

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

VICTOR AKIO YANAGUISAWA

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE UM NEOSSOLO FLÚVICO POR  
TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA, MICROSCOPIA E DIFRAÇÃO DE RAIOS X

PONTA GROSSA  
2019

VICTOR AKIO YANAGUISAWA

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE UM NEOSSOLO FLÚVICO POR  
TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA, MICROSCOPIA E DIFRAÇÃO DE RAIOS X

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

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

PONTA GROSSA

2019

Y21 Yanaguisawa, Víctor Akio  
Caracterização mineralógica de um Neossolo Flúvico por técnicas de espectroscopia, microscopia e difração de raios X  
/ Víctor Akio Yanaguisawa. Ponta Grossa, 2019.  
140 f.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Área de Concentração: Física),  
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

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

1. Densidade de partícula. 2. Análise textural. 3. Fração argila. 4. Análise elementar. 5. Método de Rietveld. I. Brinatti, André Maurício. II. Saab, Sérgio da Costa. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Física. IV.T.

CDD: 530.1

## TERMO DE APROVAÇÃO

Victor Akio Yanaguisawa

**"Caracterização mineralógica de um Neossolo Flúvico por técnicas de espectroscopia, microscopia e difração de raios X"**

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

Orientador:  Prof. Dr. André Maurício Brinatti - UEPG/PR

  
Prof. Dra. Vladia Correchel - UFG/GO

  
Prof. Dr. Luiz Fernando Pires - UEPG/PR

Ponta Grossa, 24 de julho de 2019.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais.

A Deus.

Aos professores.

Aos colegas.

Ao Grupo de Física Aplicada à Solos e Ciências Ambientais (FASCA) e membro e ex-membros: Aline, Janaina, Lohane, Wellington, Jocinei, Thallisson, Everton, Edinei, José, Luís Valério Prandel, Jaqueline, Luiz Otavio, Talita, Karuane, David, Alessandro professor Pires, professor Saab e professor Fábio.

Aos professores Eder Souza e Sandra pela disponibilização do Laboratório de Caracterização Físico-Química, e se disponibilizar nos apoios da utilização.

À professora Vladia Correchel pela disponibilização do material de estudo e suas informações.

À professora Hatsumi da Universidade Estadual de Maringá por se preocupar no meu aprimoramento pessoal, onde aprendi muito com o TCC desenvolvido, e agradeço ainda mais pelas motivações!!!

Ao professor Saab pela orientação e por se disponibilizar sempre nos apoios.

Ao Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu) da UEPG e aos técnicos André, Carol, Sílvio e Virgínia, em especial à Rachel e Ana Mery.

À CAPES e à Fundação Araucária pelo auxílio financeiro.

Novamente ao professor Éder, à professora Vladia e ao professor Pires pela minha qualificação e defesa, onde passei a perceber melhor, os termos químicos, os termos de solos e as formas técnicas para desenvolver meus futuros trabalhos.

E principalmente ao prof. André Maurício Brinatti, em ser muito bom em me ensinar, muito obrigado pela paciência, confiança e carinho.

## RESUMO

O solo é um dos recursos mais importantes para a sobrevivência dos seres vivos, servindo tanto para produzir alimentos quanto para o próprio ambiente de sobrevivência, o que torna susceptível às constantes ações, e se desenvolve no tempo por diversos fatores, como pelo intemperismo sofrido pelo material de origem, causado por fatores climáticos, geográficos, biológicos, além das ações antrópicas. Isso faz com que um solo apresente propriedades que se diferenciam dentro do perfil de um solo como entre solos distintos. Em uma topossequência de Neossolos na região de Baliza-GO, foi selecionado um perfil de Neossolo Flúvico formado pelos horizontes A, C1, C2 e C3, para desenvolver a presente pesquisa. Neste trabalho, foi realizada a caracterização mineralógica do Neossolo Flúvico, determinada a densidade de partículas e a classificação da granulometria do solo, realizado o fracionamento físico para separar as partículas com diâmetro menor que 2 mm (areia, silte e argila) que compõe a fração Terra Fina Seca ao Ar (TFSA). Na TFSA e nas frações areia, silte e argila, foram realizadas as análises elementares por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia e Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda, e identificados os minerais como calcita, caulinita, gibbsita, illita, magnetita, montmorilonita, quartzo e rutílio, pela análise qualitativa de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier e Difração de Raios X. A fração argila foi explorada por mais técnicas, como Espalhamento Dinâmico de Luz, Microscopia de Força Atômica e Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo, o que permitiu observar os tamanhos, as distribuições e as formas dos minerais presentes, e, por fim, foi utilizado o Método de Rietveld para quantificar os minerais desta fração. O horizonte A apresentou resultados compatíveis com os sedimentos de origem em relação a densidade de partículas (2,615 g/cm<sup>3</sup>) e a textura do solo (franco arenosa). De acordo com a presença de minerais, há compatibilidade entre horizontes A, C1 e C2 (calcita, caulinita, gibbsita, illita, magnetita, montmorilonita, muscovita, quartzo e rutílio), e o horizonte C3 mostrou-se diferente (calcita, caulinita e quartzo). As partículas da fração argila, que são menores que 2 µm, tiveram seus tamanhos de partículas determinados por valores inferiores a 1 µm. O mineral caulinita é o mineral que apresentou maior quantidade na fração argila para os horizontes A, C1 e C2: 44,6 %, 50,7 % e 65,8 %, respectivamente, e a maior facilidade em identificar uma das suas possíveis formas, a hexagonal. Portanto, foi possível caracterizar o Neossolo Flúvico deste estudo em relação a densidade de partículas, análise textural e mineralogia, com foco na fração argila.

Palavras-chave: Densidade de partícula, Análise textural, Fração argila, Análise elementar, Método de Rietveld

## ABSTRACT

The soil is one of the most important resources for the survival of live beings. It can be used for both food production and as the survival environment, which makes it susceptible to constant action, and it develops throughout time due to several factors such as original material, climate, geographical location, etc. Soils can present properties that differ one from another. One of the reasons for knowing the soil properties is related to the environmental issue, since knowing its behavior will enable solutions or reduction in problems that might impact the environment. One of the existing degrading processes is erosion due to the use of the soil. This occurred in a rural area in the south of Baliza-GO. This process originated a new soil, classified as Fluvisol, which is formed by the horizons A, C1, C2 and C3, studied in this research. The mineralogical characterization of the Fluvisol was carried out, particle density was determined and the soil texture was classified. Physical fractioning was performed to separate the fractions sand, silt and clay. The air dried fine soil and the fractions were submitted to elemental analysis using Energy Dispersive X-Ray Fluorescence spectroscopy and Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence spectroscopy. The qualitative analysis using Fourier Transformation Infrared spectroscopy and X-Ray Diffraction identified the following minerals: calcite, Kaolinite, gibbsite, illite, magnetite, montmorillonite, quartz and rutile. Other techniques were also used to investigate the clay fraction such as Dynamic Light Scattering, Atomic Force Microscopy and Emission Scanning Electron Microscopy - Field Emission Gun, which allowed the observation of sizes, distributions and the shapes of the minerals found. Finally, the Rietveld Method was used to quantify the minerals in that fraction. Horizon A presented results that were compatible to the original sediments in relation to particle density ( $2.615 \text{ g/cm}^3$ ) and soil texture (sandy loam). Considering the minerals present, there was compatibility between the horizons A, C1 and C2 (calcite, Kaolinite, gibbsite, illite, magnetite, montmorillonite, muscovite, quartz and rutile), while horizon C3 was shown to be different (calcite, kaolinite and quartz). The clay fraction particles, which can reach up to  $2 \mu\text{m}$ , showed particle-sizes smaller than  $1 \mu\text{m}$ . The mineral kaolinite was the mineral presenting the highest amount in the clay fraction regarding horizons A, C1 and C2: 44.6 %, 50.7 % and 65.8 %, respectively, and it was the easiest to identify one of its possible shapes, hexagonal. Therefore, it was possible to characterize the Fluvisol in this study regarding particle density, textural analysis and mineralogy, by focusing on the clay fraction.

Keywords: Particle density, Textural analysis, Clay fraction, Elemental analysis, Rietveld Method.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Organograma da sequência das técnicas realizadas no Neossolo Flúvico.....	21
Figura 2.1 - Esquema ilustrativo de um perfil de um solo formado por diferentes horizontes: no A ocorre a predominância de matéria orgânica, no E encontram-se os minerais restantes do processo de lixiviação, no B encontram-se minerais de máxima expressão genética, no C encontram-se minerais de pouco desenvolvimento genético e R corresponde ao substrato rochoso. ....	22
Figura 2.2 - Uma partícula com mesma massa e volume, considerado um cubo, fragmentada, passa a ter o dobro da área de contato (a) $1\text{ m} \times 1\text{ m} \times 6\text{ faces} = 6\text{ m}^2$ e (b) $0,5\text{ m} \times 0,5\text{ m} \times 6\text{ faces} \times 8\text{ cubos} = 12\text{ m}^2$ .....	23
Figura 2.3 - Triângulo textural utilizada para a classificação da textura do solo no sistema SBCS. Por exemplo, um horizonte de solo com teor de 70% de areia e 15% de argila determinado na análise granulométrica, que pela diferença de teores possui 15% de silte, é classificado como um horizonte Franco Arenoso. ....	25
Figura 2.4 - Distribuição relativa dos minerais nas frações areia, silte e argila. ....	28
Figura 2.5 - Os 7 Sistemas cristalinos e as 14 redes de Bravais.....	29
Figura 2.6 - Ilustração dos tipos de hábito em relação à presença de faces. ....	30
Figura 2.7 - Alguns hábitos dos minerais em relação a formas.....	30
Figura 2.8 - Resultado de MEV apresentando o mineral caulinita em forma de “sanfona”. ..	34
Figura 2.9 - Resultado do MEV das argilas portuguesas: (a) Na região do ponto A estão os minerais caulinita em formas de lamelas e no ponto B as illitas em camadas individuais da BP1 (b) O ponto A está sobre os minerais nacrita em forma de lamelas e no B os minerais illita novamente como camadas individuais da T2. .	35
Figura 2.10 - Imagem de MEV-FEG, a seta indicando o mineral caulinita. ....	36
Figura 2.11 - Imagem de MEV-FEG: (a) micrografia em 100.000 vezes de ampliação e (c) 300.000 vezes de ampliação com a seta indicando o mineral caulinita (Ka).....	36
Figura 2.12 - Imagem de AFM, a seta indica o mineral caulinita (Ka) gibbsita (Gb) e goethita (Gt). ....	37
Figura 2.13 - Uma das formas presentes do mineral calcita.....	38
Figura 3.1 - Componentes de um picnômetro a gás: A é entrada do gás, B, C, I e II são registros que permite ou interrompe a passagem do gás, D é a saída do gás para fora do equipamento, E e F são os registros que controlam o fluxo da passagem do gás, L é o leitor de medida da pressão interna no equipamento, S é a válvula de expansão que permite a passagem do gás para o compartimento de referência do porta amostra, $V_C$ é o compartimento de volume $V_C$ onde é inserido o porta amostra; $V_R$ são os compartimentos de referência de volume $V_R$ que ocupam o equipamento inicialmente e que dependem dos registros I e II abertos.....	49
Figura 3.2 - Esquematização do processo de emissão da energia característica da fluorescência de raios X. ....	54
Figura 3.3 - Ilustração esquemática (a) EDS e (b) WDS.....	55



Figura 3.4 - Tipo de vibração que ocorre nos compostos em função da radiação infravermelha. ....	57
Figura 3.5 - Incidência e difração de raios X nos planos cristalográficos. ....	58
Figura 3.6 - Componentes e funcionamento do AFM: A ponta realiza a varredura no plano xy da amostra e a ponteira oscila no eixo z de acordo com a amostra provocando a deflexão do cantilever, o laser incidido sofre alterações na reflexão, esta informação é detectada e processada. ....	68
Figura 3.7 - Relação da região das forças atuantes em relação à distância da ponta com a amostra. ....	69
Figura 3.8 - Interação da emissão de feixes de elétrons na superfície das amostras. ....	70
Figura 4.1 - Localização da região de estudo de Baliza-GO: (a) município localizado à oeste do Estado, (b) área de estudo localizado ao sul da cidade indicado pelo círculo e (c) área e a localização dos solos. ....	71
Figura 4.2 - Representação da topossequência, da declividade e de sua formação. ....	72
Figura 4.3 - Apresentação das amostras do solo nos respectivos horizontes. ....	73
Figura 4.4 - Ilustração da etapa do preparo da TFSA: (a) apresentação dos solos de cada horizonte, (b) peneira de malha de 2 mm e diâmetro de 30 cm para a separação da TFSA por tamisação, (c) estufa utilizada para a secagem e (d) dessecador utilizado para armazenar a TFSA para as etapas de análise. ....	74
Figura 4.5 - Picnômetro a gás He utilizado neste trabalho para realizar as medidas de densidade de partículas e o cilindro e de gás He. ....	75
Figura 4.6 - Ilustração da etapa da análise textural: (a) TFSA com dispersante, (b) ultrassom utilizado para auxiliar na desagregação das partículas em banho de gelo, (c) separação da areia pela peneira com auxílio de pulverizador e o a coleta de material não retido, (d) fração areia retida na peneira na placa de Petri de massa conhecida, (e) proveta de 1 L para realizar a sedimentação da fração silte e realizar coleta de uma parte da fração argila, (f1) altura H de 1,6 cm de sedimentação na proveta de 1 L equivalente para 50 mL, (f2) pipetador com fixador de profundidade e (g) amostra da fração areia e argila para ser secada e ser utilizada para os cálculo dos teores da análise textural. ....	77
Figura 4.7 - Ilustração da etapa do fracionamento físico: (a) tubo utilizado para o fracionamento físico, contendo o restante da suspensão proveniente da análise textural, ou seja, suspensão contendo apenas silte e argila, (b) coleta da fração argila armazenada nos recipientes e deixada em repouso para posterior remoção do excesso de água e (c) remoção do excesso de água por sifonação após a sedimentação com auxílio de flocculante e pós lavagem em ultrassom para a tentativas de remoção do excesso de flocculante, onde finalmente é levado para secagem na estufa. ....	79
Figura 4.8 - Foto do DLS: (a) cubeta de 10 mL e (b) equipamento Zetasizer Nano Zs 90. ....	80
Figura 4.9 - Ilustração da etapa do EDS: (a) partes das amostras após a secagem proveniente do fracionamento físico, (b) amostras maceradas para obter materiais com partículas inferiores a 45 µm, (c) eppendorf contendo amostra para análises de EDS, WDS, FTIR e DRX, (d) amostras no porta amostra do EDS, (e) porta amostra dentro do equipamento e (f) equipamento de análise. ....	81

Figura 4.10 - Ilustração da etapa do WDS: (a) partes da amostra após a secagem proveniente do fracionamento físico, (b) amostras maceradas para obter materiais com partículas inferiores a 45 µm, (c) eppendorf contendo amostra para análises de EDS, WDS, FTIR e DRX, (d) amostras sendo preparadas em forma de pastilha para o WDS no molde pela prensa, (e) amostras em forma de pastilhas e (f) equipamento de análise.....	82
Figura 4.11 - Ilustração da etapa do FTIR: (a) amostras sendo preparadas em forma de pastilha pelo molde na prensa, (b) porta amostra dentro do equipamento com a pastilha e (c) equipamento de análise. ....	83
Figura 4.12 - Ilustração da etapa do DRX: (a) eppendorf contendo amostra para análises, (b) porta amostra do DRX e (c) equipamento de análise.....	83
Figura 4.13 - Ilustração das interfaces do GSAS+ExpGUI contendo opções de (a) número de ciclos e “Marquardt Damping”, (b) “Refine Cell”, X, U e F, contendo as informações do elemento, posição atômica, fator de ocupação, fator de correção de deslocamento atômico, parâmetros de rede de cada fase, (c) radiação de fundo e número de termos utilizados, ajuste da extensão 2θ, (d) fator de escala, (e) função perfil e (f) orientação preferencial; (g) utilizado para realizar a substituição isomórfica (h) histograma gerado após os número de ciclos definidos, onde os pontos indicados com X representam a intensidade observada, a linha contínua em vermelho representa a intensidade calculada, a linha contínua em verde representa o ajuste da radiação de fundo e a linha contínua em azul na parte inferior da figura representa a diferença entre as intensidades calculadas e observadas,. e as indicações feitas acima da curva diferença são as posições em 2θ para cada pico de cada mineral.....	86
Figura 4.14 - Esquema que resume as etapas do refinamento pelo MR-DRX.....	87
Figura 4.15 - Ilustração da etapa da análise pelo AFM: (a) mica isolante recortada e clivada, (b) mica isolante fixada e mergulhada na suspensão, próximo à superfície e agitado pelo agitador magnético, (c) secagem da placa de mica isolante dessecador, após ter o excesso removido pelo mergulho em água deionizada limpa, (d) fixação placa de mica isolante no porta amostra do AFM após a secagem e (e) equipamento de análise.....	89
Figura 4.16 - Ilustração da etapa de análise pelo MEV-FEG: (a) suspensão agitada no ultrassom e agitador magnético, (b) suspensão pipetada sobre a fita de carbono colada no porta amostra, (c) etapa de revestimento via metalização, (d) amostra metalizada e (e) equipamento de análise.....	90
Figura 5.1 - Indicação da classe textural de cada horizonte conforme os teores obtidos na análise granulométrica. ....	94
Figura 5.2 - Análise mineralógica do horizonte A pela técnica FTIR no modo absorbância: (a) intervalo 4000 a 400 cm <sup>-1</sup> e (b) intervalo de 600 a 240 cm <sup>-1</sup> .....	101
Figura 5.3 - Análise mineralógica do horizonte C1 pela técnica FTIR no modo absorbância: (a) intervalo 4000 a 400 cm <sup>-1</sup> e (b) intervalo de 600 a 240 cm <sup>-1</sup> .....	102
Figura 5.4 - Análise mineralógica do horizonte C2 pela técnica FTIR no modo absorbância: (a) intervalo 4000 a 400 cm <sup>-1</sup> e (b) intervalo de 600 a 240 cm <sup>-1</sup> . ....	103
Figura 5.5 - Análise mineralógica do horizonte C3 pela técnica FTIR no modo absorbância: (a) intervalo 4000 a 400 cm <sup>-1</sup> e (b) intervalo de 600 a 240 cm <sup>-1</sup> .....	104

Figura 5.6 - Análise mineralógica pela técnica DRX no modo passo a passo do horizonte A. ....	105
Figura 5.7 - Análise mineralógica pela técnica DRX no modo passo a passo do horizonte C1. ....	106
Figura 5.8 - Análise mineralógica pela técnica DRX no modo passo a passo do horizonte C2. ....	107
Figura 5.9 - Análise mineralógica pela técnica DRX no modo passo a passo do horizonte C3. ....	108
Figura 5.10 - DRX de hidróxido de sódio, cloreto de cálcio e calcita, sem escala e com escala. ....	109
Figura 5.11 - Gráfico dos ajustes e pelo MR da fração argila do horizonte A. ....	110
Figura 5.12 - Gráfico dos ajustes e pelo MR da fração argila do horizonte C1. ....	111
Figura 5.13 - Gráfico dos ajustes e pelo MR da fração argila do horizonte C2. ....	111
Figura 5.14 - Gráfico dos ajustes e pelo MR da fração argila do horizonte C3. ....	112
Figura 5.15 - Micrografia do horizonte A da fração argila realizada pelo AFM: (a) tamanho de 5 $\mu\text{m}$ x 5 $\mu\text{m}$ indicando a região de ampliação, (b) 2,5 $\mu\text{m}$ x 2,5 $\mu\text{m}$ , com as linhas 1, 2 e 3 que traçam um perfis nas partículas, (c) imagem em perspectiva de 2,5 $\mu\text{m}$ x 2,5, (d) perfis de corte das partículas traçadas pelas linhas 1, 2 e 3 e (e) micrografia de 2,5 $\mu\text{m}$ x 2,5 $\mu\text{m}$ no modo fase. ....	115
Figura 5.16 - Micrografia do horizonte C1 da fração argila realizada pelo AFM: (a) tamanho de 5 $\mu\text{m}$ x 5 $\mu\text{m}$ indicando a região de ampliação, (b) 2,5 $\mu\text{m}$ x 2,5 $\mu\text{m}$ , com as linhas 1, 2 e 3 que traçam um perfis nas partículas, (c) imagem em perspectiva de 2,5 $\mu\text{m}$ x 2,5, (d) perfis de corte das partículas traçadas pelas linhas 1, 2 e 3 e (e) micrografia de 2,5 $\mu\text{m}$ x 2,5 $\mu\text{m}$ no modo fase. ....	116
Figura 5.17 - Micrografia do horizonte C2 da fração argila realizada pelo AFM: (a) tamanho de 5 $\mu\text{m}$ x 5 $\mu\text{m}$ indicando a região de ampliação, (b) 2,5 $\mu\text{m}$ x 2,5 $\mu\text{m}$ , com as linhas 1, 2, 3 e 4 que traçam um perfis nas partículas, (c) imagem em perspectiva de 2,5 $\mu\text{m}$ x 2,5, (d) perfis de corte das partículas traçadas pelas linhas 1, 2 e 3 e (e) micrografia de 2,5 $\mu\text{m}$ x 2,5 $\mu\text{m}$ no modo fase. ....	117
Figura 5.18 - Micrografia do horizonte C3 da fração argila realizada pelo AFM: (a) tamanho de 5 $\mu\text{m}$ x 5 $\mu\text{m}$ indicando a região de ampliação, (b) 2,5 $\mu\text{m}$ x 2,5 $\mu\text{m}$ , com as linhas 1, 2 e 3 que traçam um perfis nas partículas, (c) imagem em perspectiva de 2,5 $\mu\text{m}$ x 2,5, (d) perfis de corte das partículas traçadas pelas linhas 1, 2 e 3 e (e) micrografia de 2,5 $\mu\text{m}$ x 2,5 $\mu\text{m}$ no modo fase. ....	118
Figura 5.19 - Micrografia do MEV-FEG na fração argila do horizonte A: (a) região de 4,15 $\mu\text{m}$ x 4,15 $\mu\text{m}$ , indicando a região de ampliação, (b) região de 2,08 $\mu\text{m}$ x 2,08 $\mu\text{m}$ , indicando os pontos de análise via EDS, (c) EDS por mapeamento e (d) indicação dos elementos identificados pelo EDS por mapeamento. ....	120
Figura 5.20 - Micrografia do MEV-FEG na fração argila do horizonte C1: (a) região de 4,15 $\mu\text{m}$ x 4,15 $\mu\text{m}$ , indicando a região de ampliação, (b) região de 2,08 $\mu\text{m}$ x 2,08 $\mu\text{m}$ , indicando os pontos de análise via EDS, (c) EDS por mapeamento e (d) indicação dos elementos identificados pelo EDS por mapeamento. ....	122

