada nas amostras: s-PC 0-20; s-PM 40-60; s-PD 20-40 e s-PD 40-60.

Quanto às amostras das frações argila, foram observados onze minerais, confirmando os indicados pelo IV, para a fração argila, sendo os minerais identificados pela DRX: Ha; Ca; Mt; Gb; Gt; Qz; An; Rt; Ve; Calc e Mg, não sendo verificada a presença do mineral He em nenhuma das referidas amostras. Ao se comparar as amostras entre si, nas diferentes profundidades, observou-se, assim como nas amostras de solo sem fracionamento físico, que os picos de DRX característicos da maioria dos minerais coincidiram, com exceção da Mt, não observada nas amostras: a-PC 0-20; a-PC 40-60; a-PM 40-60 e a-PD 40-60. O mineral Calc não foi observado apenas na amostra a-PM 0-20.

A Tabela 9.2 apresenta o comparativo das amostras com os minerais identificados em cada amostra.

Tabela 9.2 – Tabela comparativa das amostras de solo sem fracionamento físico e da fração argila, com os minerais identificados.

| Solo sem fracionamento | Ve | Mg | Gb | An | Rt | Ca | Ha | Qz | Gt | He | Mt | Calc |
|------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|---------|---------|---------|
| s-PC 0-20 | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | Não obs | Não obs |
| s-PC 20-40 | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | Não obs |
| s-PC 40-60 | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | Não obs |
| s-PM 0-20 | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | Não obs |
| s-PM 20-40 | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | Não obs |
| s-PM 40-60 | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | Não obs | Não obs |
| s-PD 0-20 | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | Não obs |
| s-PD 20-40 | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | Não obs | Não obs |
| s-PD 40-60 | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | Não obs | Não obs |
| Fração argila | Ve | Mg | Gb | An | Rt | Ca | Ha | Qz | Gt | He | Mt | Calc |
| a-PC 0-20 | x | x | x | x | x | x | x | x | x | Não obs | Não obs | x |
| a-PC 20-40 | x | x | x | x | x | x | x | x | x | Não obs | x | x |
| a-PC 40-60 | x | x | x | x | x | x | x | x | x | Não obs | Não obs | x |
| a-PM 0-20 | x | x | x | x | x | x | x | x | x | Não obs | x | Não obs |
| a-PM 20-40 | x | x | x | x | x | x | x | x | x | Não obs | x | x |
| a-PM 40-60 | x | x | x | x | x | x | x | x | x | Não obs | Não obs | x |
| a-PD 0-20 | x | x | x | x | x | x | x | x | x | Não obs | x | x |
| a-PD 20-40 | x | x | x | x | x | x | x | x | x | Não obs | x | x |
| a-PD 40-60 | x | x | x | x | x | x | x | x | x | Não obs | Não obs | x |

**CAPÍTULO 10 – ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS
QUANTITATIVOS DA DRX E O MR PARA A FRAÇÃO ARGILA**

A DRX juntamente com o MR são poderosas ferramentas na determinação quantitativa das fases minerais presentes nas amostras da fração argila do solo estudado.

A utilização do MR, neste trabalho teve como objetivo, contribuir com suas informações na área de ciência do solo, sendo aplicada na quantificação mineralógica da fração argila de um Latossolo Vermelho Distrófico, de Ponta Grossa, Paraná, como já foi dito anteriormente.

As figuras a seguir mostram os perfis dos difratogramas, ajustados pelo MR na cor vermelha, sobrepostos aos sinais “+”, em preto, representando as intensidades observadas. Abaixo dos mesmos, são indicadas as reflexões em 2θ para as fases minerais componentes de cada amostra e, em verde, a diferença entre as intensidades observadas e calculadas.

Os resultados da quantificação das amostras da fração argila, pelo MR, estão indicados nas Tabelas 10.1 a 10.9, seguidos dos seus respectivos difratogramas.

10.1 RESULTADOS DO REFINAMENTO PELO MR

– Resultados da amostra a-PC 0-20

Tabela 10.1 – Resultados encontrados pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PC e na profundidade de 0,0 a 0,20 m.

| FASES | R _B % | R _F % | % MASSA | ÍNDICES GERAIS | |
|-------|------------------|------------------|----------|--------------------|-----------------------|
| Qz | 3,10 | 1,71 | 5 (2) | R _p % | 6,52 |
| Gb | 4,01 | 3,03 | 24,0 (7) | | |
| An | 7,27 | 2,93 | 9 (2) | R _{WP} % | 8,39 |
| Rt | 6,35 | 4,42 | 2 (4) | | |
| He | 4,00 | 2,13 | 11 (2) | R _{EXP} % | 1,66 |
| Gt | 3,13 | 1,47 | 7 (1) | | |
| Mg | 1,68 | 1,01 | 5 (2) | S | 5,05 |
| Ca | 6,12 | 3,08 | 18 (1) | | |
| Ha | 5,98 | 3,46 | 14 (3) | | |
| Calc | 8,10 | 3,82 | 3 (2) | Radiação de fundo: | polinômio de 5ª ordem |
| Ve | 26,02 | 4,37 | 2 (5) | | |

Nesta amostra, a quantificação indicou a presença predominante dos seguintes minerais em ordem decrescente de porcentagem em massa: Gb; Ca; Ha; He; An; Gt; Mg; Qz; Calc; Ve e Rt; conforme os valores indicados na Tabela 10.1.

No difratograma apresentado na Figura 10.1, pode-se observar um bom ajuste do perfil pelo MR, e a linha em verde mostra pequena diferença entre as intensidades observadas e calculadas, onde o valor de S indicado foi 5,05.

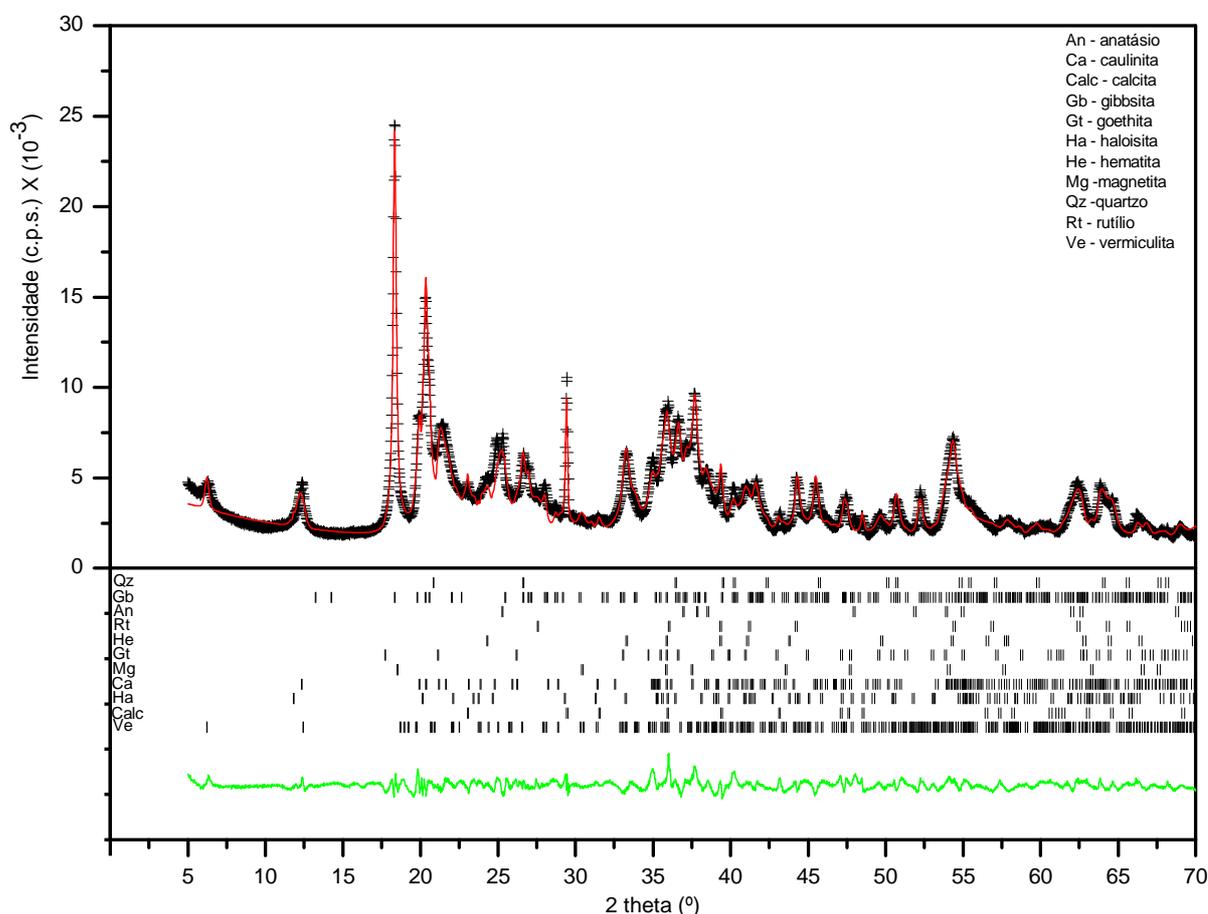


Figura 10.1 – Perfil ajustado pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PC e na profundidade de 0,0 a 0,20 m.

– Resultados da amostra a-PC 20-40

Tabela 10.2 – Resultados encontrados pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PC e na profundidade de 0,20 a 0,40 m.

| FASES | R _B % | R _F % | % MASSA | ÍNDICES GERAIS | |
|-------|------------------|------------------|----------|--------------------|-----------------------|
| Qz | 2,85 | 2,04 | 4 (3) | | |
| Gb | 5,32 | 3,98 | 18,6 (9) | R _P % | 7,37 |
| An | 8,64 | 4,10 | 6 (2) | | |
| Rt | 5,89 | 4,92 | 1 (5) | R _{WP} % | 9,85 |
| He | 4,14 | 2,75 | 6 (2) | | |
| Gt | 4,94 | 5,54 | 6 (2) | R _{EXP} % | 1,64 |
| Mg | 6,04 | 3,04 | 5 (3) | | |
| Ca | 7,75 | 4,31 | 12 (2) | S | 5,99 |
| Ha | 4,56 | 3,33 | 14 (3) | | |
| Calc | 16,98 | 8,50 | 25 (1) | Radiação de fundo: | polinômio de 5ª ordem |
| Mt | 13,63 | 13,18 | <1 | | |
| Ve | 9,76 | 4,73 | <1 | | |

Nesta amostra, a quantificação indicou a presença predominante dos seguintes minerais em ordem decrescente de porcentagem em massa: Calc; Gb; Ha; Ca; Gt; He; An; Mg; Qz; Ve; Rt e Mt, esses dois últimos com quantidade inferior a 1 %, conforme os valores indicados na Tabela 10.2.

No difratograma da amostra em questão, apresentado na Figura 10.2, pode-se observar que para o ajuste do perfil, com os minerais Calc e Mt houve dificuldade, onde o valor de S indicado foi 5,99.