- Figura 5.21 - Micrografia do MEV-FEG na fração argila do horizonte C2: (a) região de 4,15  $\mu\text{m}$  x 4,15  $\mu\text{m}$ , indicando a região de ampliação, (b) região de 2,08  $\mu\text{m}$  x 2,08  $\mu\text{m}$ , indicando os pontos de análise via EDS, (c) EDS por mapeamento e (d) indicação dos elementos identificados pelo EDS por mapeamento. .... 123
- Figura 5.22 - Micrografia do MEV-FEG na fração argila do horizonte C2, de uma segunda região indicando a região de ampliação e os pontos de análise via EDS. .... 125
- Figura 5.23 - Micrografia do MEV-FEG na fração argila do horizonte C3: (a) região de 4,15  $\mu\text{m}$  x 4,15  $\mu\text{m}$ , indicando a região de ampliação, (b) região de 2,08  $\mu\text{m}$  x 2,08  $\mu\text{m}$ , indicando os pontos de análise via EDS, (c) EDS por mapeamento e (d) indicação dos elementos identificados pelo EDS por mapeamento. .... 126
- Figura 5.24 - Micrografia do MEV-FEG na fração argila do horizonte C3, de uma segunda região na resolução de 50.000 vezes (região de 4,15  $\mu\text{m}$  x 4,15  $\mu\text{m}$ ). .... 127
- Figura 5.25 - Micrografia do MEV-FEG de uma amostra de caulinita natural: (a) indicando a região de ampliação, (b) indicação dos pontos de análise via EDS, (c) EDS por mapeamento e (e) indicação dos elementos identificados pelo EDS por mapeamento. .... 128
- Figura 5.26 - Micrografia do MEV-FEG de uma amostra de caulinita natural, com ampliação de (a) 50000 e (b) 100000 vezes. .... 129
- Figura 5.27 - Micrografia do MEV-FEG de uma amostra de magnetita natural, com ampliação de (a) 50000 e (b) 100000 vezes. .... 130
- Figura 5.28 - Micrografia do MEV-FEG de uma amostra de rutilio natural, com ampliação de (a) 50000 vezes com indicação dos cristais finos e região de ampliação e (b) 100000 vezes. .... 131

## LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1 - Classificação dos materiais em relação ao tamanho do diâmetro.....	24
Quadro 2.2 - As classificações mais utilizadas de TFSA no Brasil, composta por areia muito grossa (AMG), areia grossa (AG), areia média (AM), areia fina (AF), areia muito fina (AMF), silte (Slt) e argila (Arg).....	24
Quadro 2.3 - Concentração de elementos químicos no solo.....	27
Quadro 2.4 - Valor da profundidade, densidade e teores das frações areia, silte e argila de cada horizonte dos perfis A2 e A3 do Neossolo Flúvico da bacia do rio Piranhas do município de Sousa-PB.....	32
Quadro 2.5 - Valor da profundidade, densidade e textura do solo cada horizonte do Neossolo da várzea do rio Juruá.....	33
Quadro 2.6 - Informação da profundidade, textura e densidade de partículas do Neossolo Quartzarênico situado na mesma topossequência em um nível superior.....	34
Quadro 2.7 - Resultado da técnica DLS apresentando o diâmetro médio das amostras da fração argila e o PDI.....	35
Quadro 2.8 - Abreviação de alguns minerais apresentados em American Mineralogist.....	37
Quadro 2.9 - Informações do mineral calcita.....	38
Quadro 2.10 - Dados para identificação dos minerais para infravermelho e difratometria de raios X da calcita.....	39
Quadro 2.11 - Informação do mineral caulinita.....	39
Quadro 2.12 - Dados para identificação dos minerais para infravermelho e difratometria de raios X da caulinita.....	40
Quadro 2.13 - Informação do mineral gibbsita.....	40
Quadro 2.14 - Dados para identificação dos minerais para infravermelho e difratometria de raios X da gibbsita.....	41
Quadro 2.15 - Informação do mineral ilita.....	41
Quadro 2.16 - Dados para identificação dos minerais para infravermelho e difratometria de raios X da ilita.....	42
Quadro 2.17 - Informação do mineral magnetita.....	43
Quadro 2.18 - Dados para identificação dos minerais para infravermelho e difratometria de raios X da magnetita.....	43
Quadro 2.19 - Informação do mineral montmorilonita.....	43
Quadro 2.20 - Dados para identificação dos minerais para infravermelho e difratometria de raios X da montmorilonita.....	44
Quadro 2.21 - Informação do mineral muscovita.....	45
Quadro 2.22 - Dados para identificação dos minerais para infravermelho e difratometria de raios X da muscovita.....	45
Quadro 2.23 - Informação do mineral quartzo.....	46

Quadro 2.24 - Dados para identificação dos minerais para infravermelho e difratometria de raios X do quartzo.....	46
Quadro 2.25 - Informação do mineral rutílio.....	47
Quadro 2.26 - Dados para identificação dos minerais para infravermelho e difratometria de raios X do rutílio.....	47
Quadro 3.1 - Relação do índice de polidispersividade (PDI) com a classificação da suspensão em relação ao tamanho das partículas presentes na suspensão.....	53
Quadro 3.2 - Relação da energia liberada pela transição entre as camadas eletrônicas de determinado elemento.....	54
Quadro 3.3 - Classificação da região da vibração em relação ao intervalo em número de onda e a faixa de comprimento de onda.....	57
Quadro 3.4 - Região de vibração de alguns grupos funcionais.....	58
Quadro 4.1 - Classificação e intervalo dos diâmetros das frações da TFSA adotado neste trabalho, baseado na classificação da SBCS.....	74
Quadro 4.2 - Parâmetros utilizados para determinar o tempo de sedimentação da fração silte na análise textural.....	78
Quadro 4.3 - Parâmetros refináveis do fator de estrutura.....	84
Quadro 4.4 - Parâmetros refináveis da função perfil no ExpGUI e as definições.....	85

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Concentração dos minerais obtido pelo MR e os índices de qualidade S, $R_F^2$ e $R_{wp}$ : (1) sem considerar substituição isomórfica e (2) considerando substituição isomórfica. ....	36
Tabela 5.1 - Resumo dos números de amostras analisadas por cada técnica .....	91
Tabela 5.2 - Densidade de partículas de cada amostragem com seus respectivos desvios e a densidade $\rho_p$ dos horizontes obtido pela média das amostragens. ....	91
Tabela 5.3 - Tempo de sedimentação para cada horizonte, expresso em função da densidade de partículas de cada horizonte e a viscosidade da água que varia com a temperatura.....	92
Tabela 5.4 - Valor das massas de areia $m_{Areia}$ e argila $m_{Arg}$ aferidas após a secagem. Na massa da fração argila está subtraída o valor médio da massa do dispersante $m_{disp}$ .....	93
Tabela 5.5 - Teores das frações com respectivos desvios padrão indicados entre parênteses e respectiva classificação da textura. ....	93
Tabela 5.6 - Valores das massas esperadas na obtenção pelo fracionamento físico: 4 tubos para os horizontes A, C1 e C2; e 18 tubos para o horizonte C3. ....	95
Tabela 5.7 - Resultado da análise de tamanho de partículas pelo DLS da amostra contendo 10 mg e 50 mg de argila com respectivos desvios indicados entre parênteses..	95
Tabela 5.8 - Resultado da análise de tamanho e do índice de polidispersividade obtido pelo DLS da amostra contendo 10 mg e 50 mg das frações argila com respectivos desvios indicados entre parênteses. ....	95
Tabela 5.9 - Análise elementar dos horizontes A, C1, C2 e C3 por EDS com resultados de massa dados em porcentagem, e com respectivos desvios indicado entre parênteses.....	96
Tabela 5.10 - Análise elementar dos horizontes A, C1, C2 e C3 por WDS com resultados de massa dados em porcentagem, e com respectivos desvios indicado entre parênteses.....	98
Tabela 5.11 - Valor dos índices de qualidade do refinamento e as concentrações dos minerais em % de massa na fração argila. ....	113
Tabela 5.12 - Razão entre os elementos Si e Al .....	119
Tabela 5.13 - Análise química elementar EDS pontuais e por mapeamento fração argila do horizonte A em porcentagem de massa. ....	121
Tabela 5.14 - Análise química elementar EDS pontuais e por mapeamento fração argila do horizonte C1 em porcentagem de massa.....	122
Tabela 5.15 - Análise química elementar EDS pontuais e por mapeamento fração argila do horizonte C2 em porcentagem de massa.....	124
Tabela 5.16 - Análise química elementar EDS pontuais de uma segunda região da fração argila do horizonte C2 em porcentagem de massa.....	125
Tabela 5.17 - Análise química elementar EDS pontuais e por mapeamento fração argila do horizonte C3 em porcentagem de massa.....	126
Tabela 5.18 - Análise química elementar EDS pontuais e por mapeamento da amostra de caulinita natural em porcentagem de massa. ....	129

## LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AF	Areia fina
AFM	Microscopia de Força Atômica
AG	Areia grossa
Al	Alumínio
AM	Areia média
AMF	Areia muito fina
AMG	Areia muito grossa
APP	Área de Preservação Permanente
Arg	Argila
C-Labmu	Complexo de Laboratório de Multiusuários
Cal	Calcita
Calc, Obs	Calculado, Observado
CIF	<i>Crystallographic Information File</i>
DRX	Difração de raios X
DLS	Dynamic Light Scattering
EDS ou EDXRF	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAO	<i>Food and Agronomy Organization</i>
FASCA	Grupo de Física Aplicada à Solos e Ciências Ambientais
FEG	<i>Field Emission Camp</i>
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
GOF	<i>Goodness-of-fit</i>
Gbs	Gibbsita
He	Hélio
Ill	Ilita
ISSS	<i>International Society of Science Soil</i>
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo
MR	Método de Rietveld
Kln	Caulinita
Mag	Magnetita
Mnt	Montmorilonita
Ms	Muscovita
PCS	<i>Photon Correlation Spectroscopy</i>
PDI	Índice de polidispersividade
QELS	<i>Quasi-Elastic Light Scattering</i>
Qz	Quartzo
Rt	Rutilo
Si	Silício
RXRF	Fluorescência de raios X induzida por radiação Síncrotron
SBCS	Sociedade Brasileira de Ciência do Solo
SiBCS	Sistema Brasileiro de Classificação do Solo
Slt	Silte
TFSA	Terra Fina Seca ao Ar
TXRF	Fluorescência de raios X com reflexão total
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa
USDA	<i>United States Department Agriculture</i>
WRB	<i>World Reference Basic</i>
WDS ou WDXRF	Fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda
μ-XRF	Fluorescência de raios X com microsonda



## LISTA DE SÍMBOLOS

a, b, c	Comprimento do eixo da cela unitária
A, C1, C2, C3	Horizontes de um perfil do solo
$A_b$	Fator de absorção
$A_s$	Função de assimetria do perfil
$A_{\text{átomo}}, A_{\text{elétron}}$	Amplitude de onda espalhada por um átomo, por um elétron
d	Distância interplanar
$d_p$	Densidade de partículas
$D_p$	Diâmetro de partículas
$D_h$	Diâmetro efetivo ou diâmetro hidrodinâmico
$D_T$	Coeficiente de difusão translacional
E	Energia
f	Fator de espalhamento atômico de um átomo
Fe	Ferro
$F_{hkl}$	Fator de estrutura
$F_k$	Fator de estrutura do k-ésimo plano reticular
g	Aceleração da gravidade local utilizada na Lei de Stokes
G	Função Gaussiana
H	Altura de sedimentação utilizado na Lei de Stokes
$H'$	Altura da amostra
h, k, l	Índices de Miller
$h', W'$	Parâmetros da função de assimetria do perfil
I	Intensidade do DRX
$K_B$	Constante de Boltzmann
$K\alpha_1, K\beta_1, L\alpha_1, L\beta_1$	Energia liberada pela transição dos elétrons entre as camadas
$L'$	Raio do difratômetro
L	Função Lorentziana
$L_p$	Fator de Lorentz-polarização
$L_k$	Função que contem fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade
m	Massa
M	Tensor de deslocamento atômico
$M_p$	Fator de multiplicidade
p	Índice que indica cada fase de um mineral
$p'$	Fator de multiplicidade
$P_1, P_2$	Valor da pressão interna do picnômetro à gás He
$P_k$	Função de ajuste de orientação preferencial;
PDI	Índice de polidispersividade
u, v, w	Índices que forma a direção cristalográfica
V	Volume
$V_C$	Volume da célula do picnômetro à gás He
$V_R$	Volume de referência do picnômetro à gás He
$R_B$	Índice de qualidade do rerinamento de Bragg
$3R_{wp}$	Índice ponderado da qualidade do refinamento
$R_{exp}$	Índice de qualidade do refinamento esperado
$R_F$	Índice de qualidade do ajuste geral das estruturas
$R_p$	Índice de qualidade do refinamento p
S	Índice de qualidade <i>goodness-of-fit</i>
$S'$	Altura do detector
$S_R$	Fator de rugosidade superficial
$S_s, T_s$	Fatores refináveis do fator de absorção
$S_p$	Fator de escala de cada fase
$S_y$	Termo residual
t	Tempo calculado de sedimentação na Lei de Stokes
T	Temperatura
$T_{\text{areia}}, T_{\text{arg}}, T_{\text{slt}}$	Teor de areia, silte e argila da análise textural
Ti	Titânio
U, V, W	Fatores refináveis do alargamento total
$w_i$	Função peso

$W_p$	Fator que indica a porcentagem de cada mineral p
$X, X_e, Y$ e $Y_e$	Parâmetros relacionados ao alargamento devido ao tamanho de cristalito
$y_i$	Intensidades observadas no i-ésimo passo
$y_{bi}$	Intensidade da radiação de fundo no i-ésimo passo
$y_{ci}$	Intensidades calculadas no i-ésimo passo
$\alpha, \beta, \gamma$	Ângulo entre os eixos da cela unitária
$\Gamma$	Alargamento total do perfil
$\Gamma_G$	Alargamento total do perfil Gaussiano
$\Gamma_L$	Alargamento total do perfil Lorentziano
$\phi$	Função perfil
$\rho_p$	Densidade de partícula
$\eta_f$	Viscosidade de um fluido
$\eta$	Parâmetro de mistura da função Pseudo-Voigt
$\nu$	Frequência da onda
$\bar{\nu}$	Número de onda
$\bar{u}$	Amplitude de vibração térmica
$\tau$	Altura da fenda logo abaixo de $2\theta$ formada pela convolução de um Pseudo-Voigt
$\lambda$	Comprimento de onda
$\theta$	Ângulo de difração
$\theta_i, \theta_k$	Ângulo de espalhamento no i-ésimo passo, de difração no plano reticular
$2\theta$	Ângulo de Bragg

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
<b>2 SOLO .....</b>	<b>22</b>
2.1 FORMAÇÃO DO SOLO .....	22
2.2 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO .....	22
2.2.1 Tamanho de partículas.....	23
2.2.2 Terra Fina Seca ao Ar.....	24
2.2.3 Textura do solo .....	25
2.2.4 Densidade de partículas.....	26
2.2.5 Composição química elementar.....	26
2.2.6 Composição mineralógica .....	27
2.3 MINERAIS.....	28
2.3.1 Estrutura dos minerais .....	29
2.3.2 Hábito dos minerais .....	30
2.4 MINERAIS ENCONTRADOS EM NEOSSOLO FLÚVICO .....	30
2.4.1 Referencial teórico de Neossolo Flúvico.....	31
2.4.2 Referencial teórico de técnicas de caracterização .....	34
2.4.3 Minerais em Neossolos Flúvicos.....	37
2.4.3.1 Calcita.....	38
2.4.3.2 Caulinita .....	39
2.4.3.3 Gibbsita.....	40
2.4.3.4 Ilita.....	41
2.4.3.5 Magnetita.....	42
2.4.3.6 Montmorilonita.....	43
2.4.3.7 Muscovita .....	45
2.4.3.8 Quartzo .....	46
2.4.3.9 Rutílio.....	46
<b>3 TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO .....</b>	<b>48</b>
3.1 ANÁLISE FÍSICA .....	48
3.1.1 Picnometria a gás He .....	48
3.1.2 Análise granulométrica.....	50
3.1.3 Fracionamento físico .....	51
3.1.4 Espalhamento dinâmico de luz.....	52
3.2 ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR .....	53
3.2.1 Espectroscopia de fluorescência de raios X .....	54
3.3 ANÁLISE MINERALÓGICA .....	56
3.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier .....	56
3.3.2 Difração de raios X.....	58
3.3.3 Método de Rietveld .....	61
3.4 TÉCNICAS DE MICROSCOPIA.....	68

3.4.1 Microscopia de força atômica.....	68
3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo.....	69
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>71</b>
4.1 MATERIAL DE ESTUDO .....	71
4.2 ANÁLISE FÍSICA .....	73
4.2.1 Terra Fina Seca ao Ar.....	73
4.2.2 Picnometria a gás He .....	74
4.2.3 Análise granulométrica.....	75
4.2.4 Fracionamento físico .....	78
4.2.5 Espalhamento dinâmico de luz.....	79
4.3 ANÁLISE ELEMENTAR.....	80
4.3.1 Fluorescência de raios X por dispersão de energia.....	80
4.3.2 Fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda .....	81
4.4 ANÁLISE MINERALÓGICA .....	82
4.4.1 Infravermelho por transformada de Fourier .....	82
4.4.2 Difração de raios X.....	83
4.4.3 Método de Rietveld .....	84
4.5 TÉCNICAS DE MICROSCOPIA.....	88
4.5.1 Microscopia de força atômica.....	88
4.5.2 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo.....	89
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>91</b>
5.1 ANÁLISE FÍSICA .....	91
5.1.1 Densidade de partículas .....	91
5.1.2 Análise granulométrica.....	92
5.1.3 Espalhamento dinâmico de luz.....	95
5.2 ANÁLISE ELEMENTAR.....	96
5.2.1 Fluorescência de raios X por dispersão de energia.....	96
5.2.2 Fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda .....	98
5.3 ANÁLISE MINERALÓGICA .....	100
5.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier .....	100
5.3.2 Difração de raios X.....	105
5.3.3 Método de Rietveld .....	110
5.4 MICROSCOPIA.....	114
5.4.1 Microscopia de força atômica.....	114
5.4.2 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo.....	119
<b>6 CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>132</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>134</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O solo é um dos recursos mais importante para os seres vivos, é utilizado para a produção de alimentos e serve como próprio meio de sobrevivência. A formação do solo ocorre pelo processo de intemperismo que as rochas sofrem ao longo do tempo e isso se deve a diversos fatores, principalmente aos ambientais, como o clima, o relevo, material de origem e atividade biológica, originando diferentes tipos de solos (BRADY; WEIL, 2013).

Os Neossolos são solos com pouco desenvolvimento genético, caracterizados pela ausência do horizonte B definido, possuindo predomínio das mesmas propriedades dos materiais de origem. O caráter Flúvico é um segundo nível categórico atribuído a solos quando são formados por meio de sedimentação, processo resultante do transporte de sedimentos pela movimentação da água e que são depositadas nas superfícies sobre horizontes C ou R (SANTOS et al., 2018). A formação do solo que ocorre pela sedimentação pode acontecer, por exemplo, pela erosão do solo, que se trata da degradação provocada por diferentes causas e/ou pelas suas combinações.

A classificação de um solo deve ser feita por meio de diferentes análises, como as análises físicas que determinam, por exemplo, densidades, porosidade e granulometria; análises químicas e análises da matéria orgânica que estudam a composição química do solo; análises mineralógicas que permitem identificar os minerais presentes no solo; e análises morfológicas que permitem observar as formas dos minerais e sua evolução no tempo (EMBRAPA, 2017). Essas análises são realizadas em cada horizonte do solo e, a partir da classificação dos horizontes, obtêm-se a classificação do solo.

Neste trabalho, o perfil de solo estudado apresenta diferentes horizontes que podem ser visualmente separados por suas características de cor e textura, ou seja, por análises sensoriais. Mas para correta classificação do solo, outras informações são necessárias. O material estudado neste trabalho está localizado na parte inferior de uma encosta na qual existem diversos Neossolos ocupando uma toposequência bem definida, com Neossolos Quartzarênicos e Neossolos Litólicos. Visualmente o material estudado foi classificado como um Neossolo Flúvico, solo geralmente formado por processos de sedimentação que ocorrem em uma dada área durante centenas de anos. Assim, estudos que possam caracterizar as partículas minerais que compõe esse perfil de solo poderão auxiliar a correta classificação do solo e a compreensão do seu processo de formação.

A fim de realizar o presente estudo, foram utilizadas técnicas de caracterização física para determinar a densidade de partículas pela picnometria a gás He, análise textural do solo

pelo método da pipeta e a separação das frações em areia, silte e argila pelo fracionamento físico baseado na Lei de Stokes. Foram utilizadas técnicas de espectroscopias para realizar análise química elementar por fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDS), por dispersão de energia (EDS) e de forma pontual para a fração argila por meio da dispersão de energia via microscopia eletrônica. Foram utilizadas outras técnicas de espectroscopias, como técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS) para determinar a distribuição do tamanho de partículas na fração argila e espectroscopia no infravermelho (FTIR) para auxiliar na caracterização mineralógica. Foram utilizadas técnicas de microscopia para obtenção de informações morfológicas da fração argila, por microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG). E por fim, a caracterização mineralógica pela técnica de difração de raios X pelo método do pó (DRX) e utilizando o Método de Rietveld (MR) para a quantificação dos minerais da fração argila.

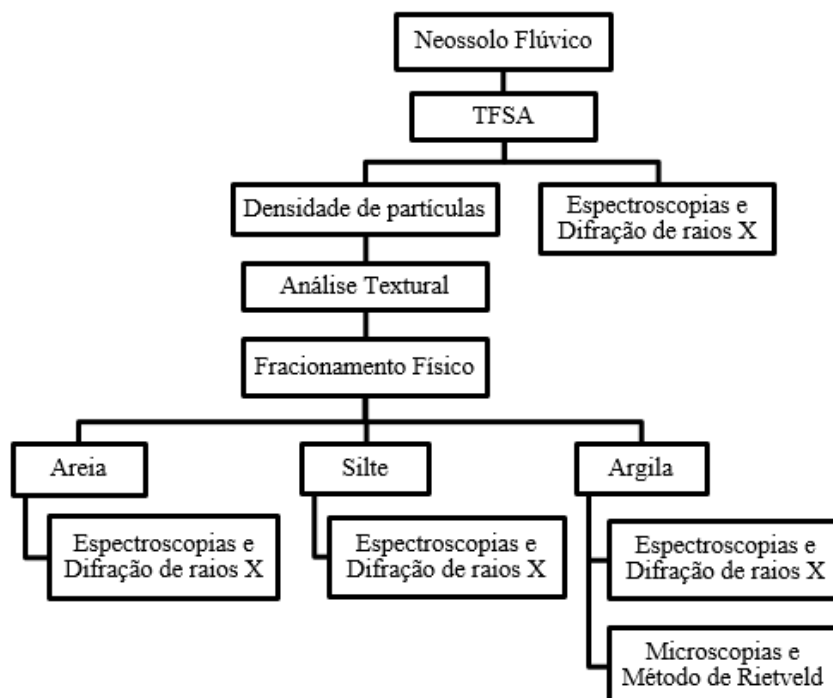
Portanto, este trabalho apresenta o estudo da mineralogia da fração argila de um perfil do Neossolo Flúvico da região de Baliza-GO composto dos horizontes A, C1, C2 e C3, uma vez que não se tem conhecimento de um estudo desta natureza para este solo.

Desta forma, este trabalho tem como objetivo geral: caracterizar mineralogicamente a fração argila de amostras dos horizontes A, C1, C2 e C3 de um perfil de Neossolo Flúvico da região de Baliza-GO.

E como específicos: determinar a densidade de partículas; realizar a análise textural; realizar o fracionamento físico; analisar a composição química elementar; determinar a distribuição do tamanho de partículas na fração argila; estudar a morfologia da fração argila; caracterizar mineralogicamente de forma quantitativa a fração argila; identificar mineralogicamente de forma qualitativa as demais frações.

Assim, espera-se que as diversas análises realizadas neste presente estudo sejam disponibilizadas à comunidade, contribuindo no desenvolvimento de diferentes atividades da região e na possível solução de problemas ambientais por fornecer informações para classificação dos solos e auxiliar outros estudos. O organograma da Figura 1.1 apresenta a sequência e a dependência das técnicas utilizadas neste trabalho.

Figura 1.1 – Organograma da sequência das técnicas realizadas no Neossolo Flúvico



Fonte: O autor.

Ressalta-se, ainda, que este trabalho está dividido da seguinte forma:

Capítulo 1 – Introdução: presente capítulo que fornece e explora os problemas, objetivos e resultados esperados.

Capítulo 2 – Solo: serão apresentadas várias informações tais como visão geral do perfil de um solo e suas propriedades importantes e relevantes relacionadas a este trabalho; algumas técnicas utilizadas para caracterização de solos; trabalhos realizados com Neossolos Flúvicos que apresentam as técnicas utilizadas e respectivos dados; por fim, visão geral dos minerais presentes e frequentes em Neossolos, e aspectos necessários para as interpretações dos resultados e identificação dos mesmos.

Capítulo 3 – Técnica de caracterização: serão apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho, as respectivas fundamentações teóricas e a importância de suas utilizações.

Capítulo 4 – Material e métodos: serão descritos a área, material estudado, e os métodos utilizados para caracterizar com as respectivas etapas do procedimento de cada técnica.

Capítulo 5 – Resultados e discussão: Apresentação dos resultados e das correlações existente entre as informações obtidas.

Capítulo 6 – Conclusão e trabalhos futuros: serão apresentados a conclusão e proposição para trabalhos futuros.

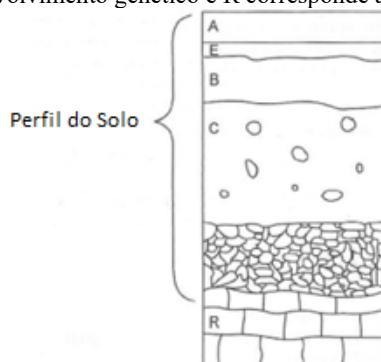
## 2 SOLO

### 2.1 FORMAÇÃO DO SOLO

O solo é formado por diversos materiais, contendo em estado sólido, matéria orgânica e mineralógica, e entre os materiais sólidos existem os espaços vazios chamados de poros, que podem ser preenchidas por líquidos e gases de forma alternada, conforme as condições climáticas (LEPSCH, 2010).

Os materiais sólidos resultam da rocha mãe que se degradam, tornando-se partículas cada vez menores; e também pela deposição de matéria orgânica na superfície, proveniente da decomposição de plantas e seres vivos. As contínuas alterações tendem a organizar os materiais formando diferentes camadas com propriedades bem definidas, chamadas de horizontes, cujo conjunto forma o perfil do solo conforme apresentado na Figura 2.1, que possuem diferentes características e propriedades físicas, químicas e mineralógicas (KÄMPF; CURI, 2012).

Figura 2.1 - Esquema ilustrativo de um perfil de um solo formado por diferentes horizontes: no A ocorre a predominância de matéria orgânica, no E encontram-se os minerais restantes do processo de lixiviação, no B encontram-se minerais de máxima expressão genética, no C encontram-se minerais de pouco desenvolvimento genético e R corresponde ao substrato rochoso.



Fonte: Adaptado de Kämpf e Curi (2012).

### 2.2. CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

Como os solos possuem diferentes origens, é fundamental realizar a sua caracterização com finalidade de verificar e distinguir a melhor forma de utilização de cada solo, além de ajudar em ações de preservação e solução de problemas ambientais. As análises podem ser classificadas em física, química, mineralógica, morfológica e análise da matéria orgânica (EMBRAPA, 2017).



Diante do exposto anteriormente, nas subseções a seguir serão apresentadas propriedades fundamentais dos solos, estas podendo ser requisito e/ou que auxiliam nos diferentes tipos de análises para caracterizar solos.

### 2.2.1 Tamanho de partículas

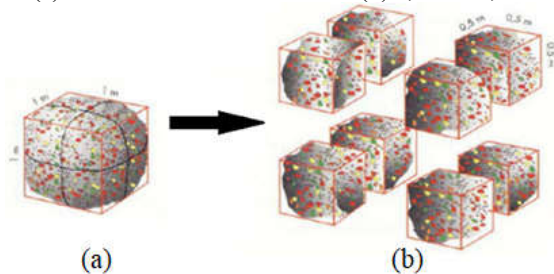
Os diferentes tamanhos de partículas ocorrem na natureza de acordo com o intemperismo sofrido pela rocha mãe. O intemperismo depende de fatores ambientais como o clima, o relevo e do tipo de rocha mãe, que pode ser classificada como magmática, sedimentar ou metamórfica, e que define algumas características do solo (KLEIN; DUTROW, 2012).

A formação de um solo pode ser expressa por um de seus modelos existentes, conforme indicado pela Equação 2.1, proposto por Hans Jenny em 1941 e aceito até hoje, onde o solo se desenvolve conforme os fatores: material de origem (mat), relevo (rel), organismo (org), clima (cl), vegetação (veg) e tempo (t) (EMBRAPA, 2017; JENNY, 1941):

$$\text{Solo} = f(\text{mat, rel, org, cl, veg, t}). \quad (2.1)$$

O intemperismo é dividido basicamente em físico e químico. No processo físico, ocorre a desagregação do material de origem que é fragmentado, aumentando a área de contato de forma significativa com o meio, conforme apresentado na Figura 2.2. Isto facilita o intemperismo químico, cujo processo promove alterações na composição química, nas estruturas cristalinas dos minerais e no material amorfo que são constituintes das partículas que compõe o solo (TEIXEIRA et al., 2009; YANAGUISAWA, 2018).

Figura 2.2 - Uma partícula com mesma massa e volume, considerado um cubo, fragmentada, passa a ter o dobro da área de contato (a)  $1 \text{ m} \times 1 \text{ m} \times 6 \text{ faces} = 6 \text{ m}^2$  e (b)  $0,5 \text{ m} \times 0,5 \text{ m} \times 6 \text{ faces} \times 8 \text{ cubos} = 12 \text{ m}^2$ .



Fonte: Adaptado de Teixeira et al. (2009).

Com finalidade de organização dos tamanhos dos materiais, existem formas de classificar os mesmos. A seguir, no Quadro 2.1, é apresentada a classificação de tamanho por

intervalo de diâmetros, adotada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), na NBR 6502:1995 - Rochas e Solos (ABNT, 1995).

Quadro 2.1 - Classificação dos materiais em relação ao tamanho do diâmetro.

Classificação	Tamanho
Matacão	1 m a 20 cm
Pedra-de-mão	20 cm a 6 cm
Pedregulho	6 cm a 2 mm
Areia	2 mm a 60 $\mu\text{m}$
Silte	60 $\mu\text{m}$ a 2 $\mu\text{m}$
Argila	Menor que 2 $\mu\text{m}$

Fonte: Adaptado de ABNT (1995).

Para o grupo da areia, silte e argila, intervalos de tamanhos mais importantes do solo, são as partículas de diâmetros inferiores a 2 mm com grau de umidade da atmosfera do meio ambiente, chamada Terra Fina Seca ao Ar (TFSA), existem diversas classificações e subdivisões em relação aos tamanhos de partículas, sendo que as mais usadas no Brasil são apresentados na seguinte subseção.

### 2.2.2 Terra Fina Seca ao Ar

Segundo Ferreira (2010), TFSA é a parte do solo considerada mais importante, fazendo parte da estrutura do solo como forma de esqueleto e, desta forma, utilizada para realizar diversas caracterizações do solo. As classificações mais utilizadas no Brasil em relação ao tamanho de partículas são da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (SBCS), Sociedade Internacional de Ciência do Solo (ISSS, do inglês *International Society of Science Soil*), Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA, do inglês *United States Department Agriculture*) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), conforme Quadro 2.2.

Quadro 2.2 - As classificações mais utilizadas de TFSA no Brasil, composta por areia muito grossa (AMG), areia grossa (AG), areia média (AM), areia fina (AF), areia muito fina (AMF), silte (Sl) e argila (Arg).

Tamanho de Partículas ( $\mu\text{m}$ )							
SBCS		ABNT		ISSS		USDA	
						AMG	2000-1000
AG	2000-200	AG	2000-600	AG	2000-200	AG	1000-500
		AM	600-200			AM	500-250
AF	200-50	AF	200-60	AF	200-20	AF	250-100
						AMF	100-50
Sl	50-2	Sl	60-2	Sl	20-2	Sl	50-2
Arg	<2	Arg	<2	Arg	<2	Arg	<2

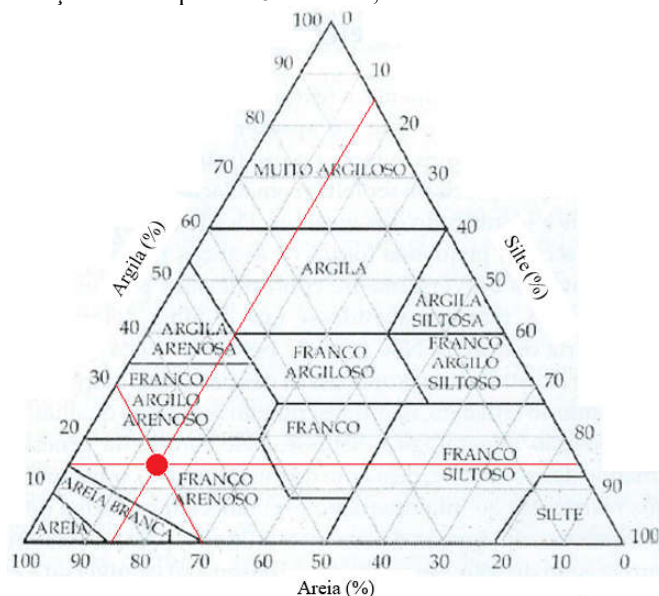
Fonte: Adaptado de Ferreira (2010) e ABNT (1995).

### 2.2.3 Textura do solo

A textura do solo é classificada de acordo com a distribuição dos tamanhos de partículas na TFSA, ou seja, a porcentagem de partículas menores que 2mm, compreendidas nas frações areia, silte e argila. Os solos de textura arenosa possuem pelo menos 70% de teor areia e ao mesmo tempo até 15% de teor de argila, possui baixa capacidade de armazenamento de água, baixo teor de matéria orgânica e são bastante suscetíveis à erosão. Os solos de textura média possuem teores balanceados de areia, silte e argila possuindo boa capacidade armazenamento e drenagem de água. Por outro lado, os solos de textura argilosa, possuem teor de pelo menos 35% de argila, possuem baixa permeabilidade de água e alta capacidade de armazenamento de água. A textura do solo é uma propriedade que sofre menos alterações ao longo do tempo, tornando-se a mais estável do solo (MEDEIROS; CARVALHO; FERREIRA, 2006), se a área não estiver sujeita a erosão ou deposição de sedimentos.

A classificação textural do solo pode variar de acordo com o sistema de classificação de tamanhos de partículas de TFSA adotada, como visto no Quadro 2.2 e deve ser realizada para cada horizonte que compõe um solo. Considerando a classificação de tamanhos de partículas de TFSA da SBCS, a textura do solo pode ser classificada por meio da utilização do triângulo textural apresentado na Figura 2.3, com até 13 grupos, que consiste das subdivisões da classificação de textura arenosa, média e argilosa (FERREIRA, 2010).

Figura 2.3 - Triângulo textural utilizada para a classificação da textura do solo no sistema SBCS. Por exemplo, um horizonte de solo com teor de 70% de areia e 15% de argila determinado na análise granulométrica, que pela diferença de teores possui 15% de silte, é classificado como um horizonte Franco Arenoso.



Fonte: Adaptado de Ferreira (2010).

A textura do solo auxilia na determinação da quantidade do material em TFSA necessário para se obter uma quantidade significativa de uma fração específica por meio da técnica de fracionamento físico (YANAGUISAWA, 2018).

#### 2.2.4 Densidade de partículas

A densidade de partículas indica o conjunto da densidade dos materiais sólidos que formam o solo, isto é, matéria orgânica e os minerais. É a relação entre a massa e o volume dos materiais sólidos, sem considerar os vazios. A densidade de partículas do solo varia entre 2,30 a 3,00 g/cm<sup>3</sup>, sendo mais comum encontrar valores entre 2,60 a 2,75 g/cm<sup>3</sup> (YADA JUNIOR, 2014), cujo valor resulta dos materiais predominantes, afetado principalmente pelo mineral quartzo; e a maior concentração de matéria orgânica, que possui densidade de partículas em torno de 1,2 g/cm<sup>3</sup> tende a diminuir a densidade de partículas do solo (FERREIRA, 2010).

A densidade de partículas está relacionada à composição química e à forma que os átomos estão organizados no mineral, formados a partir de diferentes condições ambientais, como temperatura, pressão e os materiais presentes. Um mineral com a mesma composição química, pode apresentar diferentes densidades de partículas, isto também ocorre devido às diferentes condições de formação, desta forma, a densidade de um material pode indicar um possível mineral. A densidade de partículas pode fornecer indícios de possíveis minerais que compõe um solo, por exemplo, o mineral quartzo possui densidade de partícula de 2,65 g/cm<sup>3</sup>, cujo valor próximo à densidade de partículas, pode indicar o predomínio de sua concentração (LICCARDO; CHODUR, 2017).

Uma outra propriedade que pode indicar os possíveis minerais no solo é a composição química elementar, esta será apresentado na subseção seguinte.

#### 2.2.5 Composição química elementar

Os diferentes componentes químicos do solo podem se originar pelo processo de intemperismo da rocha mãe, alterações da matéria orgânica depositadas na superfície do solo e também por meio do transporte de sedimentos ocorrido pelos processos de erosão e sedimentação do solo. Os elementos químicos mais abundantes de acordo com matéria orgânica, minerais e nutrientes estão indicados no Quadro 2.3 (TIECHER, 2015).

Quadro 2.3 - Concentração de elementos químicos no solo.

Elemento mais abundantes no solo	Concentração no solo (g kg <sup>-1</sup> )	Elemento mais abundantes	Concentração no solo (g kg <sup>-1</sup> )
Na matéria orgânica		Macronutriente	
O	461	Ca	15
C	20	K	14
N	1,9	Mg	5
P	0,8	Na	5
S	0,7	Mn	1
No mineral		Micronutriente	
Si	330	Zn	0,4
Al	71	Cu	0,03
Fe	40	B	0,02
		Co	0,008

Fonte: Adaptado de Tiecher (2015).

A composição química elementar faz com que o solo tenha diferentes desempenhos, isto é, por exemplo, a disponibilidade de certos nutrientes em certas quantidades, influencia a produção agrícola. Isto está relacionado a Lei do Mínimo e diz que as produções agrícolas tornam-se reduzidas quando não há quantidade mínima necessária mesmo quando outros elementos estão presentes em abundância (NUNES; REZENDE, 2015).

Os elementos químicos presentes no solo promovem alterações no próprio solo, como por exemplo, formação de novos minerais que podem influenciar no comportamento do solo. Segundo Sampaio (2006), a montmorilonita é um mineral que pode ser formado no próprio solo, e segundo Caputo (1988), este mineral auxilia na degradação do solo devido à alta capacidade de expansão e contração, o que promove a quebra da estrutura mecânica da superfície do solo, favorecendo por exemplo no processo de erosão.

Desta forma, conhecer a composição química elementar do solo é essencial para relacionar com a composição mineralógica do solo, apresentado na seguinte subseção.

### 2.2.6 Composição mineralógica

Nos materiais sólidos que compõem o solo ocorre a predominância dos materiais mineralógicos, compreendido por diversos tipos de minerais (BRADY; WEIL, 2013).

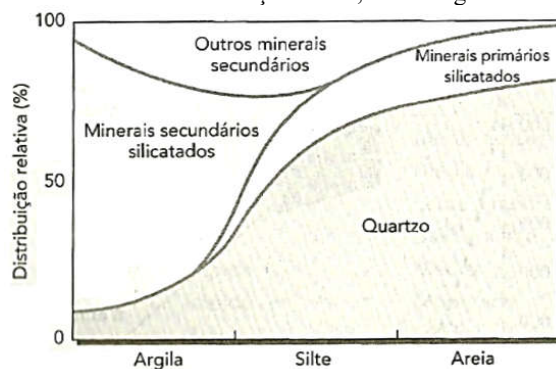
Os critérios mais utilizados para classificar os minerais são sua origem e composição química. Em relação à origem são chamados de minerais primários, aqueles que se formam a partir da rocha mãe, e minerais secundários, aqueles que se formam pelas combinações de outros materiais no próprio solo ou alterações de minerais primários (SAMPAIO, 2006).

Em relação à composição química são minerais que possuem determinadas composições: silicatos são aqueles que possuem combinações com Si, óxidos são metais

combinados com  $O^{2-}$ , hidróxidos são os óxidos contendo água ou hidroxila  $OH^-$ , carbonatos são sais contendo elementos combinados com grupo funcional  $CO_3^{2-}$ , e outros como sulfetos, sulfossais, haletos, nitratos, boratos, fosfatos, sulfatos e tungstatos (DANA, 1981).

A Figura 2.4 apresenta a distribuição dos minerais a partir dos dois critérios de classificação citados acima, na fração areia ocorre o predomínio dos minerais primários silicatados, cujo mineral quartzo é predominante; a fração silte apresenta os quatro grupos dos minerais, e quanto menor o intervalo a ser considerado, ocorre o maior predomínio dos minerais secundários; e na fração argila a presença dos minerais secundários é predominante, principalmente pelos silicatados (BRADY; WEIL, 2013).

Figura 2.4 - Distribuição relativa dos minerais nas frações areia, silte e argila.



Fonte: Brady e Weil (2013).

Muitos minerais possuem mesma composição química, mas estrutura cristalina diferente, sendo chamados de minerais polimorfos entre si, como no caso dos óxidos de titânio: anatásio e rutilo; carbonato de cálcio: calcita e aragonita; filossilicatos: caulinita e haloisita, etc (GADSDEN, 1975).

Na seção seguinte são apresentadas, de uma forma mais ampla, a importância de conhecer as estruturas cristalinas e os minerais mais recorrentes em Neossolos Flúvicos, uma vez que o objeto de estudo deste trabalho é um solo desta classe.

## 2.3 MINERAIS

Os minerais são materiais que possuem estrutura cristalina definida, organizada e que se repete de forma homogênea e periódica ao longo do material. De maneira geral, para a identificação, classificação e determinação das estruturas cristalinas é necessário conhecer pelo

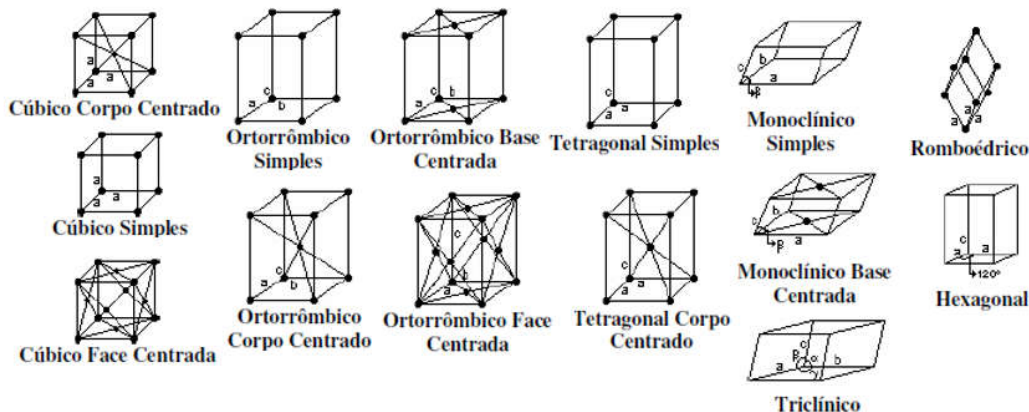
menos o tipo de cela unitária, os parâmetros de rede (comprimento dos eixos e os ângulos formados entre os eixos) e as posições dos átomos na cela (TILLEY, 2014).

### 2.3.1 Estrutura dos minerais

A cela unitária é a menor estrutura que representa um cristal, e a repetição homogênea e periódica destas celas é a rede cristalina que forma o cristal. São possíveis 7 diferentes Sistemas Cristalinos, podendo ser cúbica, tetragonal, ortorrômbica, romboédrica (ou trigonal), hexagonal, monoclínica ou triclínica, e que com ponto adicional que modifica o tipo de cela, resulta em possíveis 14 que são as redes de Bravais.

Os parâmetros da cela unitária são os comprimentos do eixo:  $a$ ,  $b$  e  $c$  e os ângulos formados entre estes eixos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . As 14 possíveis redes de Bravais são apresentadas na Figura 2.5 que formam as celas primitivas e as não primitivas (BLEICHER; SASAKI, 2000).

Figura 2.5 - Os 7 Sistemas cristalinos e as 14 redes de Bravais.



Fonte: Adaptado de Bleicher e Sasaki (2000).

A partir da utilização dos raios X na cristalografia, onde os cristais são a rede de difração para radiação com comprimento de onda da mesma ordem de grandeza da rede, tornou-se possível a identificação, a classificação e a determinação das estruturas cristalinas dos materiais, cuja fundamentação teórica é apresentada na Seção 3.3 de forma mais detalhada. Na Seção 2.4, são apresentados alguns minerais encontrados em Neossolos Flúvicos e suas informações essenciais para serem identificados.

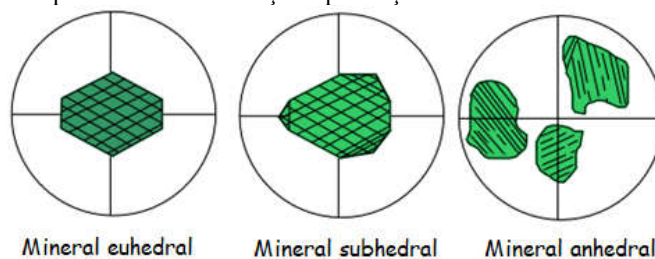
A seguir são apresentadas as possíveis formas dos minerais devido às suas propriedades cristalinas.

### 2.3.2 Hábito dos minerais

O hábito de um mineral refere-se à forma externa ou forma característica em que o mineral se cristaliza. Ele é definido pelas faces formadas no cristal, pela forma do cristal ou dos agregados cristalinos. O hábito depende do ambiente, da condição de formação, origem, espaço, etc. A mesma espécie de mineral pode possuir diferentes hábitos (NARDY, 2010).

Em relação às faces são chamadas de euhedral: quando é apresentado inteiramente pelas faces cristalinas; subhedral: quando delimitado parcialmente pelas faces; e anhedral: aqueles que não apresentam faces definidas, ilustrado conforme a Figura 2.6.

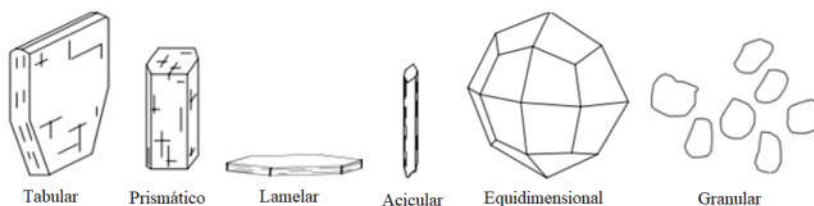
Figura 2.6 - Ilustração dos tipos de hábito em relação à presença de faces.



Fonte: Adaptado de Nardy (2019).

Outro critério utilizado na classificação é em relação às formas, os mais comuns são chamados de tabular, prismático, lamelar, acicular, equidimensional, granular, etc. conforme esquematizados na Figura 2.7.

Figura 2.7 - Alguns hábitos dos minerais em relação a formas.



Fonte: Adaptado de Nardy (2019).

## 2.4 MINERAIS ENCONTRADOS EM NEOSSOLO FLÚVICO

Os Neossolos Flúvicos fazem parte de um grupo de solos brasileiros, classificado segundo o Sistema Brasileiro de Classificação do Solo (SiBCS). A classificação dos grupos de solos auxilia o levantamento pedológico, pois os grupos de solos apresentam características que os tornam expressivamente distintos uns dos outros (SANTOS et al., 2018). A classificação



equivalente do Neossolo Flúvico, para os solos estrangeiros correspondentes denomina-se *Fluvisol* pela FAO-WRB (FAO, do inglês *Food and Agronomy Organization* e WRB, do inglês *World Reference Basic*) e *Fluvents* pela Soil Taxonomy da USDA (ANJOS et al., 2012), cuja classificação da FAO foi utilizada para a produção do “Mapa de Solos do Mundo”, mostrando-se inapropriada para a classificação dos solos brasileiros, necessitando-se então, do SiBCS.