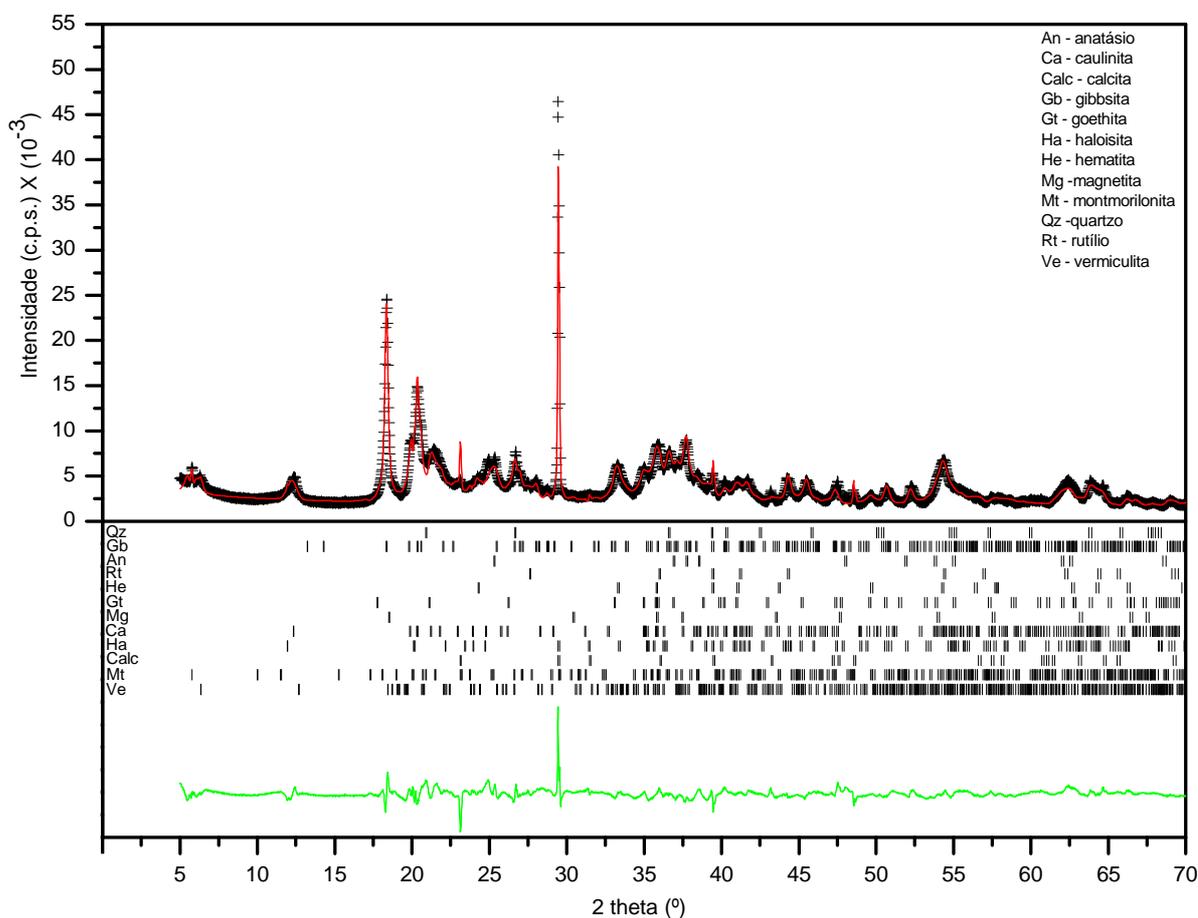


Figura 10.2 – Perfil ajustado pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PC e na profundidade de 0,20 a 0,40 m.

– Resultados da amostra a-PC 40-60

Tabela 10.3 – Resultados encontrados pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PC e na profundidade de 40,0 a 60,0 m.

| FASES | R _B % | R _F % | % MASSA | ÍNDICES GERAIS | |
|-------|------------------|------------------|----------|--------------------|-----------------------|
| Qz | 3,86 | 2,53 | 3 (4) | R _P % | 7,34 |
| Gb | 4,06 | 3,42 | 28,2 (7) | | |
| An | 8,88 | 3,11 | 8 (2) | R _{WP} % | 9,28 |
| Rt | 8,63 | 7,03 | 2 (5) | | |
| He | 4,79 | 3,20 | 9 (2) | R _{EXP} % | 1,69 |
| Gt | 3,17 | 2,17 | 4 (2) | | |
| Mg | 4,35 | 2,12 | 10 (2) | S | 5,50 |
| Ca | 7,82 | 3,90 | 19 (1) | | |
| Ha | 5,02 | 3,78 | 11 (3) | Radiação de fundo: | polinômio de 5ª ordem |
| Calc | 8,62 | 4,82 | 4 (2) | | |
| Ve | 24,07 | 4,68 | 2 (6) | | |

Nesta amostra, a quantificação indicou a presença predominante dos seguintes minerais em ordem decrescente de porcentagem em massa: Gb; Ca; Ha; Mg; He; An; Gt; Calc; Qz; Ve e Rt, conforme os valores indicados na Tabela 10.3.

No difratograma apresentado na Figura 10.3, observa-se um ajuste do perfil, indicado pelo valor razoável de S em 5,50.

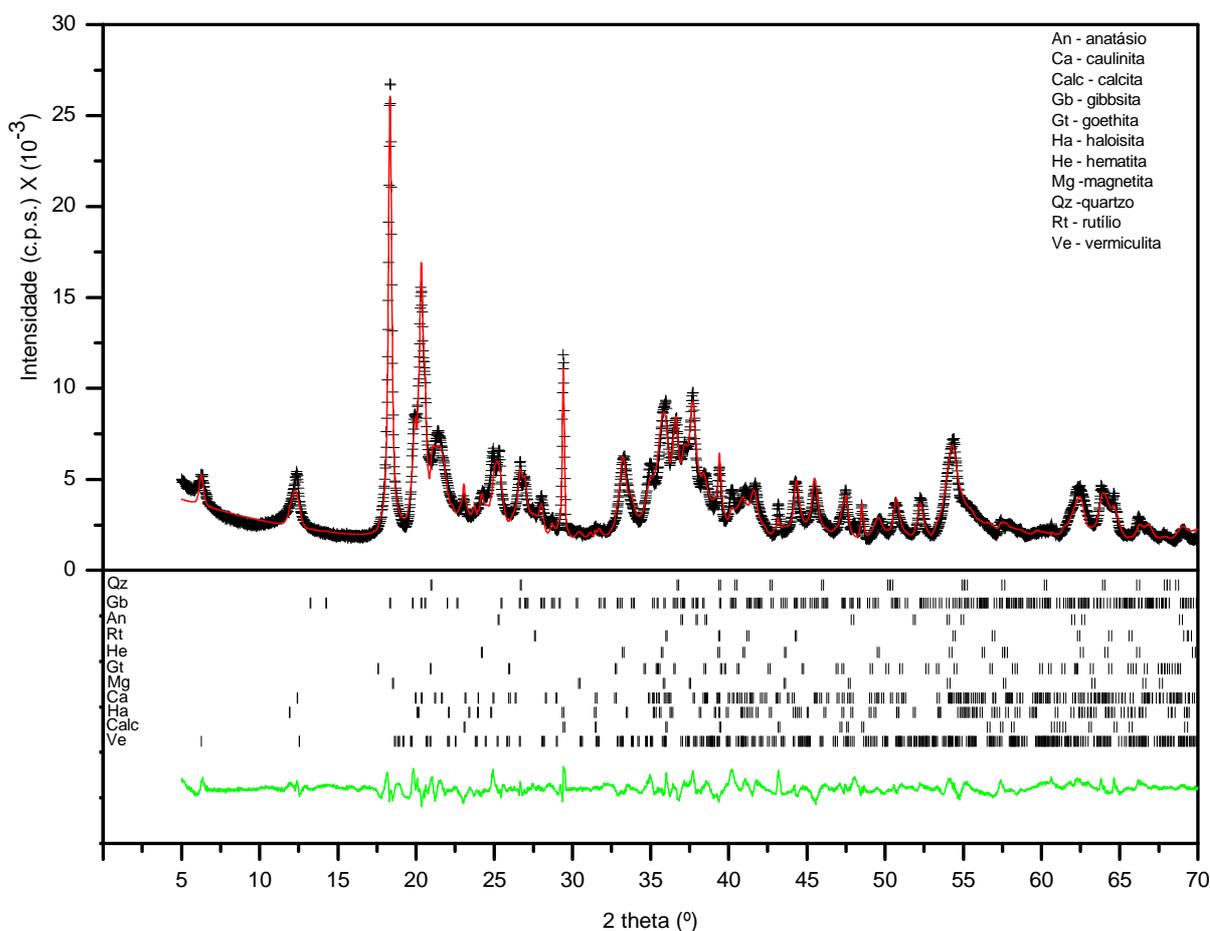


Figura 10.3 – Perfil ajustado pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PC e na profundidade de 0,40 a 0,60 m.

– Resultados da amostra a-PM 0-20

Tabela 10.4 – Resultados encontrados pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PM e na profundidade de 0,0 a 0,20 m.

| FASES | R _B % | R _F % | % MASSA | ÍNDICES GERAIS | |
|-------|------------------|------------------|----------|--------------------|-----------------------|
| Qz | 1,92 | 2,18 | 3 (4) | R _P % | 6,81 |
| Gb | 4,52 | 3,30 | 29,1 (6) | | |
| An | 8,60 | 3,88 | 6 (2) | R _{WP} % | 8,59 |
| Rt | 4,92 | 4,38 | 1 (5) | | |
| He | 3,53 | 2,77 | 9 (1) | R _{EXP} % | 1,64 |
| Gt | 4,02 | 2,10 | 7 (2) | | |
| Mg | 4,48 | 2,34 | 6 (3) | S | 5,23 |
| Ca | 6,43 | 3,59 | 19 (1) | | |
| Ha | 3,10 | 3,07 | 15 (3) | Radiação de fundo: | polinômio de 5ª ordem |
| Mt | 7,65 | 7,28 | 3 (2) | | |
| Ve | 7,12 | 3,78 | 2 (6) | | |

Nesta amostra, a quantificação indicou a presença predominante dos seguintes minerais em ordem decrescente de porcentagem em massa: Gb; Ca; Ha; He; Gt; Mg; An; Qz; Mt; Ve e Rt, conforme os valores indicados na Tabela 10.4.

No difratograma apresentado na Figura 10.4, observa-se que o ajuste do perfil foi dificultado, principalmente para a fase Mt, onde o valor de S indicado foi 5,23.

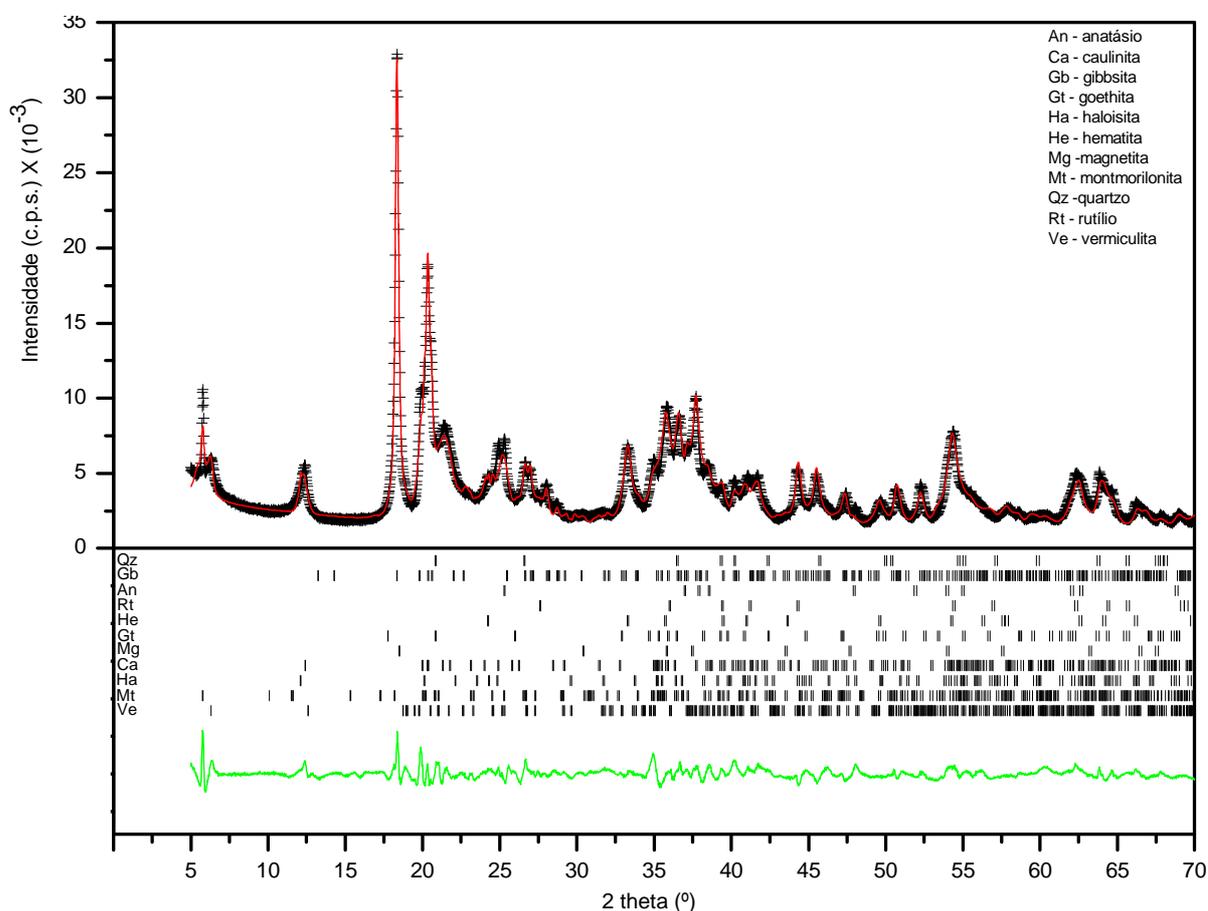


Figura 10.4 – Perfil ajustado pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PM e na profundidade de 0,0 a 0,20 m.