Esta seção apresenta o estudo feito sobre trabalhos existentes na literatura sobre Neossolos Flúvicos, levando em consideração até segundo nível categórico de classificação da SiBCS, com intenção de buscar informações de propriedades físicas, como densidade de partícula, classificação textural, composição química elementar e a mineralógica por meio de DRX e outras técnicas existentes. E, ainda nesta seção, são apresentadas técnicas realizadas em outros trabalhos com informações que auxiliam o presente trabalho.

#### 2.4.1 Referencial teórico de Neossolo Flúvico

No trabalho de Alkimim et al. (2013) foi utilizada a técnica de sensoriamento remoto por meio de um espectroradiômetro com diferentes sensores de resolução espectral, para analisar diferentes solos da bacia do rio Benevente-ES, sendo alguns solos classificados como Latossolo Amarelo, Latossolo Vermelho-Amarelo, Argissolo Vermelho, Cambissolo Latossólico, Gleissolo Háptico e diferentes Neossolos. Os minerais identificados por meio do sensoriamento remoto na TFSA também foram confirmados pela análise mineralógica para todos os solos, cujo minerais caulinita e gibbsita foram identificados praticamente em todos, exceto no Neossolo Quartzarênico. Como parte específica dos resultados, nos Neossolos Flúvicos e Neossolo Litólico foram identificados a predominância dos minerais caulinita e gibbsita na fração argila.

Magalhães e Gomes (2013) realizaram estudos mineralógico e químico de solos no processo de Terras Caídas as margens do rio Solimões denominada Divino Espírito Santo, localizado na costa de Iranduba-AM, de um solo classificado como Neossolo Flúvico. Como parte do procedimento específico do trabalho, a análise mineralógica foi realizada seguindo a norma da EMBRAPA de 1997 apenas em TFSA, ou seja, não foi analisada separadamente a fração areia, silte e argila. As amostras de TFSA foram analisadas por DRX a 2°/min no intervalo 2 $\theta$  de 5° a 65°, cujo resultados encontrados foram os minerais primários em abundância quartzo, albita, rutílio e em baixas proporções os minerais muscovita, caulinita, interestratificado muscovita-ilita e ilita. Neste trabalho, ainda se destacam a importância do

mineral montmorilonita e sua presença em solos aluviais, tendo a erosão hídrica como um dos responsáveis pelo seu processo de formação.

Estudos de diferentes solos da região das várzeas de Sousa-PB, classificados como Neossolo Flúvico, Neossolo Flúvico vértico, Luvisso, Planossolo Nátrico e Vertissolo Cromado foram realizados por Corrêa et al. (2003). Como parte dos procedimentos em específico, foi utilizado DRX para análise mineralógica e identificado a predominância, na fração argila, de minerais ilita e caulinita, e, em menor concentração, vermiculita e esmectita. O Quadro 2.4 apresenta parte de outras informações obtidas no trabalho relacionado à análise textural do solo e densidade de partículas por horizonte de dois perfis de Neossolo Flúvico da bacia do rio Piranhas, do município de Sousa-PB.

Quadro 2.4 - Valor da profundidade, densidade e teores das frações areia, silte e argila de cada horizonte dos perfis A2 e A3 do Neossolo Flúvico da bacia do rio Piranhas do município de Sousa-PB.

	Hor.	Profundidade (cm)	Areia (g kg <sup>-1</sup> )	Silte (g kg <sup>-1</sup> )	Argila (g kg <sup>-1</sup> )	Densidade (g cm <sup>-3</sup> )
A2	A	0 – 18	770	120	110	2,61
	C1	18 – 50	620	180	200	2,71
	C2	50 – 85	430	300	270	2,49
	C3	85 – 100	730	110	160	2,61
	C4	100 – 130+	820	90	90	2,59
A3	A	0 – 23	880	80	40	2,59
	C1	23 – 68	840	60	100	2,58
	C2	68 – 104	830	50	120	2,58
	C3	104 – 128	810	60	130	2,66
	C4	128 – 140+	780	80	140	2,59

Fonte: Adaptado de Correa et al. (2003).

Nota: Os teores de areia grossa e areia fina foram somadas.

No trabalho realizado por Lima et al. (2006) na área da região do Alto Solimões em Benjamin Constant-AM, próximo à fronteira entre o Brasil e Peru, foram estudados diferentes solos da mesma topossequência, classificados como Argissolo Amarelo Ta<sup>1</sup> alumínico abrupto, Plintossolos Argilúvico alumínico abrupto e Neossolo Flúvico Ta eutrófico. Como parte do procedimento em específico, foi realizado a DRX da fração argila em amostras orientadas, na velocidade de 2°/min na extensão 2θ de 2° a 50°. Nas frações argila, foram utilizadas técnicas para diferenciar minerais expansíveis de não expansíveis, de vermiculita e esmectita, de clorita e vermiculita, e de vermiculita com hidróxi entre camadas, além disso foi utilizada a técnica para identificar óxidos de Fe pela DRX. Como resultados específicos, em diferentes horizontes, como A e C, foram identificados os mesmos minerais na fração argila, sendo eles clorita, vermiculita, esmectita, mica/ilita, caulinita e quartzo. Neste trabalho, ainda, se destaca o baixo

<sup>1</sup> Argila de atividade alta

registro do mineral clorita que são encontrados nos solos e ressalta-se a presença dos possíveis minerais como goethita, hematita, lepidocrocita e ferrihidrita nos Neossolos Flúvicos.

Na área localizada na bacia sedimentar do Amazonas, sub-bacia do Rio Juruá do estado do Acre, dos municípios de Cruzeiro do Sul e Rodrigues Alves, Portugal (2009) estudou solos classificados como Neossolos Flúvicos e Vertissolos. Como parte do trabalho e de interesse, foi realizada a análise mineralógica por DRX em amostra fracionada, orientada, em pó e tratada, na extensão  $2\theta$  de  $2^\circ$  a  $40^\circ$ . Os minerais encontrados nos Neossolos Flúvicos Ta eutróficos foram mica/biotita, olivina, e em como predominantes os esmectitas, vermiculitas, illita, muscovita, caulinita e quartzo. O Quadro 2.5 apresenta a informação da textura e da densidade de partículas com a indicação dos respectivos horizontes e sua profundidade.

Quadro 2.5 - Valor da profundidade, densidade e textura do solo cada horizonte do Neossolo da várzea do rio Juruá.

	Horizonte	Profundidade (cm)	Classe textural	Densidade (g cm <sup>-3</sup> )
Perfil 1	A	0 - 10	Franco-arenosa	2,68
	C	10 - 20	Franco-arenosa	-
	2C <sub>2</sub>	20 - 40	Franco-arenosa	-
	3C <sub>3</sub>	40 - 70	Franco-arenosa	2,67
	4C <sub>4</sub>	70 - 100	Areia	-
Perfil 2	A	0 - 10	Franco-siltosa	2,72
	C	10 - 20	Franco	-
	2C <sub>2</sub>	20 - 25	Franco-siltosa	-
	3C <sub>3</sub>	25 - 35	Franco-arenosa	-
	4C <sub>4</sub>	35 - 40	Franco	-
	5C <sub>5</sub>	40 - 50	Franco	2,86
6C <sub>6</sub>	50 - 60	Franco-Siltosa	-	
Perfil 3	A	0 - 10	Franco	2,64
	C	10 - 35	Areia-franca	-
	2C <sub>2</sub>	35 - 90	Franco-siltosa	2,70
Perfil 4	A	0 - 8	Franco-arenosa	2,72
	C	8 - 65	Franco-arenosa	2,71
	2C <sub>2</sub>	65 - 100	Franco-siltosa	-

Fonte: Adaptado Portugal (2009).

Nota: Apresentadas apenas as informações do horizonte, profundidade, textura e densidade de partículas.

No trabalho realizado por Castro; Vendrame e Pinese (2014), em Ilhas Mutum e Porto Rico, localizada no alto Rio Paraná, entre Porto Rico-PR e Taquaruçu-MS, para caracterizar a fração argila de horizontes mais profundos do Neossolo Flúvico Ta distróficos e Neossolo Flúvico psamítico foi utilizada técnica de DRX, na extensão  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , identificando os minerais caulinita, gibbsita, illita e possíveis oxi-hidróxido de Fe pela identificação de alguns picos de DRX relativos aos minerais hematita, goethita, magnetita e lepidocrocita.

Na subseção a seguir, serão apresentados alguns trabalhos com intuito de poder comparar técnicas, utilizadas para caracterizar solos e identificação de seus minerais, e as informações relacionadas entre os trabalhos.

#### 2.4.2 Referencial teórico de técnicas de caracterização

Na mesma topossequência do perfil do solo do atual trabalho, em Baliza- GO, situado em um nível superior e altitude de 578 m, Custódio Filho (2011) realizou trabalho de recuperação e monitoramento de um solo classificado como Neossolo Quartzarênico Órtico típico. O trabalho apresenta a descrição geral da área de estudo e dos horizontes com informações como profundidade, cor, presença de matéria orgânica, densidade do solo, densidade de partículas, volume dos poros, entre outros. A granulometria dos horizontes do solo foi realizada pelo método do densímetro de Bouyoucos e a determinação da densidade de partículas foi realizada pelo método do balão volumétrico, métodos descritos em EMBRAPA (1997), e o Quadro 2.6 apresenta apenas algumas informações do trabalho.

Quadro 2.6 - Informação da profundidade, textura e densidade de partículas do Neossolo Quartzarênico situado na mesma topossequência em um nível superior.

Horizontes	Profundidade (cm)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	Densidade de partículas (g/cm <sup>3</sup> )
A	0-30	78	6	16	2,61
AC	30-57	74,5	6	19,5	2,60
C	57-100+	72,5	6,5	21	2,59

Fonte: Adaptado de Custódio Filho (2011).

No trabalho realizado por Coelho e Vidal-Torrado (2003) em um Plintossolo Pétrico, foi utilizada técnica de MEV que permite observar as formas dos minerais. Na análise feita pelos autores, há presença do mineral caulinita, em forma de lâminas hexagonais empilhadas formando o que foi denominado de “sanfona” e, ainda, destacam a forma da borda arredondada que indica o início de uma possível fase de decomposição, conforme mostrado na Figura 2.8.

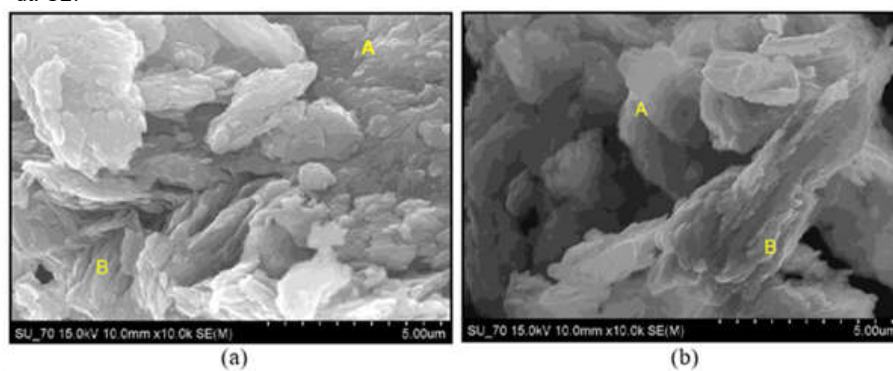
Figura 2.8 - Resultado de MEV apresentando o mineral caulinita em forma de “sanfona”.



Fonte: Coelho e Vidal-Torrado (2003).

No trabalho realizado por Luna da Silveira et al. (2016), foram estudadas argilas portuguesas, da mina Pedreira Vale Moeir do distrito de Pombal (BP1) e mina Pedreira de São Pedro, do distrito de Coimbra (T2). Para o estudo foi utilizado a técnica de MEV identificando os minerais caulinita, nacrita e ilita, realizando ampliação de 5000 vezes no microscópio conforme a Figura 2.9, sendo observadas as formas lamelares dos minerais, ou seja, a técnica permite observar os detalhes dos minerais em uma amostra.

Figura 2.9 - Resultado do MEV das argilas portuguesas: (a) Na região do ponto A estão os minerais caulinita em formas de lamelas e no ponto B as ilitas em camadas individuais da BP1 (b) O ponto A está sobre os minerais nacrita em forma de lamelas e no B os minerais ilita novamente como camadas individuais da T2.



Fonte: Luna da Silveira et al. (2016).

O trabalho de Schardosin (2018) apresenta estudos do solo classificado como Cambissolo Háplico alumínico, da região de Irati-PR, foram utilizadas técnicas como fracionamento físico, DLS, DRX e MEV-FEG. O fracionamento físico foi utilizado para obter a fração argila do solo, analisada pela técnica DLS com finalidade de determinar o tamanho de suas partículas cujo resultado está apresentado no Quadro 2.7; a técnica de DRX identificou a presença de minerais como caulinita, quartzo, haloisita, muscovita, ilita e vermiculita; e pela técnica MEV-FEG foi verificada a forma da caulinita presente, conforme a Figura 2.10.

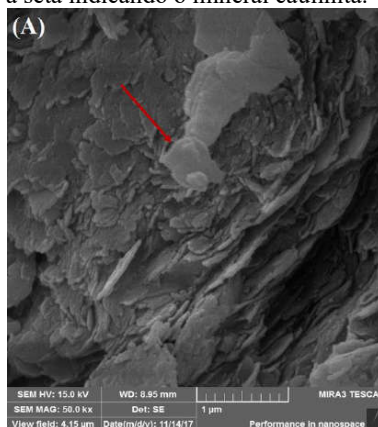
Quadro 2.7 - Resultado da técnica DLS apresentando o diâmetro médio das amostras da fração argila e o PDI<sup>2</sup>.

Amostra	Diâmetro médio (µm)	PDI
1	0,27	0,32
2	0,25	0,47
3	0,22	0,72
4	0,25	0,69
5	0,48	0,87
6	0,47	0,68

Fonte: Adaptado de Schardosin (2018).

<sup>2</sup> O índice de polidispersividade PDI classifica a suspensão de acordo com a variabilidade dos tamanhos de partículas, discutido melhor na Subseção 3.1.4.

Figura 2.10 - Imagem de MEV-FEG, a seta indicando o mineral caulinita.



Fonte: Schardosin (2018).

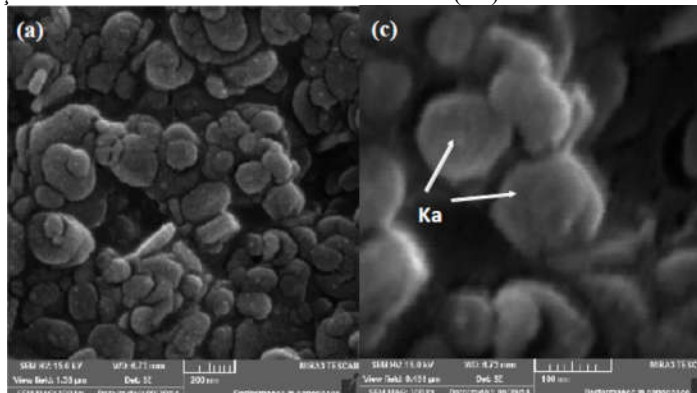
No trabalho de Prandel (2015), foi realizada a caracterização mineralógica de 5 perfis de solos coesos, classificados como Argissolo Amarelo, Latossolo Amarelo e Argissolos Acinzentado. Tendo como principais técnicas DRX, MR, MEV-FEG e AFM. A Tabela 2.1 apresenta os minerais presentes na fração argila do Argissolo Amarelo identificados pela DRX e suas respectivas concentrações obtidas pelo MR; e, ainda, identificado algum desses minerais pelas técnicas de microscopia MEV-FEG e AFM que são apresentadas nas Figura 2.11 e Figura 2.12, respectivamente.

Tabela 2.1 - Concentração dos minerais obtido pelo MR e os índices de qualidade<sup>3</sup> S,  $R_F^2$  e  $R_{wp}$ : (1) sem considerar substituição isomórfica e (2) considerando substituição isomórfica.

	S	$R_F^2$	$R_{wp}$	Caulinita	Goethita	Anatásio	Gibbsita	Haloisita	Quartzo	Rútilio
1	1,62	3,94	9,14	61,83(8)	4,6(1)	2,49(7)	6,1(1)	20,3(2)	3,54(8)	1,06(6)
2	1,32	2,61	7,47	60,37(8)	5,54(1)	2,67(6)	6,7(1)	20,9(1)	3,17(7)	0,80(5)

Fonte: Adaptado de Prandel (2015).

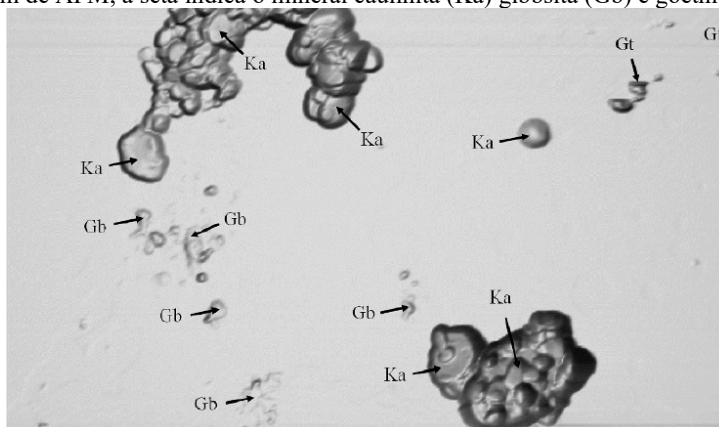
Figura 2.11 - Imagem de MEV-FEG: (a) micrografia em 100.000 vezes de ampliação e (c) 300.000 vezes de ampliação com a seta indicando o mineral caulinita (Ka).



Fonte: Adaptado de Prandel (2015).

<sup>3</sup> São índices que indicam a qualidade dos ajustes, os significados dos índices e os respectivos valores são apresentados na Seção 3.3.3.

Figura 2.12 - Imagem de AFM, a seta indica o mineral caulinita (Ka) gibbsita (Gb) e goethita (Gt).



Fonte: Adaptado de Prandel (2015).

Na subseção a seguir, serão apresentadas as informações que auxiliam na identificação de presença dos determinados minerais na caracterização e algumas informações, porém essenciais para este atual trabalho.

#### 2.4.3 Minerais em Neossolos Flúvicos

As informações que auxiliam na identificação dos minerais encontrados em Neossolos Flúvicos desta subseção, são da caulinita, gibbsita, illita, magnetita, montmorilonita, muscovita e quartzo, conforme apresentação feita na Seção 2.4.1. Além desses, acrescentam-se informações do mineral calcita, que é importante para este trabalho. O Quadro 2.8 apresenta a abreviação destes minerais, conforme apresentados em Whitney e Evans (2010) e Siivola e Schmid (2007), ambos da American Mineralogist, que tem intuito de padronizar as abreviações.

Quadro 2.8 - Abreviação de alguns minerais apresentados em American Mineralogist.

Nome	Inglês	Abreviatura inglês
Calcita	Calcite	Cal
Caulinita	Kaolinite	Kln
Gibbsita	Gibbsite	Gbs
Ilita	Illite	Ilt
Magnetita	Magnetite	Mag
Montmorilonita	Montmorillonite	Mnt
Quartzo	Quartz	Qz
Rútilio	Rutile	Rt
Muscovita	Muscovite	Ms

Fonte: Whitney e Evans (2010) e Siivola e Schmid (2007).

Nas subseções seguintes, são apresentadas informações fundamentais como densidade de partícula, dureza pela escala de Mohs, composição química elementar com respectivas

concentrações dos elementos, peso molecular e, ainda, as informações que permitem identificar os minerais pelo FTIR e DRX, cuja técnicas e as informações dadas serão discutidas no Capítulo 3. Além do padrão de DRX, são apresentadas informações como o tipo de cela unitária, os parâmetros da cela e as posições dos átomos na cela, que são informações suficientes para identificar os minerais pela técnica de DRX; e que posteriormente são utilizadas para a quantificação das fases pelo MR por meio do software GSAS+ExpGUI e os arquivo CIF (do inglês, *Crystallographic Information File*), que possui as informações cristalográficas, onde parte das informações dos minerais foram retiradas.

### 2.4.3.1 Calcita

A calcita, Figura 2.13, possui a mesma composição química da aragonita e vaterita, estes minerais são conhecidos como carbonato de cálcio  $\text{CaCO}_3$ , e são os principais componentes da rocha sedimentar, como calcário. A calcita pode apresentar hábitos prismático, romboédrico ou escalenoédrico (UNESP, 2019). Os Quadros 2.9 e 2.10 apresentam informações da calcita.

Figura 2.13 - Uma das formas presentes do mineral calcita.



Fonte: Liccardo; Guimarães e Pimentel (2016).

Quadro 2.9 - Informações do mineral calcita.

Composição (%)					
Ca: 40,04, C: 12, O: 47,96					
Massa molar (g/mol)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Dureza	Grupo	Volume da cela (Å <sup>3</sup> )	
100,09	2,710	3	R $\bar{3}c$	367,916	
a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
4,9900	4,9900	17,0615	90	90	120
Átomo	x	y	z		
C	0	0	0		
Ca	0	0	0,25		
O	0,2578	0	0,25		

Fonte: Graf (1961) e Mineralogy (2019).



Quadro 2.10 - Dados para identificação dos minerais para infravermelho e difratometria de raios X da calcita.

Infravermelho		Difratometria de raios X		
$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade	2 $\theta$	Intensidade (%)	Plano hkl
2530-00		29,42	100	(104)
1812-1792	Fraco	39,44	20,16	(113)
1525		48,54	20,02	(116)
1435-10	Muito forte	47,54	19,67	(018)
1087-78	Muito fraco	43,19	14,26	(202)
881-73	Forte	36	13,71	(110)
847	Ombro	57,44	9,18	(122)
713-10	Fraco	23,07	8,1	(012)
325	Muito forte, largo	64,71	6,84	(300)
230	Forte	47,15	6,16	(024)
202	Fraco ombro			
190	Fraco			

Fonte: Graf (1961) e Gadsden (1975).

#### 2.4.3.2 Caulinita

O mineral caulinita é classificado como mineral secundário e silicatado, pertencendo ao grupo dos filossilicatos, e são polimorfos de haloisita, nacrita e diquita, de composição  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ . A forma mais comum de encontrar a caulinita é em lâminas hexagonais, podendo diferenciar da haloisita que possui hábito tubular (LUZ et al., 2008). Suas formas foram apresentadas pela técnica de MEV na Figura 2.8 de Coelho e Vidal-Torrado (2003) que apresentaram a forma de “sanfona” e Figura 2.10 de Schardosin (2018) pelas formações de lâminas. Os Quadro 2.11 e 2.12 apresentam informações da caulinita.

Quadro 2.11 - Informação do mineral caulinita.

Composição (%)					
Al: 20,90, Si: 21,76, H: 1,56, O: 55,78					
Massa molar (g/mol)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Dureza	Grupo	Volume da cela (Å <sup>3</sup> )	
258,16	2,558	1,5-2	C 1	329,893	
a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
5,1554	8,9448	7,4048	91,700	104,862	89,822
Átomo	x	y	z		
Al	0,2971	0,4957	0,4721		
Al	0,7926	0,3300	0,4699		
Si	0,9942	0,3393	0,0909		
Si	0,5064	0,1665	0,0913		
O	0,0501	0,3539	0,3170		
O	0,1214	0,6604	0,3175		
O	0	0,5	0		
O	0,2085	0,2305	0,0247		
O	0,2012	0,7657	0,0032		
OH	0,0510	0,9698	0,3220		
OH	0,9649	0,1665	0,6051		
OH	0,0348	0,4769	0,6080		
OH	0,0334	0,8570	0,6094		

Fonte: Bish (1989) e Mineralogy (2019).

Quadro 2.12 - Dados para identificação dos minerais para infravermelho e difratometria de raios X da caulinita.