– Resultados da amostra a-PM 20-40

Tabela 10.5 – Resultados encontrados pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PM e na profundidade de 20,0 a 40,0 m.

| FASES | R _B % | R _F % | % MASSA | ÍNDICES GERAIS | |
|-------|------------------|------------------|----------|--------------------|-----------------------|
| Qz | 4,70 | 4,06 | 4 (3) | | |
| Gb | 5,55 | 4,28 | 16 (1) | R _P % | 7,08 |
| An | 8,77 | 4,29 | 6 (2) | | |
| Rt | 5,28 | 3,65 | 2 (5) | R _{WP} % | 9,03 |
| He | 5,56 | 3,22 | 6 (2) | | |
| Gt | 6,75 | 3,58 | 1 (3) | R _{EXP} % | 1,71 |
| Mg | 6,32 | 3,39 | 6 (3) | | |
| Ca | 8,29 | 4,91 | 9 (3) | S | 5,27 |
| Ha | 7,58 | 3,24 | 25 (3) | | |
| Calc | 11,52 | 5,41 | 20,2 (6) | Radiação de fundo: | polinômio de 5ª ordem |
| Mt | 13,97 | 8,18 | 2 (4) | | |
| Ve | 14,21 | 5,04 | 1 (6) | | |

Nesta amostra, a quantificação indicou a presença predominante dos seguintes minerais em ordem decrescente de porcentagem em massa: Ha; Calc; Gb; Ca; Mg; He; An; Qz; Rt; Mt; Ve e Gt, conforme os valores indicados na Tabela 10.5.

No difratograma apresentado na Figura 10.5, observa-se um ajuste do perfil, dificultado principalmente pelas fases: Mt; Ve e Calc, onde o valor de S indicado foi 5,27.

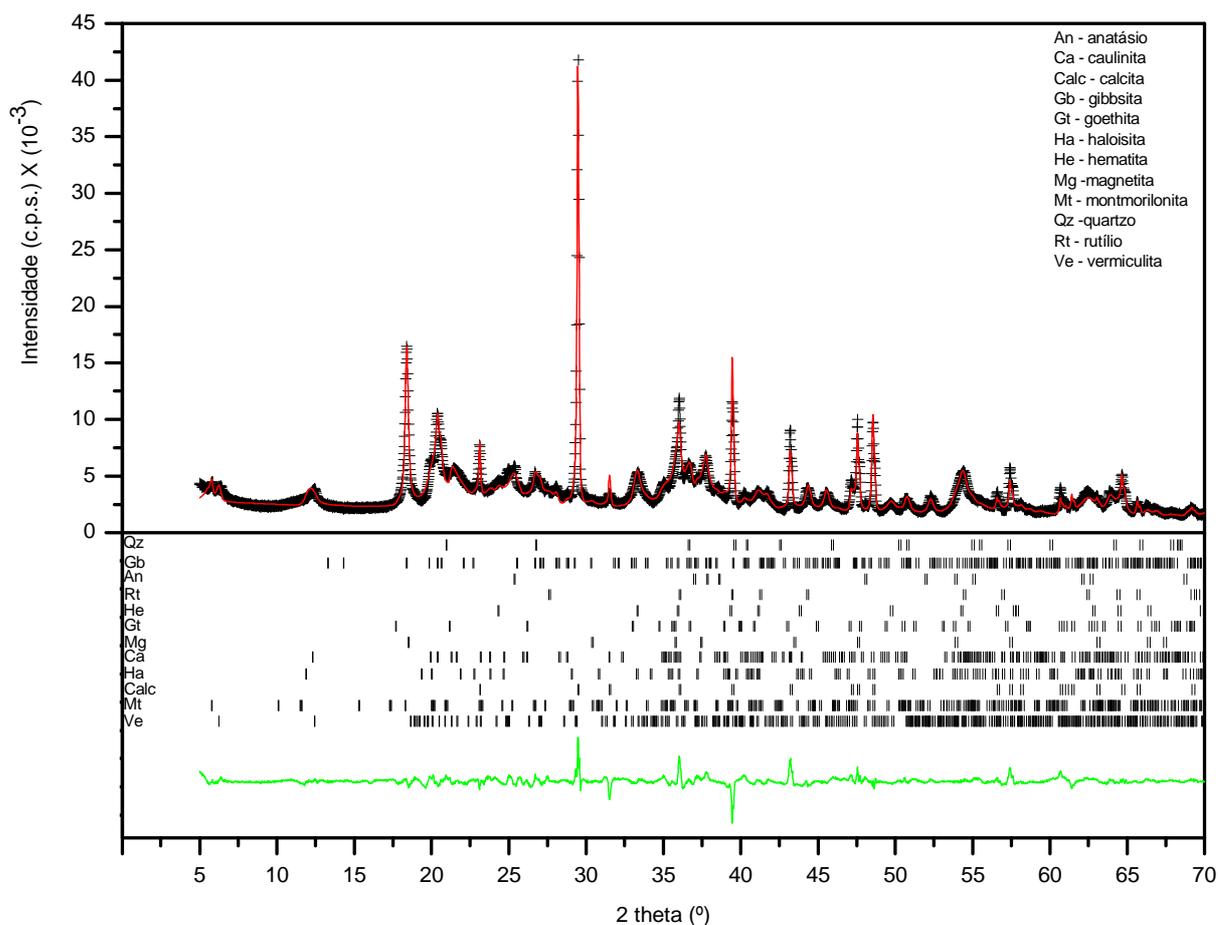


Figura 10.5 – Perfil ajustado pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PM e na profundidade de 0,20 a 0,40 m.

– Resultados da amostra a-PM 40-60

Tabela 10.6 – Resultados encontrados pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PM e na profundidade de 40,0 a 60,0 m.

| FASES | R _B % | R _F % | % MASSA | ÍNDICES GERAIS | |
|-------|------------------|------------------|----------|--|------|
| Qz | 2,54 | 1,55 | 4 (3) | R _p % | 6,92 |
| Gb | 4,87 | 3,95 | 23,4 (7) | | |
| An | 6,74 | 3,00 | 8 (2) | R _{WP} % | 8,87 |
| Rt | 8,34 | 6,07 | 2 (4) | | |
| He | 5,38 | 3,51 | 9 (1) | R _{EXP} % | 1,69 |
| Gt | 3,34 | 2,08 | 15 (2) | | |
| Mg | 6,15 | 3,07 | 5 (2) | S | 5,23 |
| Ca | 6,48 | 3,93 | 12 (2) | | |
| Ha | 5,54 | 3,56 | 15 (2) | Radiação de fundo: polinômio de 5ª ordem | |
| Calc | 8,44 | 4,97 | 6 (1) | | |
| Ve | 25,53 | 5,07 | 2 (4) | | |

Nesta amostra, a quantificação indicou a presença predominante dos seguintes minerais em ordem decrescente de porcentagem em massa: Gb; Gt; Ha; An; Calc; Mg; Qz; Rt e Ve, conforme os valores indicados na Tabela 10.6.

No difratograma apresentado na Figura 10.6, observa-se dificuldade no ajuste do perfil, onde o valor de S indicado foi 5,23.

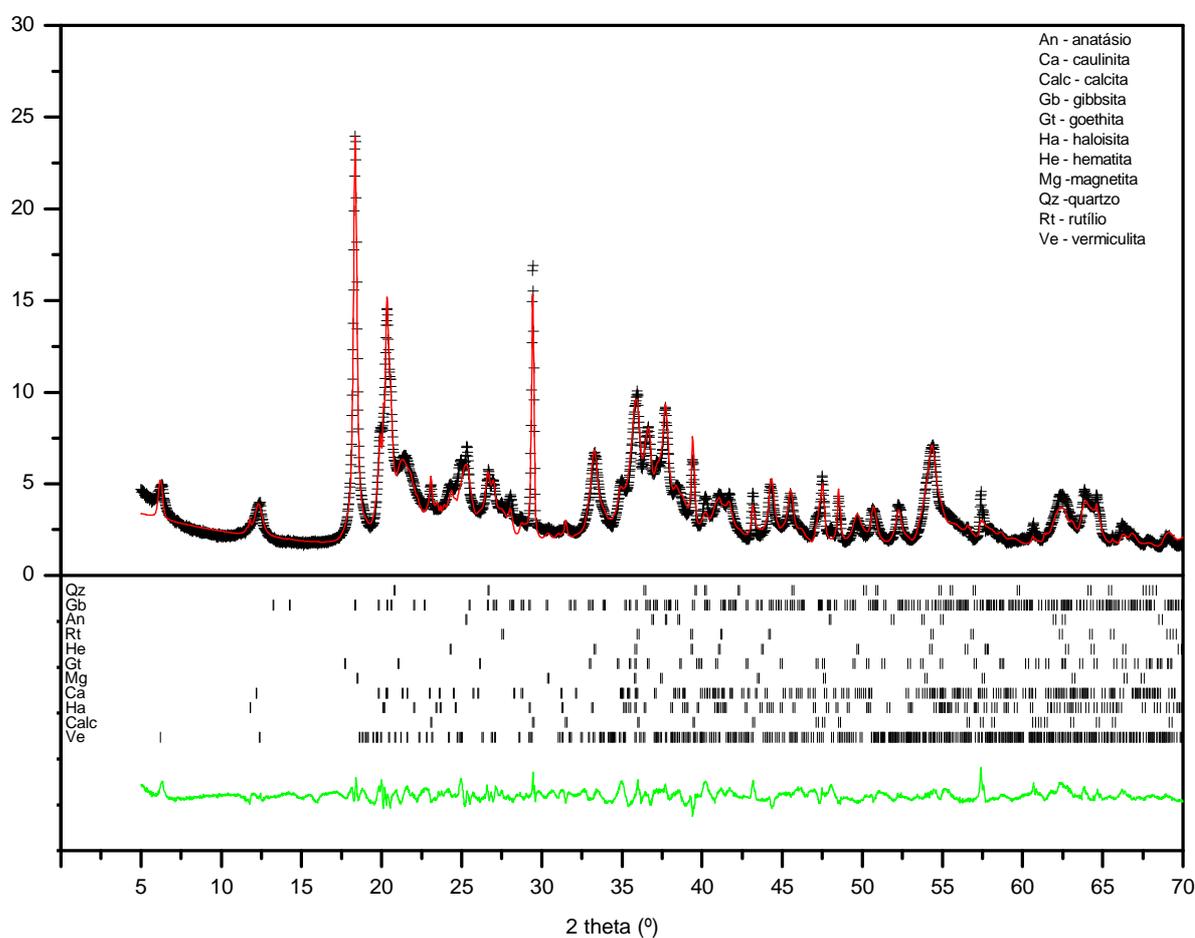


Figura 10.6 – Perfil ajustado pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PM e na profundidade de 0,40 a 0,60 m.

– Resultados da amostra a-PD 0-20

Tabela 10.7 – Resultados encontrados pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PD e na profundidade de 0,0 a 0,20 m.

| FASES | R _B % | R _F % | % MASSA | ÍNDICES GERAIS | |
|-------|------------------|------------------|----------|--------------------|-----------------------|
| Qz | 3,25 | 2,05 | 3 (3) | | |
| Gb | 4,05 | 3,02 | 27,7 (7) | R _p % | 6,58 |
| An | 7,99 | 3,78 | 8 (2) | | |
| Rt | 5,29 | 3,98 | 2 (5) | R _{WP} % | 8,33 |
| He | 4,80 | 2,77 | 8 (1) | | |
| Gt | 4,87 | 2,05 | 2 (2) | R _{EXP} % | 1,69 |
| Mg | 5,11 | 2,56 | 7 (2) | | |
| Ca | 8,65 | 4,35 | 16 (2) | S | 4,91 |
| Ha | 5,38 | 3,89 | 12 (3) | | |
| Calc | 8,40 | 4,07 | 10,8 (9) | Radiação de fundo: | polinômio de 5ª ordem |
| Mt | 10,07 | 11,53 | 1 (3) | | |
| Ve | 8,51 | 4,35 | 2 (5) | | |

Nesta amostra, a quantificação indicou a presença predominante dos seguintes minerais em ordem decrescente de porcentagem em massa: Gb; Ca; Ha; Calc; An; He; Mg; Qz; Rt; Ve; Gt e Mt, conforme os valores indicados na Tabela 10.7

No difratograma apresentado na Figura 10.7, observa-se dificuldades no ajuste dos minerais Mt, Ve e Calc, onde o valor de S indicado foi 4,91.

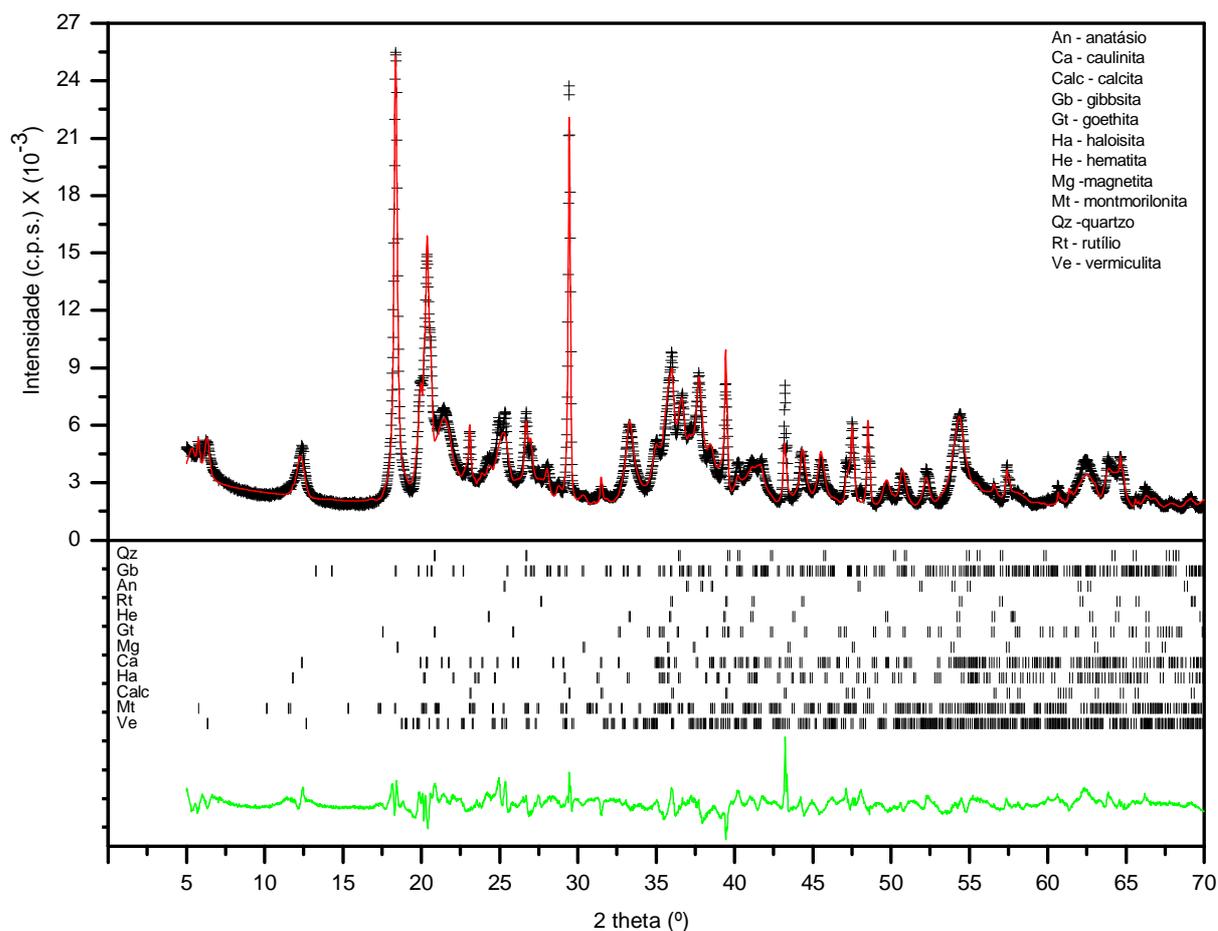


Figura 10.7 – Perfil ajustado pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PD e na profundidade de 0,0 a 0,20 m.

– Resultados da amostra a-PD 20-40

Tabela 10.8 – Resultados encontrados pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PD e na profundidade de 20,0 a 40,0 m.

| FASES | R _B % | R _F % | % MASSA | ÍNDICES GERAIS | |
|-------|------------------|------------------|----------|--------------------|-----------------------------------|
| Qz | 3,36 | 2,05 | 4 (2) | | |
| Gb | 4,67 | 3,40 | 27,7 (7) | R _p % | 7,03 |
| An | 6,89 | 3,18 | 8 (2) | | |
| Rt | 6,24 | 4,75 | 2 (4) | R _{WP} % | 8,98 |
| He | 3,78 | 2,65 | 10 (1) | | |
| Gt | 3,47 | 2,19 | 6 (2) | R _{EXP} % | 1,77 |
| Mg | 5,34 | 2,80 | 7 (2) | | |
| Ca | 6,75 | 3,61 | 15 (2) | S | 5,06 |
| Ha | 4,14 | 3,01 | 12 (3) | | |
| Calc | 5,38 | 3,28 | 5 (1) | Radiação de fundo: | polinômio de 5 ^a ordem |
| Mt | 21,11 | 9,45 | 1 (4) | | |
| Ve | 15,24 | 4,29 | 2 (5) | | |

Nesta amostra, a quantificação indicou a presença predominante dos seguintes minerais em ordem decrescente de porcentagem em massa: Gb; Ca; Ha; He; An; Mg; Gt; Calc; Qz; Ve; Rt e Mt, conforme os valores indicados na Tabela 10.8.

No difratograma apresentado na Figura 10.8, observa-se dificuldades no ajuste dos minerais Mt, Ve e Calc, onde o valor de S indicado foi 5,06.

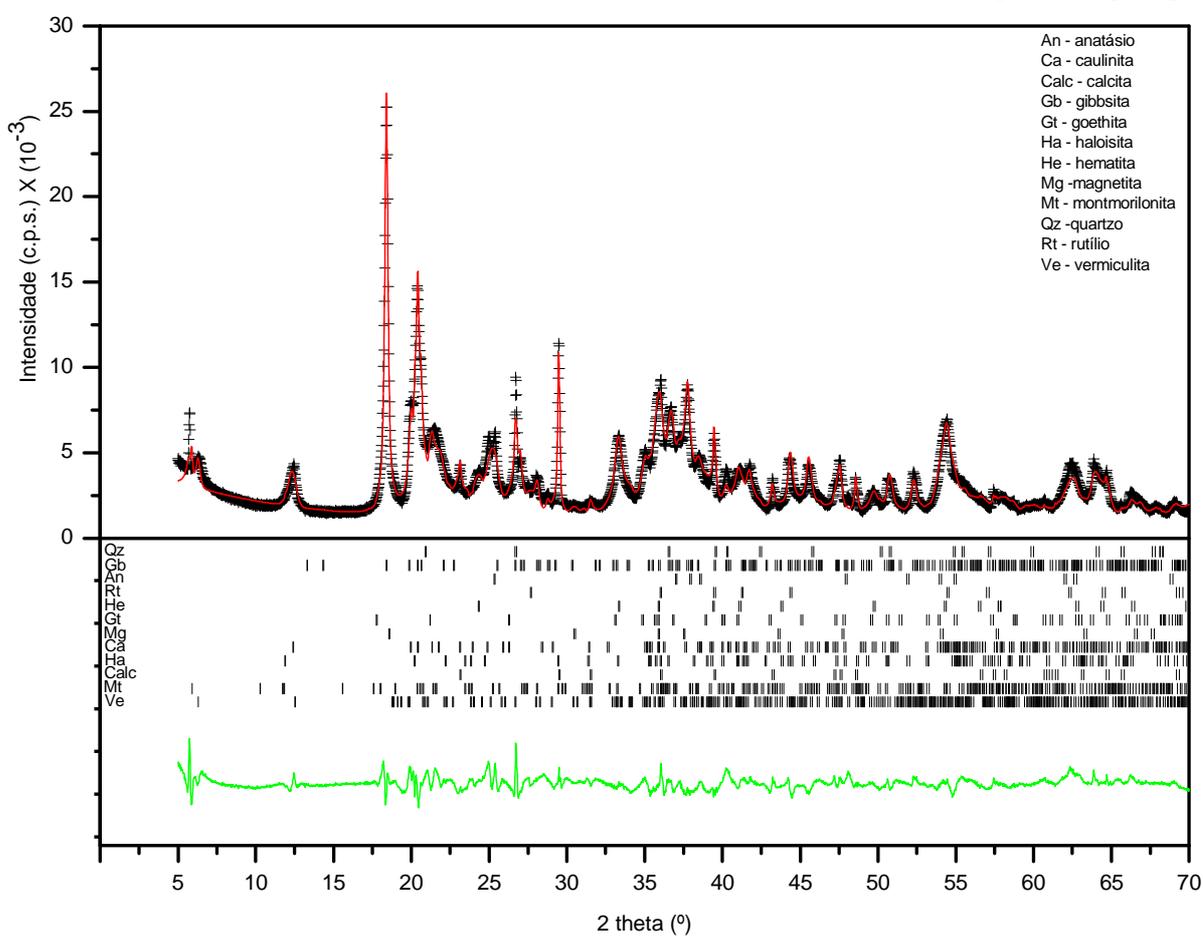


Figura 10.8 – Perfil ajustado pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PD e na profundidade de 0,20 a 0,40 m.

– Resultados da amostra a-PD 40-60

Tabela 10.9 – Resultados encontrados pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PD e na profundidade de 0,40 a 0,60m.

| FASES | R _B % | R _F % | % MASSA | ÍNDICES GERAIS | |
|-------|------------------|------------------|----------|--------------------|-----------------------|
| Qz | 4,50 | 3,28 | 3 (3) | R _P % | 8,62 |
| Gb | 5,31 | 4,09 | 23,8 (9) | | |
| An | 10,94 | 5,01 | 8 (2) | R _{WP} % | 10,90 |
| Rt | 9,78 | 6,31 | 2 (4) | | |
| He | 4,95 | 3,60 | 10 (2) | R _{EXP} % | 1,74 |
| Gt | 5,49 | 2,60 | 7 (2) | | |
| Mg | 7,29 | 3,51 | 6 (3) | S | 6,27 |
| Ca | 8,21 | 4,40 | 17 (2) | | |
| Ha | 10,92 | 7,44 | 6 (4) | Radiação de fundo: | polinômio de 5ª ordem |
| Calc | 10,80 | 5,45 | 14 (1) | | |
| Ve | 30,87 | 5,17 | 2 (5) | | |

Nesta amostra, a quantificação indicou a presença predominante dos seguintes minerais em ordem decrescente de porcentagem em massa: Gb; Ca; Calc; He; An; Gt; Ha; Mg; Qz; Ve e Rt, conforme os valores indicados na Tabela 10.9.

No difratograma apresentado na Figura 10.9, observa-se um ajuste do perfil, onde o valor de S indicado foi 6,27.