Infravermelho		Difratometria de raios X		
$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade	2 $\theta$	Intensidade (%)	Plano hkl
3696	Forte definido	12,37	100	(001)
3670-56	Médio ombro	24,89	61,53	(002)
3645	Fraco	20,36	51,82	( $\bar{1}$ 10)
3630-24	Forte definido	21,25	49,65	( $\bar{1}$ $\bar{1}$ 1)
1117-05	Forte ombro	23,14	35,09	(0 $\bar{2}$ 1)
1035-30	Forte	39,3	25,44	(131)
1019-05	Forte	21,52	24,08	( $\bar{1}$ 11)
940-35	Médio ombro	38,37	21,23	( $\bar{2}$ 02)
918-09	Forte	38,55	19,84	(1 $\bar{3}$ 1)
800-784	Fraco	26,42	19,41	(111)
760-48	Fraco	19,86	17,31	(020)
700-686	Médio ombro	23,78	14,73	(021)
605	Fraco ombro	35,94	9,93	( $\bar{1}$ 31)
542-35	Forte	36,05	9,91	(200)
475-68	Forte	35,44	9,17	( $\bar{1}$ $\bar{3}$ 1)
435-28	Médio ombro	55,34	8,25	(1 $\bar{3}$ 3)
347	Fraco	54,99	8,11	( $\bar{2}$ 04)
277	Fraco	45,4	8	( $\bar{2}$ 03)
202	Fraco ombro	56,82	7,69	(133)

Fonte: Bish (1989) e Gadsden (1975).

### 2.4.3.3 Gibbsita

O mineral gibbsita é conhecido como hidróxido de Al, de composição química Al(OH)<sub>3</sub>, encontram-se com hábito de textura maçante sem afinidade cristalina visível ou como agregados arredondados ou em formas de colunas pendentes, tendo seus minerais polimorfos como bayerita, doyleita e nordstrandta (MINERALOGY, 2019). Os Quadro 2.13 e 2.14 apresentam as informações do mineral gibbsita.

Quadro 2.13 - Informação do mineral gibbsita.

(continua)

Composição (%)					
Al: 34,59, H: 3,88, O: 61,53					
Massa molar (g/mol)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Dureza	Grupo	Volume da cela (Å <sup>3</sup> )	
78	2,373	2,5-3	P 2 <sub>1</sub> /n	12,20355097	
a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
8,742	5,112	9,801	90	94,54	90
Átomo	x	y	z		
Al	0,168	0,531	-0,003		
Al	0,336	0,025	-0,003		
O	0,174	0,219	-0,112		
O	0,669	0,655	-0,103		
O	0,498	0,133	-0,106		
O	-0,020	0,632	-0,108		
O	0,303	0,716	-0,105		
O	0,822	0,146	-0,102		
H	0,072	0,138	-0,123		
H	0,574	0,551	-0,102		

Quadro 2.13 - Informação do mineral gibbsita.

(conclusão)

Átomo	x	y	z
H	0,494	0,108	-0,207
H	-0,049	0,817	-0,113
H	0,300	0,718	-0,206
H	0,807	0,162	-0,203

Fonte: Balan; Lazzeri, Morin, Mauri (2006) e Mineralogy (2019).

Quadro 2.14 - Dados para identificação dos minerais para infravermelho e difratometria de raios X da gibbsita.

Infravermelho		Difratometria de raios X		
$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade	2 $\theta$	Intensidade (%)	Plano hkl
3685	-	18,16	100	(002)
3617	Forte definido	20,14	34,76	(110)
3520	Muito forte	37,39	20,14	(311)
3445-28	Muito forte	43,82	15,36	( $\bar{3}$ 13)
3390-60	Forte ombro	20,38	14,72	(200)
1630-00	Fraco	50,14	14,03	( $\bar{3}$ 14)
1030-18	Muito forte	36,33	13,84	(021)
980-58	Médio ombro	51,77	12,52	(024)
920-10	Fraco ombro	53,99	12,46	(314)
800	Forte	45,09	11,47	(023)
749-40	Forte	26,69	10,16	( $\bar{1}$ 12)
670-60	Forte ombro	41,36	10,1	(312)
585	Médio ombro	63,27	9,88	(330)
562-40	Muito forte largo	27,79	8,33	(112)
515	Forte	36,12	7,99	( $\bar{3}$ 11)
476	-	47,02	7,76	(313)
455-0	Médio definido	39,8	7,41	(022)
425-0	Fraco	64,12	5,95	(600)
410	Fraco	26,31	5,51	( $\bar{2}$ 02)
370	Forte	39	5,19	( $\bar{3}$ 12)
285	Médio	66,1	5,12	( $\bar{3}$ 16)
255	Médio	28,51	4,11	(202)

Fonte: Balan; Lazzeri, Morin, Mauri (2006) e Gadsden (1975).

## 2.4.3.4 Ilita

A ilita faz parte dos minerais do grupo dos filossilicatos, normalmente encontrados como agregados finos de cristais foliares ou irregulares, com fórmula química de  $(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,H_2O]$ , segundo UNESP (2019). Os Quadro 2.15 e 2.16 apresentam as informações do mineral ilita.

Quadro 2.15 - Informação do mineral ilita.

(continua)

Composição (%)					
K: 6,03, Mg: 1,87, Al: 9,01, Fe: 1,43, Si: 25,25, H: 1,35, O: 55,06					
Massa molar (g/mol)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Dureza	Grupo	Volume da cela (Å <sup>3</sup> )	
389,34	2,819	1-2	C 2/m	,427116195	
a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
5,1994	8,9815	10,233	90	101,60	90

Quadro 2.15 - Informação do mineral ilita.

Átomo	x	y	z
K	0	0,5	0,5
Al	0,5	0,1667	0
Si	0,4189	0,3279	0,2690
O	0,3474	0,3086	0,1060
O	0,5013	0,5	0,3123
O	0,6697	0,2229	0,3350
OH	0,4188	0	0,0998

Fonte: Drits et al. (2010) e Mineralogy (2019).

Quadro 2.16 - Dados para identificação dos minerais para infravermelho e difratometria de raios X da ilita.

Infravermelho		Difratometria de raios X		
$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade	2 $\theta$	Intensidade (%)	Plano hkl
3630	Forte	24,38	100	( $\bar{1}$ 12)
3400	Fraco ombro	29,14	82,91	(112)
1640	Fraco	19,77	51,33	(020)
1150	Ombro	35,01	50,29	( $\bar{1}$ 31)
1080-72	Ombro	8,82	40,15	(001)
1025-10	Muito forte, bem largo	26,68	31,1	(003)
927-20	Largo, ombro	26,65	30,71	(022)
870	Ombro	33,43	29,82	(023)
824-22	Fraco, bem largo	20,45	27,76	( $\bar{1}$ 11)
804-797	Fraco	61,88	23,96	( $\bar{3}$ 31)
777-53	Fraco, largo	35,24	22,23	(200)
709	Muito fraco, largo	21,68	21,6	(021)
620	Ombro	34,76	21,24	(130)
530-25	Muito fraco, muito largo	30,56	20,29	( $\bar{1}$ 13)
470-65	Muito fraco, bem largo	42	19,67	( $\bar{1}$ 33)
435-30	Largo, ombro	45,23	17,89	(005)
415	Muito fraco	17,7	17,46	(002)
397	Ombro, longo	55,07	17,43	( $\bar{1}$ 35)
370	Ombro, longo	37,54	13,51	( $\bar{1}$ 32)
264	Ombro, longo	36,83	12,39	(131)
194	Muito fraco, longo	70,15	12,05	(136)
164	Muito fraco, longo	46,61	12	(133)

Fonte: Drits, et al. (2010) e Gadsden (1975).

#### 2.4.3.5 Magnetita

A magnetita Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é uma das formas mais comum de encontrar o elemento Fe em forma de minerais, porém, sendo um pouco menos frequente que a goethita e hematita. A magnetita pode ser identificada utilizando um ímã em amostra de solos e ser verificada pela atração magnética (GONÇALVES, 2008); é encontrada como cristais finos bem formados, granular ou em forma de grandes aglomerados (MINERALOGY, 2019). Os Quadro 2.17 e 2.18 apresentam as informações do mineral magnetita.

Quadro 2.17 - Informação do mineral magnetita.

Composição (%)					
Fe: 72,36, O: 27,64					
Massa molar (g/mol)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Dureza	Grupo	Volume da cela (Å <sup>3</sup> )	
235,54	5,196	5,5-6	F d 3 m	591,815	
a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
8,3958	8,3958	8,3958	90	90	90
Átomo	x	y	z		
Fe	0,125	0,125	0,125		
Fe	0,5	0,5	0,5		
O	0,2547	0,2547	0,2547		

Fonte: Wechsler; Lindsley e Prewitt (1984) e Mineralogy (2019).

Quadro 2.18 - Dados para identificação dos minerais para infravermelho e difratometria de raios X da magnetita.

Infravermelho		Difratometria de raios X		
$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade	2θ	Intensidade (%)	Plano hkl
575-0	Forte, largo	35,46	100	(311)
410-380	Forte	62,59	41,8	(440)
		30,11	28,1	(220)
		57	24,94	(511)
		43,1	20,13	(400)
		53,47	9,59	(422)
		89,71	8,92	(731)
		74,04	8,82	(533)
		37,09	8,27	(222)
		18,3	7,93	(111)

Fonte: Wechsler; Lindsley e Prewitt (1984) e Gadsden (1975).

#### 2.4.3.6 Montmorilonita

O montmorilonita, de fórmula química  $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , encontra-se como agregados terrosos, microcristalinos lamelares, globulares ou em massas compactas (UNESP, 2019). Os Quadros 2.19 e 2.20 apresentam as informações do mineral montmorilonita.

Quadro 2.19 - Informação do mineral montmorilonita.

(continua)

Composição (%)					
Na: 0,84, Ca: 0,73, Al: 9,83, Si: 20,46, H: 4,04, O: 64,11					
Massa molar (g/mol)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Dureza	Grupo	Volume da cela (Å <sup>3</sup> )	
549,07	1,801	1,5-2	P 1	697,746	
a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
5,1800	8,9800	15,0000	90	90	90
Átomo	x	y	z		
Al	0,8753	0,3330	0,2214		
Al	0,8753	0,6670	0,2214		
Al	0,3753	0,8330	0,2214		
Al	0,3753	0,1670	0,2214		
Si	0,5588	0,3290	0,0430		
Si	0,5588	0,6710	0,0430		
Si	0,6919	0,8290	0,3999		

Quadro 2.19 - Informação do mineral montmorilonita.

(conclusão)

Átomo	x	y	z
Si	0,6919	0,1710	0,3999
Si	0,0588	0,8290	0,0430
Si	0,0588	0,1710	0,0430
Si	0,1919	0,3290	0,3999
Si	0,1919	0,6710	0,3999
O	0,5134	0,5	0,0099
O	0,8280	0,7280	0
O	0,8280	0,2720	0
O	0,4954	0	0,1520
O	0,5682	0,6910	0,1487
O	0,5722	0,3090	0,1487
O	0,7373	0	0,4329
O	0,4227	0,2280	0,4428
O	0,4227	0,7720	0,4428
O	0,7553	0,5	0,2908
O	0,6824	0,1910	0,2941
O	0,6784	0,8090	0,2941
O	0,0134	0	0,0099
O	0,3280	0,2280	0
O	0,3280	0,7720	0
O	0,9954	0,5	0,1520
O	0,0682	0,1910	0,1487
O	0,0722	0,8090	0,1487
O	0,2373	0,5	0,4329
O	0,9227	0,7280	0,4428
O	0,9227	0,2720	0,4428
O	0,2553	0	0,2908
O	0,1824	0,6910	0,2941
O	0,1784	0,3090	0,2941
Ca	0,1893	0	0,7215
Ca	0,6893	0,5	0,7215

Fonte: Viani; Gualtieri e Artioli (2002) e Mineralogy (2019).

Quadro 2.20 - Dados para identificação dos minerais para infravermelho e difratometria de raios X da montmorilonita.

Infravermelho		Difratometria de raios X		
$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade	2 $\theta$	Intensidade (%)	Plano hkl
3644-20	Forte	5,89	100	(001)
3428-3390	Forte	17,74	2,93	(003)
1640-35	Médio	19,77	2,29	(020)
1130-1090	Ombro	23,1	1,71	( $\bar{1}$ 12)
1040-15	Muito forte, largo	23,1	1,71	( $\bar{1}$ 12)
920-9	Médio, ombro	20,66	1,37	( $\bar{1}$ 11)
885-80	Muito fraco	20,66	1,36	( $\bar{1}$ 11)
850-35	Fraco	20,65	1,28	(021)
800-795	Fraco	20,65	1,28	(021)
630-25	Médio, largo, ombro	29,78	1,07	(005)
540	Médio, ombro			
470	Forte			
430	Ombro			
278	Muito fraco			
194	Muito fraco			

Fonte: Viani; Gualtieri e Artioli (2002) e Gadsden (1975).

## 2.4.3.7 Muscovita

O mineral muscovita, de fórmula química  $KAl_2[Si_3AlO_{10}](OH,F)_2$ , encontra-se como agregados estrelados, plumosos, globulares, granular, laminar e maciço (UNESP, 2019). Os Quadros 2.21 e 2.22 apresentam as informações do mineral muscovita.

Quadro 2.21 - Informação do mineral muscovita.

Composição (%)					
K: 9,81, Al: 20,3, Si: 21,13, H: 0,46, O: 47,35, F: 0,95					
Massa molar (g/mol)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Dureza	Grupo	Volume da cela (Å <sup>3</sup> )	
398,71	2,804	2-2,5	C 2/c	938,715	
a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
5,1988	9,0266	20,1058	90	95,782	90
Átomo	x	y	z		
Si	0,4510	0,2587	0,1355		
Al	0,4510	0,2587	0,1355		
Si	0,0354	0,4298	0,3646		
Al	0,0354	0,4298	0,3646		
Al	0,2506	0,0838	0,0002		
O	0,3872	0,2525	0,0543		
O	0,0366	0,4431	0,4459		
O	0,4178	0,0931	0,1685		
O	0,2475	0,3712	0,1685		
O	0,2509	0,3132	0,3424		
OH	0,0422	0,0622	0,4492		

Fonte: Richardson e Richardson (1982) e Mineralogy (2019).

Quadro 2.22 - Dados para identificação dos minerais para infravermelho e difratometria de raios X da muscovita.

Infravermelho		Difratometria de raios X		
$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade	2θ	Intensidade (%)	Plano hkl
3730		35,02	100	(131)
3630		19,89	98,46	( $\bar{1}$ 11)
3448-30		25,48	90,63	( $\bar{1}$ 14)
1075-60	Ombro	29,84	88,98	(025)
1030-21	Forte, largo	27,85	85,29	(114)
1000-991	Ombro	8,84	77,46	(002)
940-24	Fraco, largo, ombro	23,81	71,16	(023)
831-27	Fraco	26,74	68,3	(006)
810-00	Muito fraco	22,9	66,26	( $\bar{1}$ 13)
755-50	Fraco	26,6	59,97	(024)
692-87	Muito fraco, lago	31,22	56,26	(115)
535-00	Forte	34,95	55,63	( $\bar{2}$ 02)
480-70	Forte	32,01	45,45	( $\bar{1}$ 16)
435-15	Largo, ombro	34,55	43,03	( $\bar{1}$ 31)

Fonte: Richardson e Richardson (1982) e Gadsden (1975).

### 2.4.3.8 Quartzo

O quartzo é o mineral mais abundante no solo, é um mineral que possui alta resistência ao intemperismo, sendo mais comum encontrar na fração areia e silte em abundância (GONÇALVES, 2008). Possui como minerais polimorfo tridimita, cristobalita, coesita e stishovita com fórmula química  $\text{SiO}_2$ , são encontrados em hábitos maciços ou em agregados com granulação variada (UNESP, 2019). Os Quadro 2.23 e 2.24 apresentam as informações do mineral quartzo.

Quadro 2.23 - Informação do mineral quartzo.

Composição (%)					
Si: 46,74, O: 53,26					
Massa molar (g/mol)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Dureza	Grupo	Volume da cela (Å <sup>3</sup> )	
60,08	2,648	7	P 3 <sub>2</sub> 2 1	113,011	
a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
4,916	4,916	5,4054	90	90	120
Átomo	x	y	z		
Si	0,4697	0	0		
O	0,4135	0,2669	0,1191		

Fonte: Levien, Prewitt e Weidner (1980) e Mineralogy (2019).

Quadro 2.24 - Dados para identificação dos minerais para infravermelho e difratometria de raios X do quartzo.

Infravermelho		Difratometria de raios X		
$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade	2θ	Intensidade (%)	Plano hkl
1200	Muito fraco ombro	26,66	69,97	(101)
1172-70	Ombro	26,66	30,03	(011)
1150	Ombro	20,88	19,9	(100)
1090-76	Muito forte largo	50,18	12,64	(112)
915	Muito fraco	36,57	7,22	(110)
805-796	Médio	39,5	6,26	(102)
785-775	Médio	68,21	5,41	(203)
697-2	Fraco definido	42,49	5,32	(200)
522-03	Médio ombro	67,81	4,28	(212)
479		68,37	4,23	(031)
462-50	Forte	60,01	4,18	(211)
390-60	Médio	40,32	3,23	(111)
257	Fraco	54,92	3,1	(022)

Fonte: Levien, Prewitt e Weidner (1980) e Gadsden (1975).

### 2.4.3.9 Rutílio

O mineral rutílio, do grupo de óxidos, possui composição  $\text{TiO}_2$ , são polimorfos dos minerais anatásio e brooquita. O rutílio apresenta-se com hábitos acicular, cristal tipo agulha, granular, textura observada em granitos e rochas ígneas, e em forma de prisma empilhados por cristais finos (MINERALOGY, 2019). O rutílio é encontrado em pouca quantidade em solos e



possui alta resistência ao intemperismo (GONÇALVES, 2008). Os Quadro 2.25 e 2.26 apresentam as informações do mineral rutilio.

Quadro 2.25 - Informação do mineral rutilio.

Composição (%)					
Ti: 59,94, O: 40,06					
Massa molar (g/mol)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Dureza	Grupo	Volume da cela (Å <sup>3</sup> )	
79,88	4,248	6-6,5	P 4 <sub>2</sub> /m nm	62,423	
a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
4,59373	4,59373	2,95812	90	90	90
Átomo	x		y		z
Ti	0		0		0
O	0,3053		0,3053		0

Fonte: Wyckoff (1963) e Mineralogy (2019).

Quadro 2.26 - Dados para identificação dos minerais para infravermelho e difratometria de raios X do rutilio.

Infravermelho		Difratometria de raios X		
$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade	2θ	Intensidade (%)	Plano hkl
695	Forte largo	27,46	100	(110)
525	Forte muito largo	54,37	52,6	(211)
423-15	Forte	36,11	44,75	(101)
(390)	Ombro	41,28	17,72	(111)
352	Forte	69,07	17,71	(301)
		56,68	15,43	(220)
		69,88	8,76	(112)
		64,1	7,35	(310)
		62,83	7,15	(002)
		39,22	6,77	(200)
		44,08	6,37	(210)
		89,65	5,8	(222)

Fonte: Wyckoff (1963) e Gadsden (1975).

Conhecendo, então, as informações dos possíveis minerais presentes em Neossolos Flúvicos, algumas das técnicas que são utilizadas para a caracterização e as informações essenciais para identificar os minerais em algumas técnicas, o próximo capítulo aborda as fundamentações teóricas das técnicas utilizadas neste trabalho.

### 3 TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO

Neste trabalho, o estudo da mineralogia da fração argila de cada horizonte do perfil de solo é feito com o uso da técnica de DRX, técnica bastante útil em análises dessa natureza em solos, e a quantificação dos minerais pelo MR, ou seja, a quantificação mineralógica da fração argila de cada horizonte do perfil é obtida pelo MR com o uso de dados de DRX (MR-DRX). Entretanto, vale ressaltar que há a necessidade de se analisar outras características do solo, que fornecem informações preliminares e essenciais, como densidade de partículas e análise textural, ou são complementares, como a análise elementar, para auxiliar a quantificação mineralógica e/ou confirmar os resultados entre si tornando a caracterização mais precisa devido à maior número de evidências.

Assim, neste capítulo, são apresentadas as fundamentações teóricas de cada técnica usada e necessárias para este estudo. A divisão está baseada nas informações fornecidas por cada uma, especificadas da seguinte forma: análise física que tem como objetivo obter as informações necessárias e/ou que auxiliam realizar outras técnicas; análise química elementar que fornece a composição química como um dos primeiros indicadores dos possíveis minerais presentes no solo; análises mineralógicas, indica os possíveis minerais que compõe os solos; e técnicas de microscopia para analisar a morfologia da fração argila e analisar pontualmente a composição química elementar.

#### 3.1 ANÁLISE FÍSICA

As análises físicas, usadas neste trabalho, consistem em determinar a densidade de partículas, cuja propriedade é essencial para realizar a análise textural; a análise textural auxilia, neste caso, estimar a quantidade total da TFSA necessária para obter uma determinada quantidade de material fracionado; o fracionamento físico é necessário para poder realizar as análises mais minuciosas; e, ainda, na fração argila foi realizado o espalhamento dinâmico de luz, para avaliar o fracionamento físico pelos tamanhos de partículas identificadas.

##### 3.1.1 Picnometria a gás He

A técnica de picnometria a gás baseia-se no deslocamento dos fluidos da Lei de Arquimedes e tem como finalidade determinar a densidade dos materiais que possuem poros, sendo o mais recomendado a utilização de gás hélio (He) pela sua dimensão atômica de

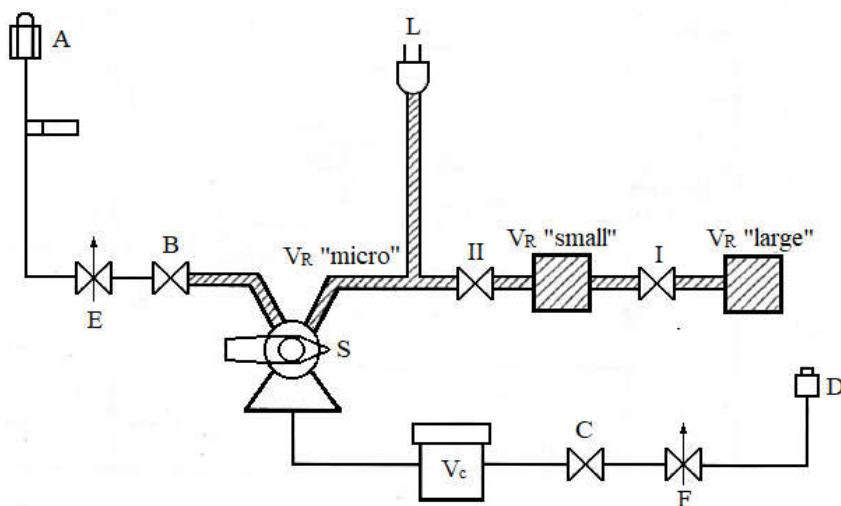
aproximadamente 1 Å assegurar o preenchimento nas fendas e nos poros, além de ser inerte ao material medido (QUANTACHROME INSTRUMENTS, 2009). Como o solo é um material poroso, a utilização da técnica de picnometria a gás torna-se vantajosa, pois determina o conjunto das partículas que formam o solo sem alterar as condições do solo, por exemplo, pela umidade, quando realizada por picnometria utilizando álcool, e também para realizar repetições e obter maior precisão nos resultados (YANAGUISAWA, 2018).

De forma geral, esta técnica consiste em determinar o volume real dos sólidos, este determinado pela variação da pressão de dois compartimentos de volumes conhecidos ligados à válvula de expansão de gás, e por meio da massa do material conhecida, indica-se a densidade dos sólidos (MOURA; FIGUEIREDO, 2002).