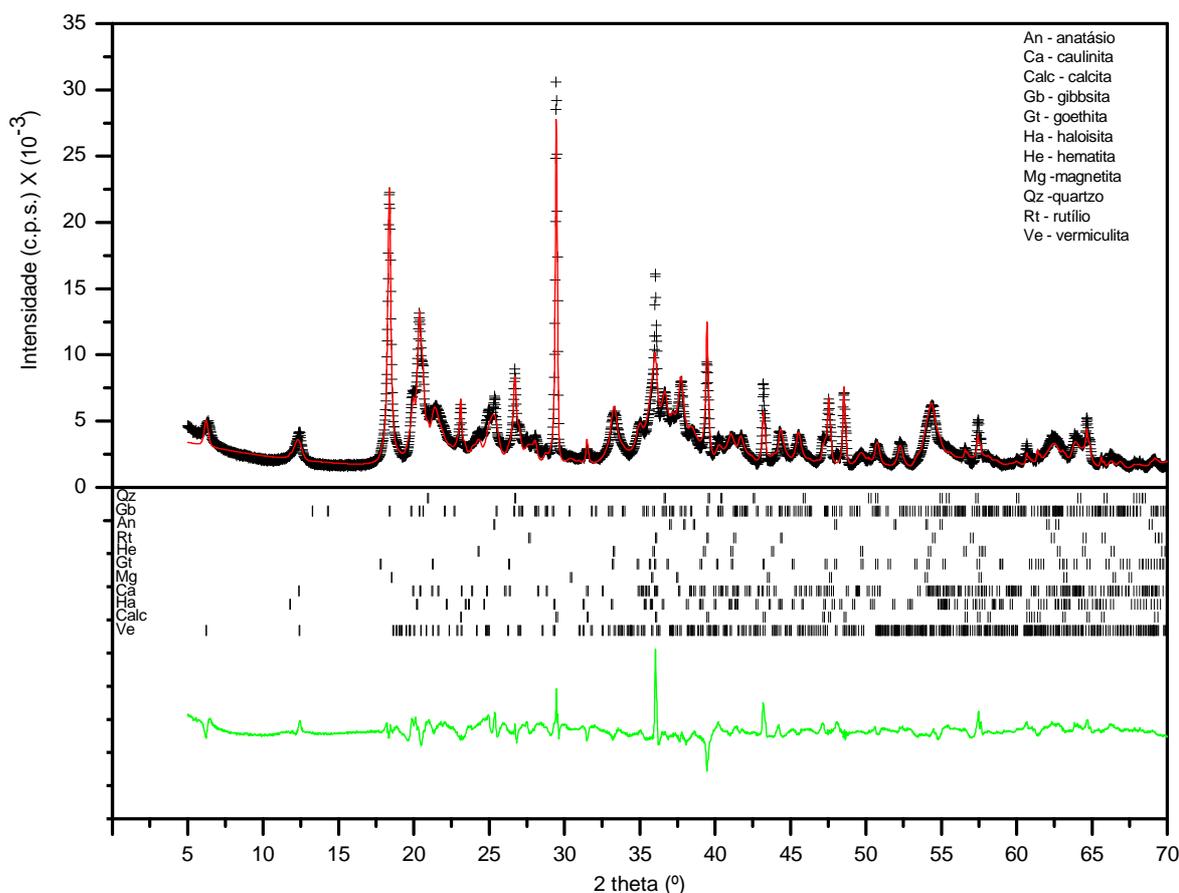


Figura 10.9 – Perfil ajustado pelo MR para a amostra da fração argila no manejo PD e na profundidade de 0,40 a 0,60 m.

10.2 DISCUSSÃO

Nos resultados obtidos pela DRX para as amostras da fração argila, apresentados no Capítulo 9, não foram observados os picos de difração característicos do mineral He, mesmo assim, optou-se pelo refinamento desta fase, por ter sido observado no IV, sendo por meio da quantificação realizada pelo MR, confirmada sua presença em todas as amostras analisadas.

O mineral Mg, não observado pelo IV, porém identificado pela DRX, também foi mantido para o refinamento sendo confirmada sua presença em todas as amostras por meio da quantificação pelo MR.

Confirmou-se a ausência dos minerais: Calc, na amostra a-PM 0-20; Mt nas amostras: a-PC 0-20; a-PC 40-60; a-PM 40-60; a-PD 40-60.

Foram observadas variações entre os valores encontrados e por meio da verificação das porcentagens em massa obtidas pelo MR para as amostras da fração argila, indicados na Tabela 10.10, observa-se que as fases minerais predominantes em todas as amostras são: Gb; Ca; Ha; He e An sendo os minerais Rt; Ve e Mt os que apresentam menor percentual em massa em todas as amostras.

Tabela 10.10 – Tabela comparativa das porcentagens em massa obtidas pelo MR para as fases minerais das nove amostras da fração argila.

| Amostras | Qz | Gb | An | Rt | He | Gt | Mg | Ca | Ha | Calc | Mt | Ve |
|------------|-------|-------------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|-------------|-------|-------|
| a-PC 0-20 | 5 (2) | 24,0 (7) | 9 (2) | 2 (4) | 11(2) | 7 (1) | 5 (2) | 18 (1) | 14 (3) | 3 (2) | — | 2 (5) |
| a-PC 20-40 | 4 (3) | 18,6 (9) | 6 (2) | 1 (5) | 6 (2) | 6 (2) | 5 (3) | 12 (2) | 14 (3) | 25 (1) | < 1 | < 1 |
| a-PC 40-60 | 3 (4) | 28,2 (7) | 8 (2) | 2 (5) | 9 (2) | 4 (2) | 10 (2) | 19 (1) | 11 (3) | 4 (2) | — | 2 (6) |
| a-PM 0-20 | 3 (4) | 29,1 (6) | 6 (2) | 1 (5) | 9 (1) | 7 (2) | 6 (3) | 19 (1) | 15 (3) | — | 3 (2) | 2 (6) |
| a-PM 20-40 | 4 (3) | 16 (1) | 6 (2) | 2 (5) | 6 (2) | 1 (3) | 6 (3) | 9 (3) | 25 (3) | 20,2 (6) | 2 (4) | 1 (6) |
| a-PM 40-60 | 4 (3) | 23,4 (7) | 8 (2) | 2 (4) | 9 (1) | 15 (2) | 5 (2) | 12 (2) | 15 (2) | 6 (1) | — | 2 (4) |
| a-PD 0-20 | 3 (3) | 27,7 (7) | 8 (2) | 2 (5) | 8 (1) | 2 (2) | 7 (2) | 16 (2) | 12 (3) | 10,8 (9) | 1 (3) | 2 (5) |
| a-PD 20-40 | 4 (2) | 27,7 (7) | 8 (2) | 2 (4) | 10 (1) | 6 (2) | 7 (2) | 15 (2) | 12 (3) | 5 (1) | 1 (4) | 2 (5) |
| a-PD 40-60 | 3 (3) | 23,8 (9) | 8 (2) | 2 (4) | 10 (2) | 7 (2) | 6 (3) | 17 (2) | 6 (4) | 14 (1) | — | 2 (5) |

Observou-se pela quantificação, que o mineral Gb prevaleceu nas amostras: a-PC 0-20; a-PC 40-60; a-PM 0-20; a-PM 40-60; a-PD 0-20; a-PD 20-40 e a-PD 40-60, com exceção das: a-PM 20-40, onde a Ha e a Calc se destacaram; a-PC 20-40, sendo a Calc o mineral mais abundante. A Calc se destacou pela quantidade nas amostras: a-PC 20-40 e a-PM 20-40, distanciando-se dos valores obtidos nas outras amostras, fato também observado com a Gt na amostra a-PM 40-60.

A comparação entre os manejos nas três diferentes profundidades, indicando as fases minerais em ordem decrescente de quantidade é apresentada na Tabela 10.11.

Tabela 10.11 – Tabela comparativa das fases minerais da fração argila, em ordem decrescente de quantidade, nos diferentes manejos e profundidades.

| Fases minerais em ordem decrescente de quantidade | | | | | | | | | | | | |
|---|------|------|------|------|----|----|------|------|------|----|----|----|
| Profundidade de 0,0 – 0,20 m | | | | | | | | | | | | |
| a-PC 0-20 | Gb | Ca | Ha | He | An | Gt | Mg | Qz | Calc | Ve | Rt | — |
| a-PM 0-20 | Gb | Ca | Ha | He | Gt | Mg | An | Qz | Mt | Ve | Rt | — |
| a-PD 0-20 | Gb | Ca | Ha | Calc | An | He | Mg | Qz | Rt | Ve | Gt | Mt |
| Profundidade de 0,20 – 0,40 m | | | | | | | | | | | | |
| a-PC 20-40 | Calc | Gb | Ha | Ca | Gt | He | An | Mg | Qz | Ve | Rt | Mt |
| a-PM 20-40 | Ha | Calc | Gb | Ca | Mg | He | An | Qz | Rt | Mt | Ve | Gt |
| a-PD 20-40 | Gb | Ca | Ha | He | An | Mg | Gt | Calc | Qz | Ve | Rt | Mt |
| Profundidade de 0,40 – 0,60 m | | | | | | | | | | | | |
| a-PC 40-60 | Gb | Ca | Ha | Mg | He | An | Gt | Calc | Qz | Ve | Rt | — |
| a-PM 40-60 | Gb | Gt | Ha | Ca | He | An | Calc | Mg | Qz | Rt | Ve | — |
| a-PD 40-60 | Gb | Ca | Calc | He | An | Gt | Ha | Mg | Qz | Ve | Rt | — |

De acordo com a Tabela 10.11, pode-se observar que na profundidade de 0,0 m a 0,20 m, no manejo PM, ocorreram variações quanto à ordem de predominância das fases minerais, destacando-se ausência da fase mineral Calc. Nos manejos PC e PM, são observados onze minerais, onde a Mt é observada apenas no manejo PD.

Na profundidade de 0,20 m a 0,40 m, nos três manejos são observados doze minerais e no manejo PM observam-se as maiores variações quanto às quantidades das fases minerais, onde a Ha é o mineral mais abundante.

Na profundidade de 0,40 m a 0,60 m, em todas as amostras são observados onze minerais, não sendo indicada a Mt e, no manejo PD ocorrem as maiores variações nas quantidades dos minerais encontrados.

CAPÍTULO 11 – DISCUSSÃO GERAL, CONCLUSÃO E TRABALHOS**FUTUROS**

Nos resultados obtidos pela FRX foram identificados os principais elementos (cátions) presentes nas amostras do solo analisado sem fracionamento físico (a partir dos óxidos de referência): alumínio, silício, ferro, titânio em ordem decrescente de quantidade, e ainda em proporções menores, magnésio, manganês, fósforo, cálcio, potássio e sódio. E de acordo com as porcentagens encontradas em todas as amostras de solo sem fracionamento físico, não foram observadas diferenças muito significativas, tanto em termos de manejos como de profundidade.

Os resultados encontrados nos espectros de IV, mostraram muitas semelhanças entre as amostras quanto às regiões de vibração dos minerais, diferenciando-se apenas na ausência ou presença de alguns picos ou regiões de vibração relacionados aos minerais Ca; Gb e Calc, sendo maiores as diferenças nas amostras da fração argila, para os dois últimos minerais citados. O mineral Calc destacou-se por ser indicado apenas na fração argila, no manejo PM na profundidade de 0,20 m a 0,40 m (amostra a-PM 20-40) e no manejo PD na profundidade de 0,40 m a 0,60 m (amostra a-PD 40-60).

Portanto, para as amostras de solo sem fracionamento físico foram indicados dez minerais: Ha; Ca; Mt; Gb; Gt; Qz; An; Rt; Ve; He e para as amostras da fração argila foram indicados onze minerais, sendo os dez mencionados anteriormente e o mineral Calc, e qualitativamente não verificou-se influências significativas dos manejos na mineralogia das amostras estudadas pelo IV.

Pela DRX, buscou-se a confirmação destes minerais nas amostras, avaliando-se em princípio, qualitativamente sua presença, por meio dos seus picos mais intensos ou característicos, verificando-se variações na identificação de alguns picos de DRX dos minerais, ora aparecendo em algumas amostras e em outras não sendo observados.

Foram identificados qualitativamente pela DRX, para as amostras de solo sem fracionamento físico, onze minerais – nove indicados pelo IV e dois observados pela DRX –

sendo eles: Ha; Ca; Mt; Gb; Gt; Qz; An; Rt; He; Ve; Mg, não sendo observada a presença do mineral Calc em nenhuma destas amostras. Comparando-se os manejos entre si, nas diferentes profundidades, os picos de DRX característicos dos minerais coincidiram, com exceção da Mt, não sendo observada nas amostras: s-PC 0-20; s-PM 40-60; s-PD 20-40 e s-PD 40-60.

Quanto às amostras das frações argila, foram observados onze minerais, confirmando os indicados pelo IV, sendo os minerais identificados pela DRX: Ha; Ca; Mt; Gb; Gt; Qz; An; Rt; Ve; Calc; Mg, não sendo verificada a presença do mineral He em nenhuma das referidas amostras. Ao se comparar as amostras entre si, nas diferentes profundidades, observou-se, assim como nas amostras de solo sem fracionamento físico, que os picos de DRX característicos da maioria dos minerais coincidiram, com exceção da Mt, não observada nas amostras: a-PC 0-20; a-PC 40-60; a-PM 40-60 e a-PD 40-60.

O mineral Calc não foi observado apenas na amostra a-PM 0-20, indicando assim, haver diferenças qualitativas quanto aos minerais identificados pela DRX nos diferentes manejos e profundidades.

Nos resultados obtidos pela DRX para as amostras da fração argila, não foram observados os picos de difração característicos do mineral He, provavelmente, devido às sobreposições dos picos de DRX com outros minerais, principalmente os outros óxidos de ferro, porém na quantificação realizada pelo MR, sua presença foi confirmada em todas as amostras analisadas da fração argila.

Conforme indicado pelo IV, a DRX e o MR, confirmaram a ausência da Calc na amostra a-PM 0-20, porém, foi confirmada sua presença nas outras amostras da fração argila. Como mencionado no Capítulo 3, este mineral pode ocorrer numa ampla variedade de solos e comumente está associada aos argilominerais.

No IV, a Mt apareceu indicada juntamente com outros minerais – devido à proximidade de suas bandas de vibração – em várias regiões dos espectros das amostras de

solo sem fracionamento físico e da fração argila. No entanto, na análise qualitativa por DRX, este mineral não foi identificado nas seguintes amostras de solo e respectiva fração argila: s-PC 0-20 e a-PC 0-20; s-PM 40-60 e a-PM 40-60; s-PD 40-60 e a-PD 40-60 e, também, nas amostras que não coincidiram a fração argila e o solo sem fracionamento físico: s-PD 20-40 e a- a-PC 40-60. Na análise quantitativa por DRX e o MR, a ausência da Mt foi confirmada nas amostras da fração argila: a-PC 0-20; a-PC 40-60; a-PM 40-60; a-PD 40-60. Nas amostras a-PM 0-20 e a-PD 20-40, a Mt apresenta um pico bastante intenso, em relação às outras amostras em que este mineral aparece, evidenciando sua presença.

Na quantificação das fases minerais, a Mt, embora tenha apresentado um percentual em massa baixo, foi identificada em todas as amostras da profundidade de 0,40 m a 0,60 m e no manejo PD na profundidade de 0,0 m a 0,20 m. Portanto, conforme mencionado nos capítulos 2 e 3, a montmorilonita – um filossilicato do tipo 2:1 – é uma das esmectitas mais comuns nos solos, apresentando tendência em se formar em latitudes temperadas, sendo encontrada também, embora em menor escala, em ambientes tropicais e, na mineralogia da fração argila, os minerais 2:1, aparecem combinados em diferentes proporções.

De uma forma geral, através da verificação das porcentagens em massa obtidas pelo MR, observou-se que as fases predominantes em todas as amostras foram: Gb; Ca; Ha; He e An sendo os minerais Rt; Ve e Mt os que apresentam menor percentual em massa, de acordo com o apresentado no Capítulo 2, sobre a mineralogia da fração argila normalmente encontrada nos latossolos, constituindo-se por: caulinita; gibbsita; goethita; hematita e em menores proporções pelos minerais: Ve com hidróxi entre camadas; An; Rt; Ha entre outros.

Através da quantificação pelo MR, verificou-se que o mineral Gb prevaleceu nas amostras: a-PC 0-20; a-PC 40-60; a-PM 0-20; a-PM 40-60; a-PD 0-20; a-PD 20-40 e a-PD 40-60; com exceção das: a-PM 20-40, onde a Ha e a Calc se destacaram; a-PC 20-40, sendo a Calc o mineral mais abundante. A Calc se destacou pela quantidade nas amostras a-PC 20-40

e a-PM 20-40, com valores maiores dos obtidos nas outras amostras, fato também observado com a Gt na amostra a-PM 40-60.

E ainda, com respeito à Ve, conforme o Capítulo 3, pode ser encontrado em solos pouco ou altamente intemperizados assim como os latossolos, como é o caso deste trabalho, justificando sua presença em pequenas proporções nas amostras estudadas.

Os valores de S em todos os refinamentos ficaram entre 4,91 e 6,27 onde seus menores valores foram para as amostras: a-PD 0-20 (S em 4,91); a-PC 0-20 (S em 5,05) e a-PD 20-40 (S em 5,06).

Durante o refinamento das amostras onde a Mt estava presente, notou-se uma maior dificuldade em se refinar os parâmetros, e isto pode sugerir que o modelo de partida para essa fase – contou-se com apenas um modelo de partida devido à dificuldade em se encontrar outros – não tenha sido o ideal, ou então, que se trata de um mineral interestratificado.

Observou-se na profundidade de 0,0 m a 0,20 m, no manejo PM, variações na ordem de predominância das onze fases minerais, onde a Calc se destaca pela ausência. No manejo PC foram observados onze minerais com a ausência do mineral Mt e no manejo PD verificou-se doze minerais, observando-se a presença da Mt e da Calc.

Nos três manejos, na profundidade de 0,20 m a 0,40 m, identificaram-se doze minerais, sendo que as variações quanto às quantidades das fases minerais se destacaram no manejo PM, onde a Calc predominou.

Foram encontrados onze minerais em todas as amostras na profundidade de 0,40 m a 0,60 m, não sendo identificada a Mt e, quanto às quantidades das fases minerais presentes, o manejo PD apresentou a maior variação entre os minerais encontrados.

Assim, conforme apresentado no Capítulo 5, o solo em questão, analisado antes do início do experimento em 1981, após doze anos de implantação dos diferentes sistemas de manejo – sistemas 1, 2 e 3 – foi avaliado, nas profundidades: 0,00 a 0,05; 0,05 a 0,10; 0,10 a

0,20; 0,20 a 0,30; 0,30 a 0,40 m, em suas propriedades físicas e químicas, e não foram verificadas grandes alterações nas densidades, comparando-se o solo antes de receber qualquer tipo tratamento (manejo) e depois dos diferentes manejos aplicados (MERTEN, [1995?]).

E, nos trabalhos de FERNANDES (1982) e DADALTO et al. (1989) *apud* OLSZEWSKI et al. (2004), verificaram que as alterações nas condições naturais do solo provocadas por sistemas de manejo acabam modificando o tamanho, a distribuição e a estabilidade dos agregados, porém, no trabalho de OLSZEWSKI et al. (2004), que testaram cinco tratamentos de preparo do solo, utilizados por três anos consecutivos, num Latossolo Vermelho Distrófico típico textura argilosa, verificaram poucas diferenças morfológicas dos agregados.

Por meio dos resultados encontrados neste trabalho, verificou-se que tanto qualitativamente como quantitativamente ocorreram pequenas variações em relação aos minerais de uma amostra para outra, embora não de forma expressiva, não se podendo garantir que os manejos não interferiram, ao longo dos 24 anos de sua utilização, na mineralogia da fração argila do solo estudado.

Em trabalhos futuros, a fim de verificar mais detalhadamente as influências dos manejos na mineralogia da fração argila, sugere-se: avaliar o solo e sua fração argila em pequenas profundidades e na camada superficial; remover os óxidos de ferro para facilitar a identificação dos picos dos minerais pela DRX; identificar a presença da Ha; Calc e da Mt por meio de outras análises; realizar a FRX para as amostras da fração argila; quantificar os amorfos por meio de padrão interno ou sem padrão interno com o auxílio do software MAUD; utilizar o MR na quantificação das fases minerais em novas amostras, com o próprio DBWS-9807a e, também, com o software GSAS.

REFERÊNCIAS

- ALBERS, A. P. F., MELCHIADES, F. G., MACHADO, R. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, vol. 48, p. 305, 34-37, 2002.
- ALLEN, B. I.; HAJEK, B. F. Mineral Occurrence in Soil Environments. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. **Minerals in Soil Environments**. 2 ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. Cap. 5, p. 199-278. (Soil Science Society of America Book Series: 1), 1244 p.
- ALLEONI, L. R. F., CAMARGO, O. A. Óxidos de ferro e de alumínio e a mineralogia da fração argila deferrificada de latossolos ácidos. **Sci. agric.**, vol. 52, p. 416-421, 1995.
- ALVARENGA, M. I. N., DAVIDE, A. C. Características físicas e químicas de um latossolo vermelho-escuro e a sustentabilidade de agroecossistemas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 23, p. 933-942, 1999.
- ALVES, M. C., SUZUKI, L.E.A.S. Influência de diferentes sistemas de manejo do solo na recuperação de suas propriedades físicas. **Acta Scientiarum Agronomy**, vol. 26, p. 27-34, 2004.
- ALVES, M. E.; MASCARENHAS, Y. P.; FRENCH, D. H. et al. Rietveld-based mineralogical quantitation of deferrified oxisol clays. **Australian Journal of Soil Research**, vol. 45, p. 224-232, 2007.
- ALVES, M. E.; MASCARENHAS, Y. P.; VAZ, C. M. P. **Aspectos teóricos e perspectivas da aplicação do Método de Rietveld à quantificação mineralógica de solos**. Embrapa Instrumentação Agropecuária: Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, São Carlos, 2005, 39 p.
- ANJOS, J. T.; UBERTI, A. A. A.; VIZZOTTO, V. J. et al. Propriedades físicas em solos sob diferentes sistemas de uso e manejo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 18, p. 139-145, 1994.
- AZEVEDO, A. C. de, BONUMÁ, A. S. Partículas coloidais, dispersão e agregação em latossolos – Revisão Bibliográfica. **Ciência Rural**, vol. 34, p. 609-617, 2004.
- BENITES, V. M.; MENDONÇA, E. S.; SCHAEFER, C. E. R. et al. Caracterização dos Ácidos Húmicos extraídos de um Latossolo Vermelho-Amarelo e de um Podzol por análise termodiferencial e pela espectroscopia de absorção no infravermelho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 23, p. 543-551, 1999.
- BERTOL, I., COGO, N. P. & LEVIEN, R. Erosão Hídrica em diferentes preparos do solo logo após as colheitas de milho e trigo, na presença e na ausência dos resíduos culturais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 21, p. 409-418, 1997.

BERTOL, I., COGO, N. P., SCHICK, J. et al. Aspectos financeiros relacionados às perdas de nutrientes por erosão hídrica em diferentes sistemas de manejo do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 31, p. 133-142, 2007.

BEUTLER, A. N., SILVA, M. L. N., CURI, N. et al. Resistência à penetração e permeabilidade de Latossolo Vermelho Distrófico típico sob sistemas de manejo na região dos cerrados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 25, p. 167-177, 2001.

BISH, D.L.; HOWARD, S.A. Quantitative Phase Analysis Using the Rietveld Method. **J. Appl. Cryst.**, 21, 86-91, 1988.

BISH, D. L. & POST, J. E. Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method. **American Mineralogist**, vol. 78, p. 932-940, 1993.

BISH, D. L.; VON DREELE, R. B. Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, vol. 37, p. 289-296, 1989.

BLAKE, R. L.; HESSEVICK, R. E.; ZOLTAI, T.; FINGER, L. W. Refinement of the hematite structure. **American Mineralogist**, vol. 51, p. 123-129, 1966.

BONETTO, R. D., ZALBA, P. E., CONCONI, M. S. et al. The Rietveld method applied to quantitative phase analysis of minerals containing disordered structures. **Rev. geol. Chile**, vol. 30, p. 103-115, 2003.

BORCHARDT, G. Smectites. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. **Minerals in Soil Environments**. 2 ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. Cap. 14, p. 675-727. (Soil Science Society of America Book Series: 1), 1244 p.

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

BRADY, N. C. **Natureza e Propriedades dos Solos**. Trad. Antônio B. N. Figueiredo Fº. 7 ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1989. 878 p.

BREWER, R. **Fabric and mineral analysis of soils**. New York, Robert Krieger, 1976. 173 p.

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

BRONICK, C. J., LAL, R. Soil structure and management: a review. **Geoderma**, vol. 124, p. 3-22, 2005.