A técnica possui boa precisão e pode ser realizada rapidamente, os principais fatores que influenciam nos resultados são as impurezas e umidade nos compartimentos, para isso utilizam-se sólidos de volumes conhecidos para as calibrações dos equipamentos (OLIVEIRA JR et al., 2010).

Os componentes do picnômetro a gás utilizado neste trabalho e seu funcionamento são mostrados na Figura 3.1, utilizado para determinação da densidade de partículas do solo. O equipamento descrito é do Multipicnômetro da marca *Quantachrome Instruments*, do modelo MVP-D160-E.

Figura 3.1 - Componentes de um picnômetro a gás: A é entrada do gás, B, C, I e II são registros que permite ou interrompe a passagem do gás, D é a saída do gás para fora do equipamento, E e F são os registros que controlam o fluxo da passagem do gás, L é o leitor de medida da pressão interna no equipamento, S é a válvula de expansão que permite a passagem do gás para o compartimento de referência do porta amostra,  $V_C$  é o compartimento de volume  $V_C$  onde é inserido o porta amostra;  $V_R$  são os compartimentos de referência de volume  $V_R$  que ocupam o equipamento inicialmente e que dependem dos registros I e II abertos.



Fonte: Adaptado de Quantachrome Instruments (2009).

A medição no picnômetro, representado na Figura 3.1, é realizada da seguinte forma: ocorre a inserção do gás pela entrada A, preenchendo a parte hachurada<sup>4</sup>  $V_R$  pelo gás, com pressão de aproximadamente 17 PSI; fecha-se o registro B, espera-se a estabilização do gás e realiza-se a leitura da pressão  $P_1$  indicado pelo leitor L; após a estabilização, abre-se a válvula de expansão S para que o gás expanda para o compartimento do porta amostra  $V_C$  preenchendo-os, inclusive os poros da amostra; e realiza-se a leitura da pressão  $P_2$  após a estabilização. Para repetir o procedimento, abre-se o registro C para expelir o gás do equipamento; seguido de fechamento de S; e pela abertura da entrada de gás B para repetir a medida (QUANTACHROME INSTRUMENTS, 2009).

A expressão da densidade de partículas do solo  $\rho_p$  é obtida pelas equações de estados de Clapeyron dos gases nos compartimentos, antes e depois da abertura da válvula de expansão S, e maiores detalhes podem ser encontrados em Yanaguisawa (2018) e Quantachrome Instruments (2009), sendo a expressão dada pela Equação 3.1:

$$\rho_p(\text{g/cm}^3) = \frac{m_p}{V_C - V_R \left(\frac{P_1}{P_2} - 1\right)}, \quad (3.1)$$

onde  $V_C$  e  $V_R$  são os valores dos volumes do compartimento obtidos pela calibração do equipamento,  $P_1$  e  $P_2$  são as pressões obtidas na leitura da medida e  $m_p$  é a massa utilizada na medição.

### 3.1.2 Análise granulométrica

O método utilizado, neste trabalho, foi o da pipeta descrito em Donagemma et al. (2017), consiste basicamente por duas etapas de separação, sendo por meio de tamisação e sedimentação. Usa-se uma pequena quantidade de TFSA, em geral são 20 g de amostra em um litro de água destilada. A separação por tamisação é realizada para as partículas maiores, ou seja, parte da fração areia, trata-se de uma etapa simples por meio da utilização de peneira.

A separação por sedimentação é utilizada devido ao tamanho das partículas, o que resulta na dificuldade de realizar por tamisação, sendo necessário a separação por sedimentação

---

<sup>4</sup> Para pouca quantidade de amostra, utiliza-se  $V_R$  “micro” limitado pelo registro II fechados, para  $V_R$  “small” abre-se registro II e para a maior quantidade utiliza-se  $V_R$  “large” com os registros I e II abertos. Utiliza-se diferentes porta amostra para cada  $V_C$  utilizado A quantidade de gás utilizado é proporcional à quantidade do material em análise.

baseada no estudo realizado pelo Stokes (1851). A relação do tempo de sedimentação pela Lei de Stokes (1851) que pode ser encontrada em maiores detalhes em Rodriguez (2012) e Yanaguisawa (2018), é expressa pela Equação 3.2:

$$t = \frac{H \ 18 \ \eta_f}{D_p^2 \ g \ (\rho_p - \rho_f)} \quad (3.2)$$

e explicitando, trata-se do tempo necessário para as partículas com diâmetros maiores que  $D_p$  sedimentarem a uma determinada altura  $H$ , em um fluido de viscosidade  $\eta_f$ , com aceleração da gravidade local  $g$  e com diferença entre as densidades de partículas  $\rho_p$  e do fluido  $\rho_f$ .

Na etapa da sedimentação, ocorre a separação das frações argila, silte e areia. As partículas com diâmetro de tamanho silte e argila se mantêm em suspensão por tempos diferentes. O tempo de sedimentação da fração silte é menor, deixando partes da fração argila ainda suspensas. O método da pipeta analisa uma alíquota de 1/20 da suspensão (FERREIRA, 2010) e os teores de cada fração são dados por Donagemma et al. (2017) como:

$$T_{\text{areia}}(\%) = m_{\text{areia}} \ 5, \quad (3.3)$$

$$T_{\text{arg}}(\%) = (m_{\text{arg+disp}} - m_{\text{disp}}) \ 100, \quad (3.4)$$

$$T_{\text{slt}}(\%) = 100 - T_{\text{areia}} - T_{\text{slt}}, \quad (3.5)$$

onde  $m_{\text{disp}}$  é a massa do dispersante e  $T_{\text{areia}}$ ,  $T_{\text{arg}}$  e  $T_{\text{slt}}$  são respectivamente os teores da areia, argila e silte. Geralmente, esta técnica apresenta bons resultados, é bastante utilizada para a separação da fração argila (FERREIRA, 2010).

É possível classificar a classe textural do solo pelo diagrama ternário de textura, dada em função da concentração da areia, silte e argila conforme apresentado anteriormente pela Figura 2.3.

### 3.1.3 Fracionamento físico

O fracionamento físico consiste em separar as diferentes frações do solo, isto é, as frações de areia, silte e argila. A separação das frações permite identificar os minerais de menor concentração, que são difíceis de serem avaliados na TFSA, ou seja, realizar a análise separadamente permite determinar os minerais presentes em cada fração com maior facilidade, devido à superposição de informações que ocorre na análise em TFSA, além disso a análise em

fração isolada permite maior precisão na interpretação dos resultados (YANAGUISAWA, 2018; EMBRAPA, 2017).

O fracionamento utiliza o mesmo princípio da análise textural, apresentada no item anterior, porém, neste caso, o processo segue retirando alíquotas de suspensão da fração argila em questão até que a suspensão retirada esteja bem clara, indicando a separação da fração argila. Com o resultado da análise textural e as técnicas estabelecidas a serem utilizadas, estima-se a quantidade de TFSA necessárias para as análises, então o fracionamento físico tem o objetivo de obter em quantidade significativa os materiais destas frações.

### 3.1.4 Espalhamento dinâmico de luz

A técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS, do inglês *Dynamic Light Scattering*), também conhecida como espectroscopia de correlação de fótons (PCS, do inglês *Photon Correlation Spectroscopy*) e o espalhamento de luz quase estático (QELS, do inglês *Quasi-Elastic Light Scattering*), de acordo com a capacidade do equipamento, permitem analisar os tamanhos de partículas de uma suspensão na escala nanométrica ou micrométrica, na dimensão de 0,6 nm a 10360 nm (MATTEUCCI; DINIS; GUIMARÃES, 2017).

Segundo Enoki (2010), a técnica baseia-se em emitir radiação e detectar a intensidade da luz espalhada pelas partículas em função do tempo. Nesta técnica, considera-se as partículas em movimento Browniano devido às constantes colisões entre as partículas da suspensão, ocorrendo as flutuações das intensidades de espalhamento da luz provocadas pelas partículas.

A intensidade da luz espalhada pode depender do tamanho de partículas, da viscosidade, da temperatura do meio e da concentração das partículas presentes na suspensão, pois os três primeiros fatores influenciam na intensidade do movimento das partículas, e o último faz com que ocorram múltiplos espalhamentos pelo mesmo raio de luz, que, conseqüentemente, provocam flutuação da intensidade da luz espalhada detectada pelo detector. A correlação entre a intensidade de luz espalhada e o diâmetro de partículas é expressa pela equação de Stokes-Einstein para o cálculo do diâmetro efetivo ou diâmetro hidrodinâmico:

$$D_h = \frac{K_B T}{3\pi\eta_f D_T}, \quad (3.6)$$

onde  $D_T$  é o coeficiente de difusão translacional e expressa a facilidade que uma partícula tem em se mover em uma solução,  $K_B$  é constante de Boltzmann,  $T$  é temperatura do meio e  $\eta_f$  viscosidade do meio.

Segundo Bhattacharjee (2016), as suspensões podem ser classificadas pelo índice de polidispersividade (PDI), este índice classifica as suspensões de acordo com a variedade de tamanhos de partículas diferentes, isto é, indica a tendência da suspensão possuir partículas de mesmo tamanho ou não, conforme o Quadro 3.1.

Quadro 3.1 - Relação do índice de polidispersividade (PDI) com a classificação da suspensão em relação ao tamanho das partículas presentes na suspensão.

PDI	Classificação
$\leq 0,1$	Altamente monodisperso
$0,1 < \text{PDI} < 0,4$	Moderadamente polidisperso
$> 0,4$	Altamente polidisperso

Fonte: Bhattacharjee, 2016.

Como a fração argila do solo consiste de tamanho de partículas inferiores a 2  $\mu\text{m}$ , a técnica DLS permite analisar os tamanhos de partículas que formam a fração argila. Desta forma, permite avaliar a confiabilidade do fracionamento físico realizado, especificamente por meio da sedimentação baseado na Lei de Stokes, e determinar os tamanhos das partículas predominantes nas frações argila e classificar a fração argila conforme o PDI (SCHARDOSIN, 2018).

### 3.2 ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR

Tem como objetivo determinar a composição química elementar dos materiais que compõe o solo, as técnicas baseiam-se no princípio de fluorescência de raios X (FRX). Sendo uma técnica eficiente e versátil para identificar e quantificar os elementos químicos presentes nas amostras, sendo amplamente utilizada pois trata-se de análise não destrutiva (NASCIMENTO-DIAS; OLIVEIRA; ANJOS, 2017, TERRA et al., 2014)

Neste trabalho, foram utilizadas duas técnicas, Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (do inglês *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*, abreviado como EDXRF ou EDS) e Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (do inglês *Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*, abreviado como WDXRF ou WDS), e segundo Santos et al. (2013) ainda existem outras variações da técnica como Fluorescência de Raios X com Reflexão Total (TXRF), Fluorescência de Raios X induzida por Radiação Síncrotron (RXRF) e Fluorescência de Raios X com Microsonda ( $\mu$ -XRF).

### 3.1 Espectroscopia de fluorescência de raios X

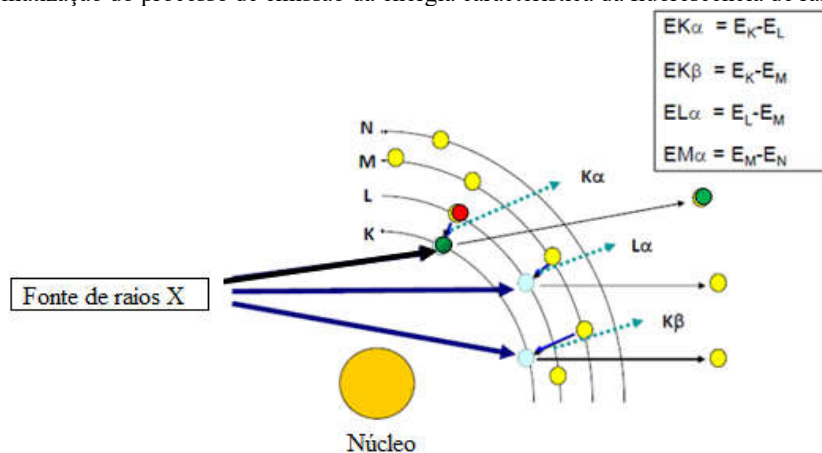
O princípio da FRX é promover a emissão de radiações de altas energia, com fontes de raios X, tendo como alvo a amostra em análise, esta amostra reemite radiações de diferentes energias, cuja energias são característicos de cada elemento que compõem a amostra e que são identificadas pelos detectores (PARREIRA, 2006).

A transição do elétron ocorre devido à incidência de radiação que ejeta o elétron da camada, criando vacância que posteriormente é ocupada pelo elétron de outra camada, cuja transição ocorre simultaneamente com liberação de energia, como ilustrado na esquematização apresentada na Figura 3.2 (NASCIMENTO-DIAS; OLIVEIRA; ANJOS, 2017). As energias liberadas vão depender do elemento que sofreu a transição e como a transição foi ocorrida, indicada por  $K\alpha_1$ ,  $K\beta_1$ ,  $L\alpha_1$ ,  $L\beta_1$ , etc, formando o espectro discreto. Esta energia está relacionada com o comprimento de onda emitido conforme mostra a Equação 3.7:

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}, \quad (3.7)$$

onde  $E$  é o valor energia<sup>5</sup> dos raios X,  $h$  constante de Planck,  $\nu$  é a frequência de vibração,  $c$  velocidade da luz no vácuo e  $\lambda$  comprimento de onda dos raios X difratados e característicos do elemento, que são relacionados às energias apresentadas no Quadro 3.2 para uma determinada configuração de equipamento.

Figura 3.2 - Esquematização do processo de emissão da energia característica da fluorescência de raios X.



Quadro 3.2 - Relação da energia liberada pela transição entre as camadas eletrônicas de determinado elemento.

<sup>5</sup> 1 eV =  $1,6 \cdot 10^{-19}$  joules



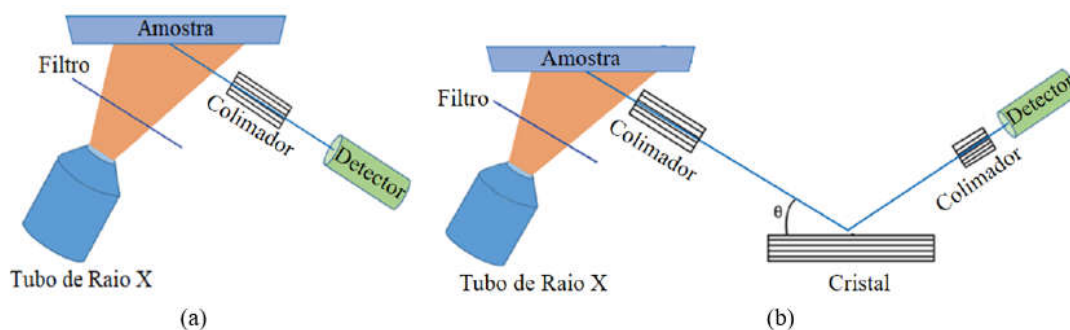
Z	Elemento	$K\alpha_1$ (keV)	$K\beta_1$ (keV)	$L\alpha_1$ (keV)	$L\beta_1$ (keV)
12	Mg	1,254	1,302		
13	Al	1,486	1,557		
14	Si	1,740	1,837		
16	S	2,309	2,465		
19	K	3,314	3,590		
20	Ca	3,692	4,013	0,341	0,345
22	Ti	4,512	4,933	0,452	0,458
26	Fe	6,405	7,059	0,705	0,718

Fonte: Adaptado de Bruker (2015)

Segundo Salvador (2007), a fonte de excitação, número de elementos determinados, a velocidade de análise, determinação do nível de concentração e os custos dos equipamentos são as principais diferenças entre WDS e EDS, e o WDS tende a apresentar melhor resolução, mas o EDS é mais utilizado quando análise qualitativa ou semiquantitativa é suficiente, sem ser quantitativo, como quando utilizado em conjunto com outras técnicas como microscopia de varredura eletrônica.

O EDS e o WDS baseiam-se no mesmo princípio, mas detectam a radiação emitida de formas diferentes. No caso do EDS, mede-se a energia da radiação característica emitida pelos átomos de um determinado elemento, Quadro 3.2. E no caso do WDS é usado cristal difrator, ou seja, uma rede de difração conhecida, onde as radiações com as diferentes energias reemitidas pelas amostras são difratadas pelo cristal em movimento sincronizado com o detector, estas diferentes radiações possuem diferentes comprimento de onda, e ocorre a seleção dos diferentes comprimentos, dispersos no processo, com base na Lei de Bragg. A Figura 3.3 ilustra de forma esquemática as duas técnicas: EDS e WDS.

Figura 3.3 - Ilustração esquemática (a) EDS e (b) WDS.



Fonte: Schardosin (2018).

Ou seja, na fluorescência de raios X com cristal difrator ou monocromador, em função do ângulo de incidência, ocorre a difração de comprimento de onda característico dos

elementos, o que permite identificar de acordo com o comprimento de onda e respectiva energia. Esta energia está relacionada pela Equação 3.7:

A seguir são apresentadas técnicas que identificam os possíveis minerais de forma mais precisa em comparação apenas à composição química elementar.

### 3.3 ANÁLISE MINERALÓGICA

A análise elementar facilita a identificação dos minerais, dando os primeiros indícios das informações mineralógicas a partir da composição química elementar. Nesta seção são apresentados os fundamentos das técnicas que permitem identificar os compostos químicos com foco nos compostos cristalinos, ou seja, os minerais presentes nas amostras a fim de realizar as análises qualitativas e quantitativas.

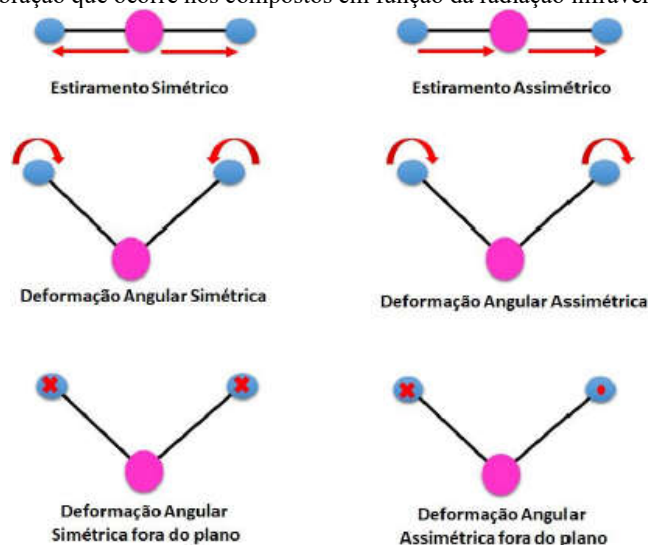
#### 3.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A técnica de espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês, *Fourier Transformation Infrared*) é bastante utilizada para a identificação de compostos químicos, podendo ser aplicada aos materiais cristalinos, microcristalinos e amorfos. É uma técnica rápida e utiliza pouca quantidade de amostra.

A técnica baseia-se em medir a intensidade de vibração dos compostos, estas vibrações variam conforme as estruturas, os tipos de ligações existentes entre os átomos e os grupos funcionais para ocorrer a ressonância com a radiação infravermelha incidida. A absorção ocorre quando a frequência da radiação infravermelha incidida possui a mesma frequência de vibração das amostras, a frequência de vibração natural; e quando ocorre a variação do momento dipolar provocado pelas vibrações.

As vibrações em um composto são classificados como movimento de estiramento (*stretching*), no estiramento simétrico não ocorre a variação do momento dipolar e, portanto, não ocorre a absorção do infravermelho, porém, no estiramento assimétrico ocorre a variação do momento dipolar; deformação angular assimétrica (*rocking*), que é o movimento de oscilação dos átomos no plano sobre o eixo de simetria; deformação angular simétrica (*bending*), que lembra o movimento de uma tesoura; deformação assimétrica (*twisting*) que ocorre fora do plano, oscilando em torno de um eixo; deformação simétrica fora do plano (*wagging*), lembrando a flexão de um plano. Estas vibrações estão ilustradas na Figura 3.4 (DAMIANI; TATSCH, 2000).

Figura 3.4 - Tipo de vibração que ocorre nos compostos em função da radiação infravermelha.



Fonte: ScharDOSin (2018).

Estas vibrações estão relacionadas com a energia de determinadas radiações, expressa pela Equação 3.7. Na espectroscopia na região do infravermelho, utiliza-se a unidade número de onda ( $\bar{\nu}$ ) dado por centímetro recíproco ( $\text{cm}^{-1}$ ), que possui relação com a frequência expressa pela Equação 3.8:

$$\nu = \bar{\nu}c. \quad (3.8)$$

onde  $c$  é a velocidade da luz.

A região do infravermelho é dividida em próximo, médio e distante. O Quadro 3.3, apresenta a relação do comprimento de onda com o número de onda. Na subseção 2.4.3 foram apresentados os intervalos das bandas de vibrações de alguns minerais presentes em Neossolos Flúvicos.

Quadro 3.3 - Classificação da região da vibração em relação ao intervalo em número de onda e a faixa de comprimento de onda.

Região do	Número de onda $\bar{\nu}$	Comprimento de onda
Próximo	14000 a 4000 $\text{cm}^{-1}$	780 nm a 3 $\mu\text{m}$
Médio	4000 a 400 $\text{cm}^{-1}$	3 a 30 $\mu\text{m}$
Distante	400 a 10 $\text{cm}^{-1}$	30 a 300 $\mu\text{m}$

Fonte: Adaptado de Teixeira (2010).

Os grupos funcionais possuem vibração em determinados intervalos, por exemplo, os que são apresentados no Quadro 3.4.

Quadro 3.4 - Região de vibração de alguns grupos funcionais.

Composto	Região de vibração			
	M-OH	3700 a 3500 $\text{cm}^{-1}$	1200 a 600 $\text{cm}^{-1}$	
H <sub>2</sub> O	3600 a 3000 $\text{cm}^{-1}$	1700 a 1600 $\text{cm}^{-1}$		
Silicatos	1100 a 800 $\text{cm}^{-1}$	500 a 400 $\text{cm}^{-1}$		
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1500 a 1300 $\text{cm}^{-1}$	1100 a 1000 $\text{cm}^{-1}$	900 a 800 $\text{cm}^{-1}$	700 a 750 $\text{cm}^{-1}$

Fonte: Gadsden (1975).

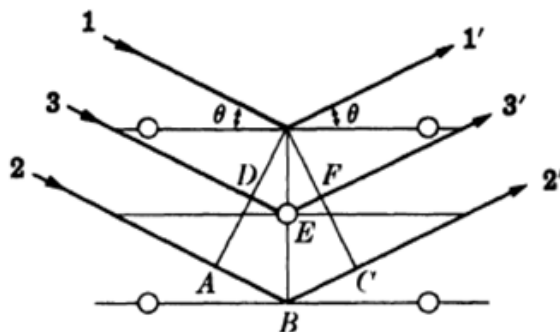
Segundo Damiani e Tatsch (2000), nestas regiões de vibração, as absorções são representadas em espectrogramas, descrito pela posição, intensidade e formato. A posição refere-se ao número de ondas, sendo a mais utilizada, também utiliza-se como energia (ergs), frequência ( $\text{s}^{-1}$ ) e comprimento de onda ( $\mu\text{m}$ ); a intensidade está ligada à quantidade de energia absorvida pela amostra; e o último refere-se ao formato da banda, como largo, estreito, definido, como apresentado na subseção 2.4.3.

### 3.3.2 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X permite analisar as estruturas dos minerais em níveis atômicos, isso deve-se à natureza destes e dos minerais serem compostos por estruturas internas ordenadas regularmente, chamadas de cristal, que são intrínsecos de cada mineral. A interação ocorre quando os espaçamentos dos átomos que compõe a estrutura do cristal possuem a mesma grandeza do comprimento de onda dos raios X, promovendo o espalhamento de ondas que incidem nas estruturas cristalinas, satisfazendo a Lei de Bragg, responsável pelo fenômeno de difração.