BROWN, G. Associated Minerals. In: BRINDLEY, G. W., BROWN, G. ed. **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 Minerals Identification. In: BRINDLEY, G. W., BROWN, G. ed. **Crystal Structures of Clay**

Minerals and Their X-Ray Identification. London, Mineralogical Society, 1980. Cap. 5, p. 305-360. (Mineralogical Society Monograph, 5).

CALOS, N., KENNARD, C. H. L.; BEKESSY, L. K. Mineral analysis using X-ray powder data. **The Analyst**, vol. 120, p. 211-213, 1995.

CAMPOS, B. C.; REINERT, D. J.; NICOLODI, R. et al. Estabilidade estrutural de um Latossolo Vermelho-Escuro Distrófico após sete anos de rotação de culturas e sistemas de manejo de solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 19, p. 121-126, 1995.

CARNEIRO, A. E. V., NASCIMENTO FILHO, V. F. Análise quantitativa de amostras geológicas utilizando a técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia. **Sci. agric.**, vol. 53, p. 94-104, 1996.

CAVALIERI, K. M. V., TORMENA, C.A., FIDALSKI, J. et al. Alterações nas propriedades químicas de um Latossolo Vermelho Eutroférico por dois sistemas de manejo de solo. **Acta Scientiarum Agronomy**, vol. 26, p. 377-385. 2004.

CENTURION, J. F.; FREDDI, O. da S.; ARATANI, R. G. et al. Influência do cultivo da cana-de-açúcar e da mineralogia da fração argila nas propriedades físicas de latossolos vermelhos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 31, p.199-209, 2007.

CHURCHMAN, G. J.; WHITTON, J. S.; CLARIDGE, G. G. C. et al. Intercalation method using formamide for differentiating Halloysite from Kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, vol. 32, p. 241-248, 1984.

COELHO, A. C. V., SANTOS, P. de S. Argilas especiais: O que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, vol. 30, p. 146-152, 2007.

COSTA, A. C. S. DA, ALMEIDA, V. C., LENZI, E. et al. Determinação de cobre, alumínio e ferro em solos derivados do basalto através de extrações sequenciais. **Química Nova**, vol. 25, p. 548-552, 2002.

COSTA, F. S., ALBUQUERQUE, J. A., BAYER, C. et al. Propriedades físicas de um latossolo bruno afetadas pelos sistemas plantio direto e preparo convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 27, p. 527-535, 2003.

COSTA, J. B. Caracterização e constituição do solo. 2 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1979. 527 p.

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

CURI, N. **Vocabulário de Ciência do Solo.** Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1993. 90 p.

DADALTO, G. G., COSTA, L. M. & MOURA FILHO, W. Alterações em características físicas de solos cultivados com pastagem. **R. Ceres**, vol. 36, p. 317-329, 1989.

DANA, J. D. **Manual de Mineralogia**. Trad. de Rui Ribeiro Franco, vol. 1. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico S.A e Editora da Universidade de São Paulo, 1969a. 379 p.

DANA, J. D. **Manual de Mineralogia**. Trad. de Rui Ribeiro Franco, vol. 2 Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico S.A e Editora da Universidade de São Paulo, 1969b. 313 p.

DEXTER, A. R. & YOUNGS, I. M. Soil physic toward 2000. **Soil Till. Res.**, vol. 24, p. 101-106, 1992.

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).

DONER, H. E.; LYNN, W. C. Carbonate, Halide, Sulfate, and Sulfide Minerals . In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. **Minerals in Soil Environments**. 2 ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. Cap. 6, p. 279-330. (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).

EFFENBERGER, H.; MEREITER, K.; ZEMANN, I. Crystal structure refinements of magnesite, calcite, rhodochrosite, siderite, smithonite, and dolomite, with discussion of some aspects of the stereochemistry of calcite type carbonates. **Zeitschrift fur Kristallographie**, vol. 156, p. 233-243, 1981.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ): **Sistema brasileiro de classificação de solos**. – Brasília: Embrapa. Produção de Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. 412 p.

ESTEVE, V., OCHANDO, L. E., REVENTÓS, M. M. et al. Quantitative Phase Analysis of Mixtures of Three Components using Rietveld and Rius Standardless Methods. Comparative Results. **Cryst. Res. Technol.**, vol. 35, p. 1183-1192, 2000.

FALLEIRO, R. M., SOUZA, C. M., SILVA, C. S. W. et al. Influencia dos sistemas de preparo nas propriedades químicas e físicas do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 27, p. 1097-1104, 2003.

FARMER, V. C. ed. **The Infrared Spectra of Minerals**. London, Mineralogical Society, 1974a. (Mineralogical Society Monograph, 4). 539 p.

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).

FERNANDES, M. R. **Alterações em propriedades de um Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico, fase cerrado, decorrentes da modalidade de uso e manejo**. 1982, 65 p. Tese (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1982.

FERNANDES, R. B. A., BARRON, V., TORRENT, J. et al. Quantificação de óxidos de ferro de Latossolos brasileiros por espectroscopia de refletância difusa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 28, p. 245-257, 2004.

FERRAZ, M. C. C. & BASSO, H. C. Application of the Rietveld method in the study of the reaction of formation of Y_2BaCuO_5 . **J. Appl. Cryst.**, vol. 29, p. 588-590, 1996.

FERREIRA, B. A., FABRIS, J. D., SANTANA, D. P., CURI, N. Óxidos de ferro das frações areia e silte de um nitossolo desenvolvido de basalto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 27, p. 405-413, 2003.

FLEET, M. E. The structure of magnetite. **Acta Crystallographica**, vol. 37, p. 917-920, 1981.

FONSECA, M. G. da, AIROLDI, C. Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilicatos com organossilanos. **Química Nova**, vol. 26, p. 699-707, 2003.

FONTES, M. P. F., CAMARGO, O. A. de, SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agrícola**, vol. 58, p. 627-646, 2001.

FONTES, M. P. F.; WEED, S. B. Iron oxides in selected brazilian oxisols: I. Mineralogy. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, vol. 33, p. 1143-49, 1991.

FROST, R. L.; KLOPROGGE, J. T.; RUSSELL, S. C.; SZETU, J. L. Vibrational spectroscopy and dehydroxylation of aluminum (Oxo) hydroxides: gibbsite. **Applied Spectroscopy**, 53, 4, 1999.

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

GHIDIN, A. A., MELO, V.de F., LIMA, V. C. et al. Topossequências de Latossolos Originados de Rochas Basálticas no Paraná. II – Relação entre mineralogia da fração argila e propriedades físicas dos solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 30, p. 307-319, 2006.

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

GONÇALVES, D.; LEITE, W. C.; BRINATTI, A. M. et al. Análise de um Latossolo Vermelho Distrófico, da Região de Ponta Grossa (PR), submetido a diferentes manejos por Difração de Raios X, Fluorescência de Raios X e Infravermelho. In: XXXI

CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO – CONQUISTAS E DESAFIOS DA CIÊNCIA DO SOLO BRASILEIRA. **Guia do Congressista/Livro de Resumos**. Org. Flávio A. de Oliveira Camargo et al. Porto Alegre: SBCS. Núcleo Regional Sul, 2007.

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

HENRY, N. F. M; LONSDALE, K (Editors). **International Tables for X-ray Crystallography**. Vol. 1 – Symmetry Groups. Birmingham, England: The International Union of Crystallography by The Kynoch Press, 1965. 352 p.

HILL, R.J.; HOWARD, C.J. Quantitative Phase Analysis from Neutron Powder Diffraction Data Using the Rietveld Method. **J. Appl. Cryst.**, vol. 20, p. 467-474, 1987.

HILLIER, S. Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation. **Clay Minerals**, vol.35, p. 291-302, 2000.

HORN, M.; SCHWERDTFEGER, C. F.; MEAGHER, E. P. Refinement of the structure of anatase at several temperatures. **Zeitschrift fur Kristallographie**, vol. 136, p. 273-281, 1972.

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).

HUTTON, A. C.; MANDILE, A. J. Quantitative XRD measurement of mineral matter in Gondwana coals using the Rietveld method. **Journal of African Earth Sciences**, vol. 23, p. 61-72, 1996.

INDA JR., A. V.; KLAMT, E.; NASCIMENTO, P. C do. Composição da Fase Sólida Mineral do Solo In: MEURER, E. J. ed. **Fundamentos de Química do Solo**. 3 ed. Porto Alegre: Evangraf. Cap. 2, p. 31-61, 2006.

INDA JÚNIOR, A. V.; KÄMPF, N. Variabilidade de goethita e hematita via dissolução redutiva em solos de região tropical e subtropical. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 29, p.851-866, 2005.

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

JONES, A. A. X-Ray Fluorescence Spectrometry. In: PAGE, A. L.; MILLER, R. H.; KEENEY, D. R. Editors. **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).

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

KÄMPF, N., CURI, N. Argilominerais em solos brasileiros. **Tópicos Ci. Solo**, vol. 3, p. 1-54, 2003.

KER, J. C. Latossolos do Brasil: Uma Revisão. **Geonomos**, vol. 51, p. 17-40, 1997.

KLEIN, C., HURLBUT JR, C. S. **Manual of Mineralogy**. 21 ed. rev. /after James D. Dana. JOHN WILEY & SONS, INC. 1999. 681 p.

KÖNIG, U, PÖLLMANN, H., ANGÉLICA, R., S. O Refinamento de Rietveld como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro. **Rem: Rev. Esc. Minas**, Ouro Preto, vol. 55, p. 111-114. 2002.

LEPSCH, I. F. **Solos – Formação e Conservação** – Série Prisma – Brasil. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1976. 160 p.

LIMA, R. M. F. & LUZ, J. A. M. da. Análise granulométrica por técnicas que se baseiam na sedimentação gravitacional: Lei de Stokes. **Rem: Rev. Esc. Minas**, Ouro Preto, v. 54, n. 2, 2001. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0370-446720010002000114&lng=en&nrm=iso> . Acesso em: 10/09/2006.

LUCHESE, E. B., FAVERO, L. O. B., LENZI, E. **Fundamentos da química do solo**. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 2001. 182 p.

MAACK, R. **Geografia Física do Estado do Paraná**. Rio de Janeiro: José Olympio, 1981, 442 p.

MacCULLOCH, C. Lições do Paraná – Como o bom planejamento pode evitar o malogro urbano. **BIDAMÉRICA – A Revista do Banco Interamericano de Desenvolvimento**, Nov/Dez.1999. Disponível em: <<http://www.iadb.org/idbamerica/indexportuguese.cfm>>. Acesso em: 28 jan. 2006.

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

MEDEIROS, C. V; MELO, M. S. de. Processos erosivos no espaço urbano de Ponta Grossa. In: Ditzel, C. de H. M.; SAHR, C. L. L. (org.). **Espaço e Cultura: Ponta Grossa e os Campos Gerais**. Ponta Grossa: UEPG. 2001. 518 p.

MEHMEL, M. Ueber die Struktur von Halloysit und Metahalloysit. **Kristallchemie**, vol. 90, p. 35-53, 1935.

MELO, V. F., SCHAEFER, C. E. G. R., SINGH, B. et al. Propriedades químicas e cristalográficas da caulinita e dos óxidos de ferro em sedimentos do Grupo Barreiras no

município de Aracruz, estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 26, p. 53-64, 2002.

MELO, V. F., SINGH, B., SCHAEFER, C. E. G. R. et al. Chemical and mineralogical properties of kaolinite-rich Brazilian soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 65, 1324-1333, 2001a.

MELO, V. F., SINGH, B., SCHAEFER, C. E. G. R. et al. Características dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 25, p. 19-32, 2001b.

MERTEN, G. H. **Relatório do Experimento – Avaliação da Erosão em Sistemas de Preparo e Rotação de Culturas em Macroparcelas**. Ponta Grossa: [1995?].

MEURER, E. J. ed. **Fundamentos de Química do Solo**. Porto Alegre: Gênese, 2000. 174 p.

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).

MINERALOGY DATABASE. Disponível em:
<<http://www.webmineral.com/data/Quartz.shtml>>. Acesso em: 07/10/2007a.

MINERALOGY DATABASE. Disponível em:
<<http://www.webmineral.com/data/Kaolinite.shtml>>. Acesso em: 07/10/2007b.

MINERALOGY DATABASE. Disponível em:
<<http://www.webmineral.com/data/Halloysite.shtml>>. Acesso em: 07/10/2007c.

MINERALOGY DATABASE. Disponível em:
<<http://webmineral.com/data/Montmorillonite.shtml>>. Acesso em: 06/10/2007d.

MINERALOGY DATABASE. Disponível em:
<<http://www.webmineral.com/data/Vermiculite.shtml>>. Acesso em: 22/03/2008e.

MINERALOGY DATABASE. Disponível em:
<<http://www.webmineral.com/data/Anatase.shtml>>. Acesso em: 07/10/2007f.

MINERALOGY DATABASE. Disponível em:
<<http://www.webmineral.com/data/Rutile.shtml>>. Acesso em: 07/10/2007g.

MINERALOGY DATABASE. Disponível em:
<<http://www.webmineral.com/data/Gibbsite.shtml>>. Acesso em: 07/10/2007h.

MINERALOGY DATABASE. Disponível em:
<<http://www.webmineral.com/data/Hematite.shtml>>. Acesso em: 07/10/2007i.

MINERALOGY DATABASE. Disponível em:
<<http://www.webmineral.com/data/Goethite.shtml>>. Acesso em: 07/10/2007j.

MINERALOGY DATABASE. Disponível em:

<<http://www.webmineral.com/data/Magnetite.shtml>>. Acesso em: 14/10/2007

MINERALOGY DATABASE. Disponível em:

<<http://www.webmineral.com/data/Calcite.shtml>>. Acesso em: 07/10/2007m.

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. 15, p. 365-382. (Mineralogical Society Monograph, 4).

MOORE, D. M.; REYNOLDS JR., R. C. **X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**. Second Edition. New York: Oxford University Press. 1997. 378 p.

MORETI, D.; ALVES, M. C.; VALÉRIO FILHO, W. V. et al. Atributos Químicos de um Latossolo Vermelho sob Diferentes Sistemas de Preparo, Adubações e Plantas de Cobertura. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 31, p. 167-175, 2007.

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

MOTA, J. C. A.; ASSIS JÚNIOR, R. N.; AMARO FILHO, J. et al. Atributos mineralógicos de três solos explorados com a cultura do melão na Chapada do Apodi – RN. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 31, p.445-454, 2007.

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**, vol. 66, p. 132-138, 1996.

NESSE, W. D. **Introduction to Mineralogy**. New York : Oxford University Press, 2000. 442 p.

NEUMANN, M. G., GESSNER, F., CIONE, A. P. P. et al. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, vol. 23, p. 818-824, 2000.

NUNES FILHO, J.; SOUZA, A. R. de.; MAFRA, R. C. et al. Efeito do preparo do solo sobre as perdas por erosão e produção de milho num podzólico vermelho-amarelo Eutrófico de Serra Talhada PE. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 11, p.183-186, 1987.

OADES, J. M. Soil organic matter and structural stability: mechanisms and implications for management. *Plant and Soil*, 1984, 76, p. 319-337.

OLSZEWSKI, N., COSTA, L. M., FERNANDES FILHO, E. I. et al. Morfologia de agregados do solo avaliada por meio de análise de imagens. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 28, p.901-909, 2004.

OTTNER, F.; SUSANNE, G.; KUDERNA, M. et al. Results o fan inter-laboratory comparison of methods for quantitative clay análise. **Applied Clay Science**, vol. 17, p. 223-243, 2000.

PATACA, L. C. M., BORTOLETO, G. G., BUENO, M. I. M. S. Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios X por energia dispersiva. **Química Nova**, vol. 28, p. 579-582, 2005.

PATERNIANI, E. Agricultura sustentável nos trópicos. **Estudos Avançados**, vol.15, p.303-326, 2001.

PAULETTI, V., LIMA, M. R. de, BARCIK, C. et al. Rendimento de grãos de milho e soja em uma sucessão cultural de oito anos sob diferentes sistemas de manejo de solo e de culturas. **Ciência Rural**, vol. 33, p. 491-495, 2003.

RESENDE, M. Aplicações de conhecimentos pedológicos à conservação de solos. **Inf. Agropec.**, vol. 11, p. 3-18, 1985.

REATTO, A., FONTES, M. P. F., ALVAREZ V., V. H. et al. Caracterização mineralógica, potencial de reserva e sustentabilidade agrícola de alguns sítios florestais de eucalipto da região do Vale do Rio Doce (MG). **R. Bras. Ci. Solo**, vol. 22, p. 255-266, 1998.

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

RENDON, J. L.; SERNA, C. J. IR Spectra of Powder Hematite: Effects of Particle Size and Shape. **Clay Mineralogy**, vol. 16, p. 375-381, 1981.

RHEINHEIMER, D. S., KAMINSKI, J., LUPATINI, G. C. et al. Modificações em atributos químicos de solo arenoso sob sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 22, p. 713-721, 1998.

RIBON, A. A., CENTURION, J. F., CENTURION, M. A. P. C. et al. Propriedades físicas de latossolo e argissolo em função de práticas de manejo aplicadas na entrelinha da cultura da seringueira (*Hevea brasiliensis*). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 26, p. 781-787, 2002.

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

RIETVELD, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. **J. Appl. Cryst.**, vol 2, p. 65-71, 1969.

RUSSEL, J. B. **Química Geral**. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1981. 897 p.

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.

RUSSEL, J. D.; FRASER, A. R. Infrared Methods. In: WILSON, M. J. ed. **Clay Mineralogy Spectroscopic and Chemical Determinative Methods**. London, Chapman & Hall, 1994. Cap. 2, p. 11-67.

SAALFELD, H. Strukturen des Hydrargillits und der Zwischenstufen beim Entwässern. N. Jahrb. **Mineralog.**, vol. 95, p. 1-87, 1960.

SAALFELD, H.; WEDDE, M. Refinement of the crystal structure of gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$. **Zeitschrift für Kristallographie**, vol. 139, p. 129-135, 1974.

SANDS, D. E. **Introducción a La Cristalografía**. Barcelona: Editorial Reverté S. A., 1971. 163 p.

SANTOS, H. P.; TOMM, G. O. Estudo da fertilidade do solo sob quatro sistemas de rotação de culturas envolvendo trigo em plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 20, p. 407-414, 1996.

SANTOS, P. DE S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. vol.1. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1989. 408-91 p.

SCHAEFER, C. E. G. R., SOUZA, C. M., VALLEJOS M., F. J. et al. Características da Porosidade de um argissolo vermelho-amarelo submetido a diferentes sistemas de preparo de solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 25, p. 765-769, 2001.

SCHERER, E. E., BALDISSERA, I. T., NESI, C. N. Propriedades Químicas de um Latossolo Vermelho sob Plantio Direto e Adubação com Esterco de Suínos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 31, p. 123-131, 2007.

SCHICK, J.; BERTOL, I.; BATISTELA, O. et al. Erosão hídrica em Cambissolo Húmico alumínico submetido a diferentes sistemas de preparo e cultivo do solo: I Perdas de solo e água. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 24, p. 427-436, 2000.

SCHULZE, D. G. An Introduction to Soil Mineralogy. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. **Minerals in Soil Environments**. 2 ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. Cap. 1, p. 1-34. (Soil Science Society of America Book Series: 1).

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).

SHERMAN HSU, C., P. Infrared Spectroscopy. In: **Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry**. [S. l.]: [s. n.]. [19-]. Cap. 15, p. 247-283.

SILVA, C. C. da, SILVEIRA, P. M. da. Influência de sistemas agrícolas em características químico-físicas do solo. **Ciênc. agrotec.**, vol. 26, p. 505-515, 2002.

SILVA, M. L.; BAHIA, V. G.; BARROSO, D. G. Perdas de solo em sistemas de preparo convencional e plantio direto. **Informe Agropecuário**, vol. 16, n. 176, p. 44-50, 1992.

SILVA, M. L. N., CURI, N., BLANCANEUX, P. Sistemas de manejo e qualidade estrutural de Latossolo Roxo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, vol. 35, p. 2485-2492, dez., 2000.

SILVA, V. A. da; ANDRADE, M. J. B. de; RAMALHO, M. A. P. et al. Efeitos de métodos de preparo do solo e doses de adubação NPK sobre o feijão da “seca” em seqüência à cultura do milho. **Ciênc. agrotec.**, vol. 25, p. 454-461, 2001.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. 460 p.

SINGH, B.; GILKES, R. J. Properties of soil kaolinites from South-Western Austrália. **J. Soil Sci.**, vol. 43, p. 645-667, 1992a.

SINGH, B.; GILKES, R. J. Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soils of South-Western Australia. **J. Soil Sci.**, vol. 43, p. 77-98, 1992b.

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5. ed. São Paulo: Bookman, 2002. 836 p.

SLATER, A. C. **Minerais e Minérios**. 3. ed. São Paulo: LEP S.A. 1964. 154 p.

STONE, L. F., MOREIRA, J. L. A. Efeitos de sistemas de prepare do solo no uso da água e na produtividade do feijoeiro. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, vol. 35, p. 835-841, abr., 2000.

TANNER, C.B.; JACKSON, M. L. Nomographs of Sedimentation Times for Soil Particles Under Gravity or Centrifugal Acceleration. **Soil Science Society Proceedings**, p. 60-65, 1947.

TORMENA, C. A.; ARAÚJO, M. A.; FIDALSKI, J.; COSTA, J. M. da. Variação Temporal do Intervalo Hídrico Ótimo de um Latossolo Vermelho Distroférico sob Sistemas de Plantio Direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 31, p. 211-219, 2007.

TREMOCOLDI, W. A. Mineralogia dos silicatos e dos óxidos de ferro na fração argila de solos desenvolvidos de rochas básicas no estado de São Paulo. **Revista Biociências**, vol. 9, p. 15-22, 2003.

TROEH, F. R.; HOBBS, J. A. & DANAHUE, R. L. **Soil and water conservation: for productivity and environment protection**. New Jersey, Prentice-Hall, 1980, 718 p.

VALLADARES, G. S.; PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. H. C. dos. Adsorção de fósforo em solos de argila de atividade baixa. **Bragantia**, vol. 62, p. 111-118, 2003.

VIANI, A.; GUALTIERI, A.; ARTIOLI, G. The nature of disorder in montmorillonite by simulation of X-ray powder patterns. **American Mineralogist**, vol.87, p. 966-975, 2002.

VIEIRA, M. J.; MUZILLI, O. Características físicas de um Latossolo vermelho-escuro sob diferentes sistemas de manejo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, vol. 19, p. 873-883, 1984.

WALKER, J. R.; BISH, D. L. Application of Rietveld refinement techniques to a disordered IIB Mg-chamosite. **Clays and Clay Minerals**, vol. 40, p. 319-322, 1992.

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

WHITE, J. L.; ROTH, C. B. Infrared Spectrometry. In: KLUTE, A. (Editor). **Methods of Soil Analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Methods**. 2 Ed. Madison. American Society of Agronomy, Inc. 1986. Cap.11, p. 291-330. (Soil Science Society of America. Number 9 in the Series Agronomy). 1188 p.

WHITTIG, L. D. X-Ray Diffraction Techniques for Mineral Identification and Mineralogical Composition. In: BLACK, C. (Editor). **Methods of Soil Analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Properties, Including Statistics of Measuring 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: KLUTE, A. (Editor). **Methods of Soil Analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Methods**. 2 Ed. Madison. American Society of Agronomy, Inc. 1986. Cap. 12, p. 331-362. (Soil Science Society of America. Number 9 in the Series Agronomy). 1188 p.

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.**, vol. 21, p. 182-191, 1988.

WWW MINCRYST - CRYSTALLOGRAPHIC AND CRYSTALLOCHEMICAL DATABASE FOR MINERAL AND THEIR STRUCTURAL ANALOGUES. Disponível em: <http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?MAGNETITE+2705>. Acesso em: 14/10/2007.

YANG, H.; LU, R.; DOWNS, R. T.; COSTIN, G. Goethite, α -FeO(OH), from single-crystal data. **Acta Crystallographica**, vol. 62, p. 1250-1252, 2006.

YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. New York: Oxford University Press, 1995a. 298 p.

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 with a "PC" and various other computers**. Atlanta, Schol of Physics, Georgia Institute of Technology, 2000. 74 p.

ZEVIN, L. S.; KIMMEL, G. **Quantitative X-ray Diffractometry**. Edited by Inez Mureinik. New York, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1995. 372 p.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)