A Figura 3.5 apresenta um esquema representativo da incidência e difração de raios X em um material cristalino. Para que aconteça a difração, é necessário que ocorra interferência construtiva dos raios X, onde a diferença de percurso dos raios X é múltiplo do comprimento de onda (CULLITY, 1978).

Figura 3.5 - Incidência e difração de raios X nos planos cristalográficos.



Fonte: Adaptado de Cullity (1978).

ou seja

$$\lambda = ED + EF, \quad (3.9)$$

$$2\lambda = AB + BC, \quad (3.10)$$

sendo  $d_i$  a distância entre os planos da superfície e os planos seguintes, e considerando a geometria da Figura 3.5, obtém-se:

$$\lambda = 2d_1 \sin \theta, \quad (3.11)$$

$$2\lambda = 2d_2 \sin \theta, \quad (3.12)$$

onde a Equação 3.13, expressa a Lei de Bragg para qualquer plano,

$$n \cdot \lambda = 2d_i \sin \theta. \quad (3.13)$$

Bleicher e Sasaki (2000), Prandel (2015) e Cullity (1978), descrevem os fatores que influenciam nas intensidades dos raios X. O fator de espalhamento atômico ( $f$ ), indica o quanto um átomo pode espalhar um determinado comprimento de onda, radiação utilizada, em uma dada direção do feixe difratado, ou seja, dependente da relação  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ , este fator é a razão entre a amplitude da onda espalhada por um átomo e a amplitude da onda espalhada por um elétron, expressa pela Equação 3.14:

$$f = \frac{A_{\text{átomo}}}{A_{\text{elétron}}}, \quad (3.14)$$

onde  $A$  é amplitude de espalhamento de um átomo ou por um elétron.

O fator de estrutura  $F_{hkl}$  indica a onda espalhada por todos os átomos da cela unitária, que dependem das posições atômicas de cada átomo  $j$  ( $u_j$ ,  $v_j$  e  $w_j$ ), e dos fatores de espalhamento  $f$  dos  $N$  átomos nos planos  $hkl$ , dada pela Equação 3.15:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hu_j + kv_j + wl_j)}. \quad (3.15)$$

O fator de multiplicidade diz sobre os planos equivalentes que fazem difratar da mesma forma, ele faz a correção considerando a superposição das intensidades difratadas por este conjunto de planos, é um fator que leva em consideração a simetria da cela unitária e quanto mais simétrica esta for, maior será o fator de multiplicidade, dado por  $p$ .

O fator de Lorentz-Polarização está relacionado com a largura do feixe da radiação incidente não totalmente paralelo, com a geometria do cristal e do aparelho e deve ser considerado no cálculo da intensidade da radiação, sendo dado pela Equação 3.16:

$$L_p = \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \quad (3.16)$$

O fator de deslocamento atômico está relacionado com a vibração dos átomos em torno da posição de equilíbrio e aumento da temperatura, que aumenta a amplitude de vibração, e resulta no deslocamento dos picos, diminuindo as intensidades dos raios X e aumentando a radiação de fundo (BLEICHER; SASAKI, 2000). Uma forma de expressar este fator que interfere na intensidade é dado pela Equação 3.17:

$$e^{-2M}, \quad (3.17)$$

onde  $M$  é o tensor de deslocamento atômico que depende da amplitude da vibração térmica  $\bar{u}$  dado pela Equação 3.18:

$$M = 2\pi^2 \left( \frac{\bar{u}^2}{d^2} \right). \quad (3.18)$$

Então, é possível expressar a intensidade, em termos dos fatores discutidos anteriormente, e com boa aproximação, pela Equação 3.19, a seguir,

$$I = |F|^2 p \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) e^{-2M}, \quad (3.19)$$

onde as intensidades relativas dos principais picos de difração e seus respectivos planos  $hkl$  para cada mineral de interesse neste trabalho foram dadas na subseção 2.4.3. A seguir são apresentadas as fundamentações teóricas do MR.

### 3.3.3 Método de Rietveld

As técnicas de espectroscopia no FTIR e DRX permitem realizar a análise qualitativa das fases dos minerais. O MR usa os dados de DRX, e tem como um dos objetivos quantificar as fases minerais em amostras policristalinas.

O MR necessita de análise de DRX de boa qualidade que apresente maior número possível de pontos, para utilizar cálculos e realizar ajustes utilizando dois tipos de parâmetros, estruturais e não estruturais. Serve para refinar as estruturas dos cristais, o perfil de difração, e permite a quantificação de fases na composição do material. Os principais aspectos do método MR serão apresentados ao longo desta subseção.

O MR tem como base a minimização da soma dos quadrados das diferenças entre os valores observados e calculados, cujo ajuste adequado indicará menor valor no termo residual  $S_y$ , dada pela Equação 3.20:

$$S_y = \sum_{i=1}^N w_i (y_i - y_{ci})^2, \quad (3.20)$$

onde  $y_i$  é intensidade observada no  $i$ -ésimo passo,  $y_{ci}$  é intensidade calculada no  $i$ -ésimo passo, que é expressa pela Equação 3.21:

$$y_{ci} = S_R \sum_{p=1}^{n_p} S_p A_b \left[ \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) A_S P_k \right] + y_{bi}, \quad (3.21)$$

e  $w_i$  é a função peso definida pela Equação 3.22:

$$w_i = \frac{1}{\sqrt{y_i}}. \quad (3.22)$$

Os termos da intensidade calculada no  $i$ -ésimo passo,  $y_{ci}$ , são descritos na sequência, e relacionados respectivamente por:

$S_R$ : é a função de ajuste do efeito da rugosidade superficial;

$p$ : é o índice que indica cada fase presente da amostra;

$S_p$ : é a função de ajuste do fator de escala de cada fase  $p$ ;  
 $A_b$ : é a função de ajuste do fator de absorção;  
 $F_k$ : é o fator de estrutura do  $k$ -ésimo plano reticular;  
 $L_k$ : é a função de ajuste que contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade;  
 $\phi$ : é a função de ajuste do perfil;  
 $\theta_i$ : é o ângulo de espalhamento no  $i$ -ésimo passo;  
 $\theta_k$ : é o ângulo de difração no plano reticular;  
 $A_s$ : é a função de ajuste da assimetria do perfil;  
 $P_k$ : é a função de ajuste de orientação preferencial;  
 $y_{bi}$ : é a intensidade da radiação de fundo no  $i$ -ésimo passo.

O parâmetro  $S_R$  é relacionado ao efeito da rugosidade da superfície e realiza a correção dos fatores de absorção e refletividade. É uma característica geral da amostra e possui apenas dois parâmetros refináveis  $A_{B1}$  e  $A_{B2}$  (PRANDEL, 2015; LEITE, 2012; LARSON; VON DRELEE, 2004). Neste trabalho estes parâmetros não foram refinados. O efeito da rugosidade superficial é dado pela Equação 3.23:

$$S_R = \frac{1 - A_{B1} \left( \frac{1}{\sin \theta} - \frac{A_{B2}}{\sin^2 \theta} \right)}{1 - A_{B1} + A_{B1} A_{B2}} \quad (3.23)$$

O termo  $S_p$  refere-se ao fator de escala de cada fase, sendo definido pela razão entre  $y_i$  e  $y_{ci}$ , e é utilizado para quantificar as fases por meio da massa da cela unitária  $m_p$ , de cada fase  $p$ , e o  $W_p$  indica a porcentagem dos minerais tratados no refinamento (HILL, HOWARD, 1987), ambos expressos pela equações 3.24 e 3.25, respectivamente:

$$S_p = \frac{y_{ci}}{y_i} \quad (3.24)$$

e

$$W_p = \frac{S_p m_p}{\sum_{p=1}^{n_p} S_p m_p} \quad (3.25)$$

O termo  $A_b$  é o fator de absorção e descreve a forma do ajuste do deslocamento angular dos picos em função de  $2\theta$ , dada pela Equação 3.26:



$$A_b(2\theta) = 2\theta + \sum_{i=1}^N \frac{f_i A_s}{\operatorname{tg} 2\theta} + S_s \cos \theta + T_s \operatorname{sen} 2\theta, \quad (3.26)$$

onde o termo  $A_s$  que é dado na Equação 3.27, segundo Almeida (2015) e Larson e Von Dreele (2004), é o termo de assimetria do perfil descrito pelo raio do difratômetro  $L'$ , altura da amostra  $H'$ , altura do detector  $S'$  e os termos  $h'(\tau)$  e  $W'(\tau)$ ,

$$A_s(\tau) = \frac{L'^2 \operatorname{sen} \theta}{4H'S'h(\tau)\cos(2\theta - \tau)} W'(\tau), \quad (3.27)$$

e segundo Larson e Von Dreele (2004),  $\tau$  refere-se a uma altura da fenda logo abaixo de  $2\theta$  formada pela convolução de um Pseudo-Voigt com um resultado da interseção do cone de Debye-Scherrer, e o termo  $h'(\tau)$  é dado pela Equação 3.28:

$$h(\tau) = L \sqrt{\frac{\cos^2(2\theta - \tau)}{\cos^2 2\theta^{-1}}}, \quad (3.28)$$

e o termo  $W'(\tau)$  depende das seguintes formas expressas nas condições e Equações 3.29 a 3.33:

para  $\tau_{infl} \leq \tau \leq \tau_{min}$ :

$$W(\tau) = H + S - h(\tau), \quad (3.29)$$

para  $0 \leq \tau \leq \tau_{infl}$ :

$$W(\tau) = 2\operatorname{mín}(H, S), \quad (3.30)$$

e em outros intervalos:

$$W(\tau) = 0, \quad (3.31)$$

onde o ponto de inflexão  $\tau_{infl}$  é onde a fenda inteira cobre a amostra, e  $\tau_{min}$  é o primeiro contato entre a fenda e o cone, dada por:

$$\tau_{infl} = 2\theta - \cos^{-1} \left[ \cos 2\theta \sqrt{\left(\frac{H-S}{L}\right)^2 + 1} \right], \quad (3.32)$$

e

$$\tau_{min} = 2\theta - \cos^{-1} \left[ \cos 2\theta \sqrt{\left(\frac{H+S}{L}\right)^2 + 1} \right], \quad (3.33)$$

e os termos  $S_s$  e  $T_s$  são parâmetros refináveis,  $f_i$  é um fator que depende da magnitude de  $A_s$ . O termo  $S_s$  é o termo de correção da posição da amostra no porta amostra em relação a fonte de raios X e o detector; e  $T_s$  é termo de ajuste de transparência da amostra relacionada à absorção efetiva da amostra, no GSAS+ExpGUI são os parâmetros indicados por, respectivamente, *trns* e *shft*.

O termo  $L_k$  está relacionado aos fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade, já descrito na Subseção 3.3.2.

$$L_k = \frac{1 + p' \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}. \quad (3.34)$$

O fator  $F_k$ , contém os termos anteriormente descritos como  $F_{hkl}$  (Eq. 3.15) e termo de correção de deslocamento atômico (Eq. 3.17), portanto, é o termo que contém os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , as posições atômicas, fator de ocupação atômica, o termo de correção de deslocamento atômico, e tem como parâmetros refináveis, os parâmetros de rede, as posições atômicas, deslocamento térmico e o fator de ocupação. No GSAS+ExpGUI são os parâmetros indicados por, respectivamente, *refine cell*,  $X$ ,  $U_{iso}$  e  $F$  (PRANDEL, 2015, LARSON; VON DRELEE, 2004). A expressão do  $F_k$  é dada pela Equação 3.35:

$$F_K = \sum_{j=1}^n N_j f_{0j} \exp \left[ 2\pi i \left( h \frac{x_j}{a_j} + k \frac{y_j}{b_j} + l \frac{z_j}{z_j} \right) \right] \exp[-M_j], \quad (3.35)$$

onde  $N_j$  é fator de ocupação atômica,  $f_{0j}$  é o fator de espalhamento atômico e  $M_j$  é o tensor de deslocamento atômico do  $j$ -ésimo átomo  $M_j$ , este dado pela Equação:

$$M_j = 8\pi^2 U_{iso} \sin^2 \frac{\theta}{\lambda^2}, \quad (3.36)$$

O termo  $\phi$ , utilizado neste trabalho, é a função perfil de Pseudo-Voigt, dada pela Equação 3.37:

$$\phi = \eta L + (1 - \eta)G, \quad (3.37)$$

onde  $\eta$  é o parâmetro de mistura que relaciona L e G, funções Lorentziana e Gaussiana, respectivamente, e nas Equações 3.38 a 3.40:

$$L(\Gamma) = \frac{\sqrt{4}}{\pi\Gamma} \left[ 1 + 4 \left( \frac{2\theta_i - 2\theta_k}{\Gamma^2} \right) \right]^{-1}, \quad (3.38)$$

$$G(\Gamma) = \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi}\Gamma} \exp \left[ -\frac{4 \ln 2 (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{\Gamma^2} \right], \quad (3.39)$$

e

$$\eta = 1,36603 \frac{\Gamma_L}{\Gamma} - 0,47719 \left( \frac{\Gamma_L}{\Gamma} \right)^2 + 0,11116 \left( \frac{\Gamma_L}{\Gamma} \right)^3, \quad (3.40)$$

Sendo que  $\Gamma$  é a largura à meia altura da k-ésima reflexão de Bragg (conhecido como FWHM, do inglês *full width at half maximum*), que é descrito pela Equação 3.41, e seus termos dados pelas Equações 3.42 e 3.43:

$$\Gamma = (\Gamma_G^5 + A\Gamma_G^4\Gamma_L + B\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + C\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + D\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{\frac{1}{5}}, \quad (3.41)$$

onde A=2,69269, B=2,42843 C=4,4716, D=0,07842 e  $\Gamma_G$  e  $\Gamma_L$  são dados por:

$$\Gamma_G = \sqrt{8 \ln 2 U \operatorname{tg}^2 \theta + V \operatorname{tg} \theta + W + \frac{P}{\cos^2 \theta}}, \quad (3.42)$$

$$\Gamma_L = \frac{X + X_e \cos \phi}{\cos \theta} + (Y + Y_e \cos \phi) \operatorname{tg} \theta, \quad (3.43)$$

onde  $X$ ,  $X_c$ ,  $Y$  e  $Y_c$  relacionado alargamento devido ao tamanho de cristalito e  $U$ ,  $V$  e  $W$  são parâmetros refináveis.

O termo da orientação preferencial  $P_k$ , utilizado em geometria de Bragg-Brentano, como do atual trabalho, é descrito pela Equação 3.44:

$$P_K = \frac{1}{M_p} \sum_K^{M_p} \left[ R_0^2 \cos^2 \alpha_K + \left( \frac{1}{R_0} \right) \text{sen}^2 \alpha_K \right]^{-\frac{3}{2}}, \quad (3.44)$$

onde  $R_0$  é um termo refinável e  $M_p$  fator de multiplicidade.

E por fim, o termo da radiação de fundo  $y_{bi}$ , expresso na Equação 3.45, e dado pela parte cossenoidal da série de Fourier que pode ter até 36 termos:

$$y_{bi} = a_0 + \sum_{m=1}^N a_m \cos[P(m+1)], \quad (3.45)$$

onde o  $P$  é a posição do detector,  $a_0$  e  $a_m$  são parâmetros refináveis.

No MR é utilizado a letra  $R$  para indicar vários índices de qualidade, que são utilizados para verificar a convergência do modelo proposto a cada ciclo dos refinamentos ou como índices de referência para ser verificado durante e ao final do refinamento (ANTONIASSI, 2010). São eles:

$R_{wp}$  (do inglês, *weighted-pattern*) e expresso na Equação 3.46, segundo Antoniassi (2010), é o melhor índice que se aplica no processo do refinamento, sendo comum encontrar valores entre 10 e 20%, porém os bons resultados estão entre 2 e 10%:

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_{i=1}^N w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_{i=1}^N w_i y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3.46)$$

$R_{exp}$  (do inglês, *expected*) e expresso na Equação 3.47, é definido como  $R$  esperado, onde  $N$  refere-se ao número de observações e o  $P$  número de parâmetros ajustados:

$$R_{exp} = \left[ \frac{N - P}{\sum_{i=1}^N w_i y_{ci}^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3.47)$$

S conhecido também como GOF (do inglês, *goodness-of-fit*) e expresso na Equação 3.48, segundo Antoniassi (2010), para um refinamento perfeito, este índice deve ser igual a 1, sendo comum encontrar valores de até 5:

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\chi^2}, \quad (3.48)$$

$R_F$  é o índice que apresenta a qualidade do ajuste geral das estruturas cristalinas, sendo expresso na Equação 3.49:

$$R_F = \frac{\sum_k \left| \sqrt{I_k^{obs}} - \sqrt{I_k^{calc}} \right|}{\sum_k \sqrt{I_k^{obs}}}, \quad (3.49)$$

R de Bragg está relacionado ao modelo estrutural refinado em função das intensidades que é expresso pela Equação 3.50:

$$R_B = \frac{\sum_k |I_k^{obs} - I_k^{calc}|}{\sum_k I_k^{calc}}, \quad (3.50)$$

$R_p$  é discordância entre o perfil calculado e observado, dado pela Equação 3.51:

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^N |y_i - y_{ci}|}{\sum_{i=1}^N y_i}. \quad (3.51)$$

A relação dos parâmetros refináveis com a presente fundamentação teórica do MR, será apresentada na subseção 4.4.3, juntamente com o software utilizado. A seguir são apresentadas as técnicas de microscopias, complementares a outras análises realizadas neste trabalho.

### 3.4 TÉCNICAS DE MICROSCOPIA

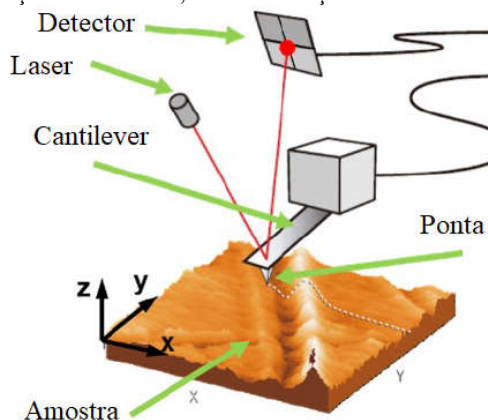
As técnicas de microscopia permitem analisar a morfologia e a forma das partículas nas amostras, os tamanhos e as suas distribuições ao longo do material. Neste trabalho, as técnicas de microscopia auxiliam a identificação dos minerais que as compõem, por meio das possíveis formas e hábitos conhecidos dos minerais, sendo que na subsecção 2.4.3 foram apresentadas algumas possíveis formas.

#### 3.4.1 Microscopia de força atômica

A técnica microscopia de força atômica (AFM, do inglês *atomic force microscopy*) é uma das formas de microscopia por varredura por sonda, que fornece a imagem tridimensional na escala nanométrica de uma amostra através da varredura da topografia da superfície da amostra. Entre as vantagens do uso da AFM está o fato de não necessitar de recobrimentos com material condutor, ainda permite analisar a rugosidade da superfície e diferenciar fases de acordo com certas grandezas físicas<sup>6</sup> (PINTO; RAMOS; FONSECA FILHO, 2013).

A técnica baseia-se em analisar a variação de força de atração ou repulsão entre a ponteira e a superfície da amostra. A ponteira está conectada no cantilever que durante a varredura sofre a deflexão e, conseqüentemente, provoca variação do comportamento da reflexão do laser detectado pelo equipamento que constrói a imagem da amostra, conforme apresentado na Figura 3.6 (CASTRO, 2017).

Figura 3.6 - Componentes e funcionamento do AFM: A ponteira realiza a varredura no plano xy da amostra e a ponteira oscila no eixo z de acordo com a amostra provocando a deflexão do cantilever, o laser incidido sofre alterações na reflexão, esta informação é detectada e processada.

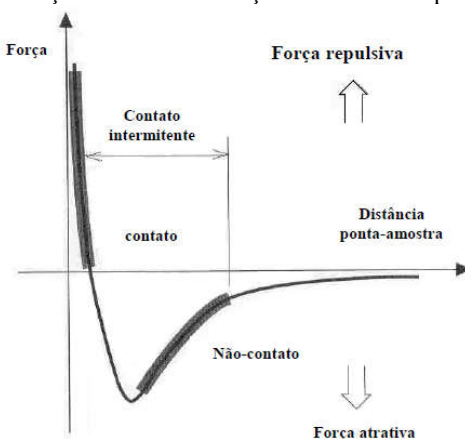


Fonte: Adaptado de Castro (2017).

<sup>6</sup> Por exemplo pela diferença de viscoelasticidade e domínios magnéticos das diferentes fases.

As análises são realizadas de acordo com as proximidades das pontas com a amostra. A Figura 3.7 apresenta a relação das forças que atuam entre a ponta e a amostra, em função de suas distâncias, o que permite que a técnica seja operada em modos chamado contato, não contato e intermitente.

Figura 3.7 - Relação da região das forças atuantes em relação à distância da ponta com a amostra.



Fonte: Mansur; Pereira e Oréfica (2005).

No modo contato, a ponta tem um leve contato com a superfície da amostra durante a varredura, utilizado em amostras mais duras, as forças atuantes entre a ponta e a amostra é da região de repulsão. No modo não contato, o cantilever oscila na frequência de ressonância com baixa amplitude, e neste modo ocorre a interação da ponta com a amostra que afeta a frequência de oscilação do cantilever, atuando forças de atração como as forças de van der Waals, eletrostática e de dipolo magnético. No modo intermitente, também conhecido como modo dinâmico ou *tapping*, o cantilever oscila em frequência próxima a de ressonância e em alta amplitude, e ainda ocorrem contatos periódicos da ponta com a superfície. Este modo permite a produção de imagem de contraste de fase que permite distinguir os materiais que compõe a amostra (PINTO; RAMOS; FONSECA FILHO, 2013)

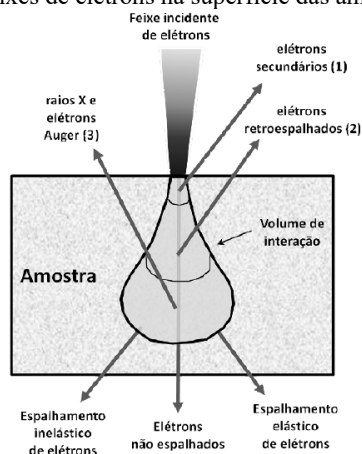
Neste trabalho, a técnica é utilizada para analisar a morfologia das amostras e o tamanho de partículas, além de diferenciar as fases presentes. A seguir é apresentada outra técnica de microscopia MEV-FEG.

### 3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

A técnica de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG, do inglês, *Field Emission Gun*) baseia-se na interação do feixe de elétrons emitido pelo canhão

de elétrons com a superfície da amostra. A interação do feixe de elétrons incidido na amostra tem como resposta emissão de elétrons secundários, retroespalhados, Auger e de raios X, conforme apresentado na Figura 3.8 (PRANDEL, 2015).

Figura 3.8 – Interação da emissão de feixes de elétrons na superfície das amostras



Fonte: Prandel (2015).

Os elétrons secundários são gerados pelo choque dos feixes incidentes na superfície das amostras, e possuem baixa energia, fornecendo as informações da superfície. Os elétrons retroespalhados são os feixes que sofreram choque elástico e possuem alta energia, fornecendo as informações da morfologia e a composição do material. Os elétrons Auger e raios X são produzidos pela emissão dos elétrons secundários, e os raios X característicos emitidos permitem identificar os elementos (PRANDEL, 2015). Desta forma, as imagens são formadas pelos sinais captados destas interações, por meio de um cintilador que reproduz a morfologia em aspecto tridimensional, por exemplo. Logo, esta técnica permite analisar a morfologia da amostra e o tamanho das partículas, e ainda, realizar a análise elementar das partículas por meio de EDS. Os elétrons secundários são gerados pelo choque dos feixes incidentes na superfície das amostras, e possuem baixa energia, fornecendo as informações da superfície. Os elétrons retroespalhados são os feixes que sofreram choque elástico e possuem alta energia, fornecendo as informações da morfologia e a composição do material. Os elétrons Auger e raios X são produzidos pela emissão dos elétrons secundários, e os raios X característicos emitidos permitem identificar os elementos (PRANDEL, 2015). Desta forma, as imagens são formadas pelos sinais captados destas interações, por meio de um cintilador que reproduz a morfologia em aspecto tridimensional, por exemplo. Logo, esta técnica permite analisar a morfologia da amostra e o tamanho das partículas, e ainda, realizar a análise elementar das partículas por meio de EDS.

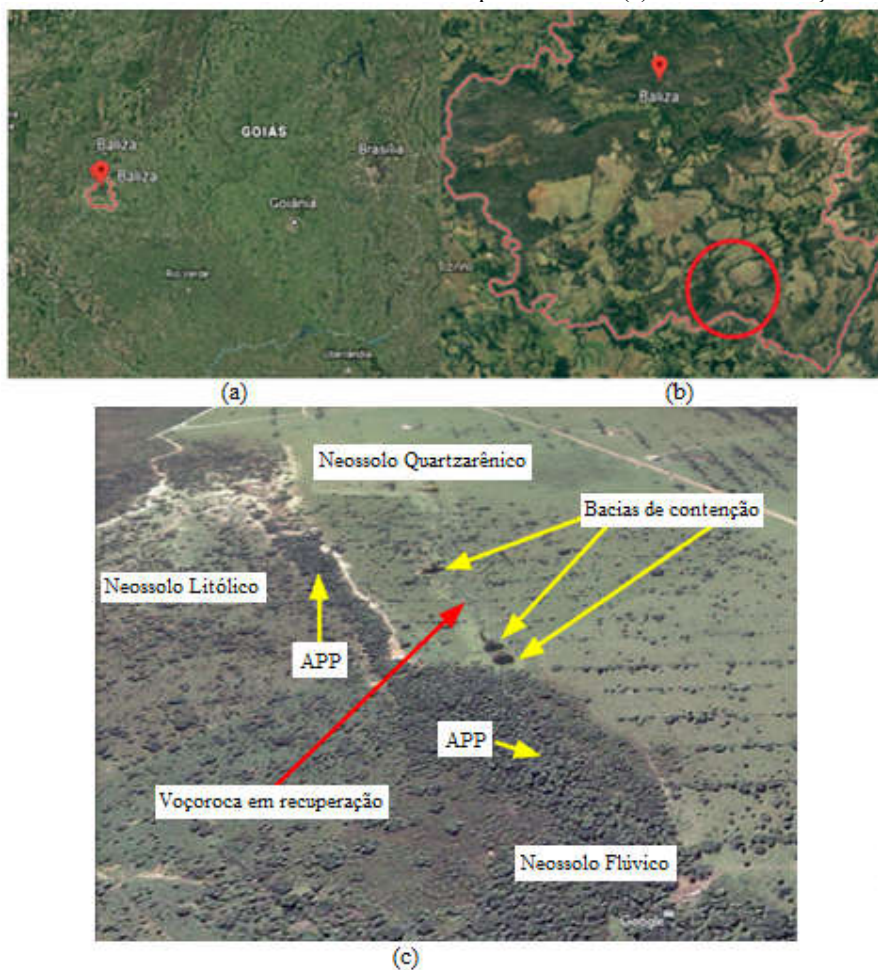


## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAL DE ESTUDO

Neste trabalho, foram estudadas amostras de horizontes de um solo classificado sensorialmente por meio do tato e da coloração, como Neossolo Flúvico, formado na região sul de Baliza-GO, com coordenada 16°30'32" S e 52°22'33" O. O perfil deste solo está localizado na parte mais baixa de uma topossequência e situado próximo a uma Área de Preservação Permanente (APP). Na topossequência, a montante desse perfil de solo, encontram-se perfis de Neossolo Quartzarênico e Neossolo Litólico, respectivamente, conforme indicado na Figura 4.1.

Figura 4.1 - Localização da região de estudo de Baliza-GO: (a) município localizado à oeste do Estado, (b) área de estudo localizado ao sul da cidade indicado pelo círculo e (c) área e a localização dos solos.



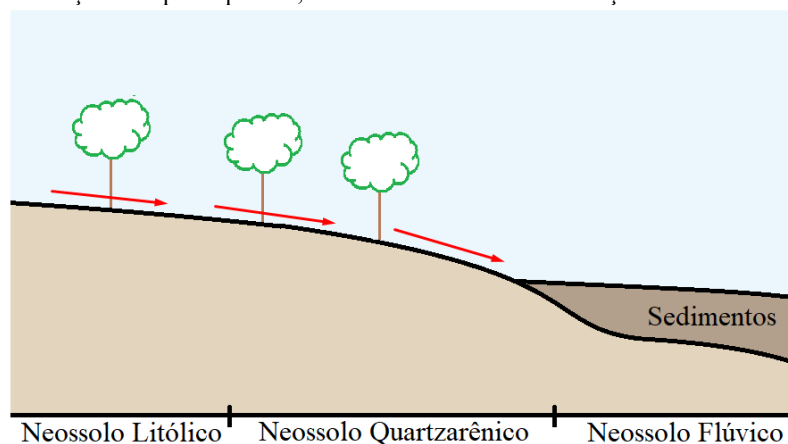
Fonte: Adaptado de Google Earth (2019).

Nota: Informações cedida pela pesquisadora Vladia Correchel.

Os Neossolos são solos com pouco desenvolvimento genético e não possuem horizonte B definido. As amostras de solos analisados no atual trabalho foram coletadas de um perfil de solo localizado na porção inferior de uma encosta, sob uso de vegetação nativa em uma área de preservação permanente (APP). A montante dessa área, há uma pastagem com mais de 30 anos de uso, sem que a mesma tenha sido renovada, apresentando severos sinais de processos erosivos intensos que culminaram com a formação de uma voçoroca, instalada em um Neossolo Quartzarênico. Ao lado dessa pastagem, há uma porção de Neossolo Litólico, sob APP. Devido as características de uso da terra, acredita-se que o horizonte A do perfil classificado como Neossolo Flúvico possa ser resultante do processo erosivo que ocorre a montante dessa área. Segundo Santos et al. (2018), o caráter Flúvico de um solo pode ser resultado do processo de sedimentação de áreas vizinhas.

Portanto, o solo formado pode conter material aluvial, devido aos sedimentos transportados pela erosão das áreas mais altas para as baixas, que foram depositados sobre o solo de origem, conforme Figura 4.2. Na Subseção 2.4.2, foram descritas algumas informações do Neossolo Quartzarênico que está a montante do solo em estudo com base no trabalhado de Custódio Filho (2011).

Figura 4.2 - Representação da topossequência, da declividade e de sua formação.



Fonte: O autor.

O perfil do solo possui horizontes A, formado possivelmente pelos sedimentos provenientes da erosão do Neossolo Quartzarênico e Neossolo Litólico, com profundidade de até 12 cm; seguida pelo horizonte C1, com profundidade entre 12 e 300 cm; seguida pelo horizonte C2, com profundidade entre 300 e 400 cm; e o horizonte C3 a partir dos 400 cm de profundidade, a Figura 4.3 apresenta as amostras dos respectivos horizontes.

Figura 4.3 - Apresentação das amostras do solo nos respectivos horizontes.



Fonte: O autor.

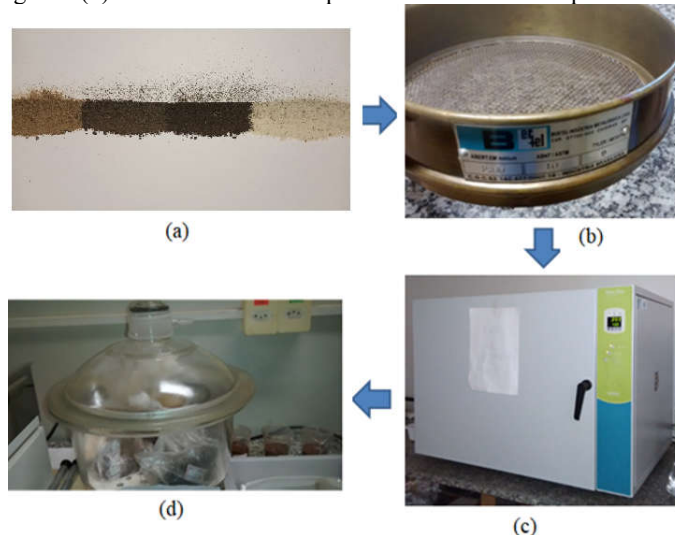
## 4.2 ANÁLISE FÍSICA

Nesta seção serão apresentadas as análises físicas, conforme fundamentado nos capítulos anteriores, com finalidade de obter os valores da densidade de partículas e textura de cada horizonte da TFSA, realizando posteriormente o fracionamento físico e a avaliação do tamanho de partículas na fração argila.

### 4.2.1 Terra Fina Seca ao Ar

A preparação da TFSA foi realizada no laboratório do Grupo de Física Aplicada a Solos e Ciências Ambientais da Universidade Estadual de Ponta Grossa (FASCA/UEPG). A TFSA é obtida do material de estudo descrito na Seção 4.1. Para a preparação foram separadas aproximadamente 500 g de solo de cada horizonte, para conseguir pelo menos 300 g de TFSA após a secagem. As amostras de cada horizonte foram tamisadas em peneira com malhas de 2 mm (da marca *Bertel*, com o diâmetro da peneira de 30 cm), foram retirados manualmente materiais como folhas, raízes e pedregulhos. Posteriormente, colocada na estufa (da marca *Nova Ética*) para secagem por aproximadamente uma semana, com temperatura ajustada em 40 °C, assemelhando uma secagem natural para a preservação do material, evitando a queima e a modificação das propriedades dos minerais. E, por fim, armazenada em dessecador contendo sílica para proteger da umidade e manter seca até as próximas etapas de análises. Os materiais utilizados e as etapas da preparação da TFSA estão ilustradas na Figura 4.4.

Figura 4.4 - Ilustração da etapa do preparo da TFSA: (a) apresentação dos solos de cada horizonte, (b) peneira de malha de 2 mm e diâmetro de 30 cm para a separação da TFSA por tamisação, (c) estufa utilizada para a secagem e (d) dessecador utilizado para armazenar a TFSA para as etapas de análise.



Fonte: O autor.

Neste trabalho, foram adotados os intervalos do tamanho de partículas baseados na classificação da SBCS do Quadro 2.2, com agrupamento das frações areia grossa e areia fina em apenas areia, e o diâmetro de transição entre a fração areia e a fração silte, passou a ser de 50  $\mu\text{m}$  para 53  $\mu\text{m}$ , devido à falta da peneira com malha de exatamente 50  $\mu\text{m}$ . Desta forma, os intervalos de diâmetros de cada fração adotado neste trabalho são apresentados no Quadro 4.1.

Quadro 4.1 - Classificação e intervalo dos diâmetros das frações da TFSA adotado neste trabalho, baseado na classificação da SBCS.

Fração da TFSA	Tamanho das Partículas ( $\mu\text{m}$ )
Areia	2000-53
Silte	53-2
Argila	<2

Fonte: O autor.

#### 4.2.2 Picnometria a gás He

A determinação da densidade de partículas foi realizada no Laboratório de Caracterização Físico-Química do Grupo de Pesquisa em Materiais Estruturais e Funcionais da UEPG. O equipamento utilizado foi o Multipicnômetro MVP-D160-E (da marca *Quantachrome Instruments*), mostrado na Figura 4.5, acoplado a um registro regulador de pressão conectada ao cilindro de gás He.

Figura 4.5 - Picnômetro a gás He utilizado neste trabalho para realizar as medidas de densidade de partículas e o cilindro e de gás He.



Fonte: O autor.

Para a determinação da densidade de partículas do solo, foram preparadas 4 unidades de, aproximadamente, 80 g de TFSA de cada horizonte, ou seja, quadruplicata, com finalidade de utilizar o maior porta-amostra (*large*) do picnômetro. A balança utilizada para aferir as massas da TFSA possui 4 casas decimais após a vírgula.

Cada unidade da amostra foi submetida a pelo menos 10 conjuntos de medições, com tempo de estabilização do gás de até dois minutos para cada leitura, de  $P_1$  e  $P_2$ , o valor de  $P_1$  utilizado foi igual ou maior a 17 PSI. A média das 10 medições indica o valor de cada uma das unidades, e a média das quadruplicatas fornece o valor das densidades de partículas de cada horizonte.

Antes das medições foram realizadas calibrações, sendo valores de calibração para o maior porta amostra  $V_C=149,41858 \text{ cm}^3$  e  $V_R=88,95938761 \text{ cm}^3$  para os horizontes A, C1 e C2; e os valores de calibração  $V_C=149,38540 \text{ cm}^3$  e  $V_R=88,8036 \text{ cm}^3$  para o horizonte C3, devido a realização das medidas terem ocorrido em diferentes épocas.

#### 4.2.3 Análise granulométrica

A análise foi realizada no laboratório do FASCA/UEPG, baseada no método da pipeta (DONAGEMMA et al., 2017) e conforme os diâmetros estabelecidos no Quadro 4.1, lembrando que não foi realizada a separação entre areia grossa e areia fina, e que foi utilizada peneira com malha de 53  $\mu\text{m}$  para a separação da fração areia.

A análise granulométrica foi realizada em quadruplicata para cada horizonte, onde cada suspensão foi preparada em um béquer de 300 mL, contendo 20 g de TFSA, 100 mL de água destilada, 10 mL de solução dispersante NaOH, 1 mol/L (solução de hidróxido de sódio: 39,997 g/L) deixado em reação por uma noite (pelo menos 12 horas).

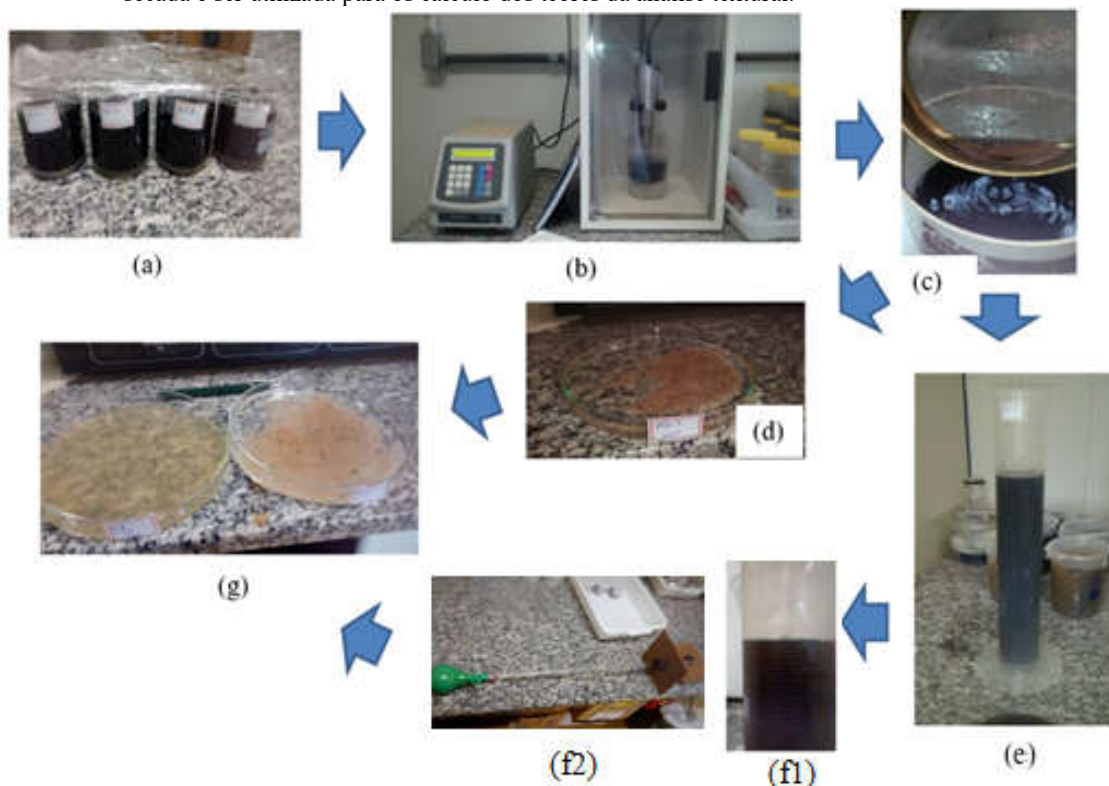
Após deixar a suspensão em repouso reagindo, a suspensão foi transferida para um béquer de 500 mL, acrescentando água destilada até completar volume de 300 mL, foi colocado em banho de gelo e agitado no ultrassom *Vibra-Cell* (da marca *Sonic*) durante cinco minutos na potência de 10 W, para auxiliar na desagregação das partículas menores impregnadas nas partículas maiores, recebendo em torno de 2,5 a 3kJ.

Após a agitação, a suspensão foi tamisada na peneira de 53  $\mu\text{m}$  de malha, utilizando um pulverizador com água para auxiliar a lavagem do material retido na peneira, com cuidado de não ultrapassar o volume de 1 L pelo material não retido na peneira, proveniente da lavagem. O material retido na peneira corresponde a fração areia, armazenado em placa de Petri de massa conhecida após levado para secagem e registro de pesagem do material.

O material não retido na peneira, contendo a fração silte e argila, foi transferido para uma proveta de 1 L e completado o volume com água destilada. Foi determinada a altura na proveta para valor equivalente a 50 mL, realizando o cálculo do tempo de sedimentação baseado na Lei de Stokes para fração silte com o uso da Equação 3.2.

Após agitação da suspensão com bastão contendo uma superfície com furos e aguardado o tempo de sedimentação, realizou-se a coleta da suspensão dos primeiros 50 mL da proveta, que foi transferida para uma placa de Petri de massa conhecida e levada para secagem. Os materiais utilizados e as etapas da análise estão ilustrados na Figura 4.6.

Figura 4.6 - Ilustração da etapa da análise textural: (a) TFSA com dispersante, (b) ultrassom utilizado para auxiliar na desagregação das partículas em banho de gelo, (c) separação da areia pela peneira com auxílio de pulverizador e o a coleta de material não retido, (d) fração areia retida na peneira na placa de Petri de massa conhecida, (e) proveta de 1 L para realizar a sedimentação da fração silte e realizar coleta de uma parte da fração argila, (f1) altura H de 1,6 cm de sedimentação na proveta de 1 L equivalente para 50 mL, (f2) pipetador com fixador de profundidade e (g) amostra da fração areia e argila para ser secada e ser utilizada para os cálculos dos teores da análise textural.



Fonte: Yanaguisawa (2018).

As informações utilizadas para o cálculo do tempo de sedimentação estão apresentadas no Quadro 4.2. O restante da suspensão, da proveta de 1 L, foi utilizado para o processo do fracionamento físico da fração argila e silte, desta forma, foi aproveitado o processo da análise textural sem desperdício das amostras, demais produtos químicos e tempo de preparo.

Também foi realizada a determinação da massa do dispersante, em triplicata, repetindo as etapas da análise sem o solo, com finalidade de estimar a massa do dispersante NaOH.

Quadro 4.2 - Parâmetros utilizados para determinar o tempo de sedimentação da fração silte na análise textural.

Altura H equivalente à 50 mL na proveta	1,6 cm	
	Temperatura em °C	Viscosidade em g/(cm s)
Viscosidade da água (de acordo com a temperatura)	16	0,01111
	17	0,01082
	18	0,01056
	19	0,0103
	20	0,01005
	21	0,00981
	22	0,00958
	23	0,00936
	24	0,00914
	25	0,00894
Aceleração da gravidade (Município de Ponta Grossa)	978 m/s <sup>2</sup>	
Valor do diâmetro de transição entre argila e silte	0,0002 cm	
Densidade do fluido/líquido	1 g/cm <sup>3</sup>	

Fonte: Adaptado de Tanner; Jackson (1947).

E por fim, foi realizado a determinação da massa do dispersante, em triplicata, repetindo as etapas sem o solo, com finalidade de estimar a massa do dispersante NaOH.

#### 4.2.4 Fracionamento físico

A etapa do fracionamento físico foi realizada na sequência da análise textural em outro sistema de tubos, utilizando o mesmo conteúdo da proveta de 1 L após a coleta pelo método da pipeta da análise textural, ou seja, com a fração areia separada e obtenção de uma pequena parcela inicial de argila. No novo sistema de tubos, a altura de queda passou a ser de 1,6 cm para 5 cm, com coleta de aproximadamente 200 mL, sendo que o tempo de queda variou entre 3 e 4,5 horas, conforme a temperatura do dia.

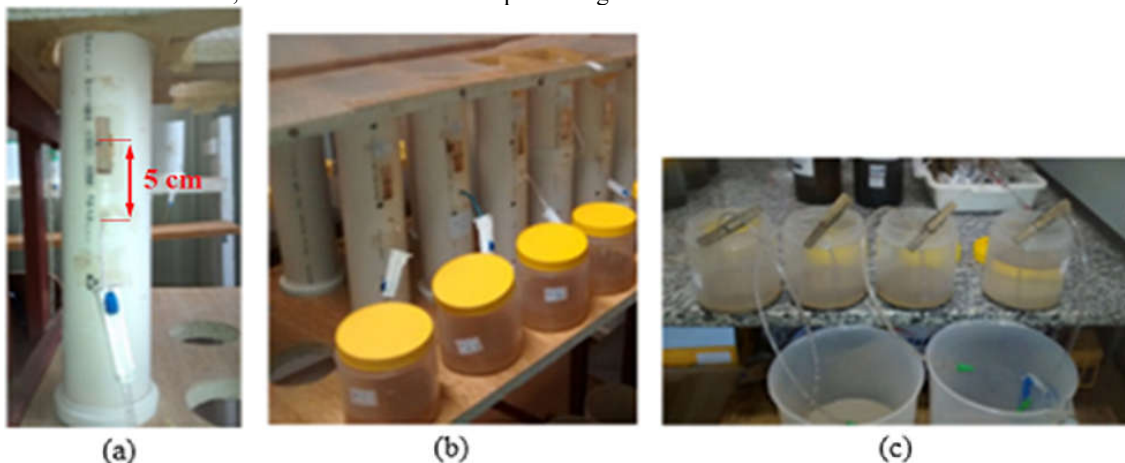
A coleta da fração argila foi repetida pelo menos 36 vezes, até a água tornar-se clara. Até certo volume foi possível reduzir o volume da água proveniente das coletas sem utilizar floculante, deixando em repouso por pelo menos 3 dias em sedimentação, sifonando o excesso de água e juntando as suspensões dos diferentes recipientes em menor número possível. A partir de um certo volume, foi utilizado floculante CaCl<sub>2</sub>, 1 mol/L (solução de cloreto de cálcio: 110,98 g/L), utilizando 10 mL para cada 600 mL de suspensão. Após a remoção do excesso da água, foi utilizado ultrassom, com finalidade de remover o excesso de floculante, cujo processo foi repetido algumas vezes, e, posteriormente, as amostras foram colocadas para secagem.

O fracionamento físico foi realizado em 4 tubos para os horizontes A, C1 e C2, e apenas o horizonte C3 foi realizado em 18 tubos, pois o teor de argila deste horizonte era extremamente baixo e, por isso, a necessidade de realizar a separação em mais tubos, a fim de se obter



quantidades de argila e silte necessárias. A etapa do fracionamento físico está ilustrada na Figura 4.7, e foi realizada no laboratório do FASCA/UEPG.

Figura 4.7 - Ilustração da etapa do fracionamento físico: (a) tubo utilizado para o fracionamento físico, contendo o restante da suspensão proveniente da análise textural, ou seja, suspensão contendo apenas silte e argila, (b) coleta da fração argila armazenada nos recipientes e deixada em repouso para posterior remoção do excesso de água e (c) remoção do excesso de água por sifonação após a sedimentação com auxílio de flocculante e pós lavagem em ultrassom para a tentativas de remoção do excesso de flocculante, onde finalmente é levado para secagem na estufa.



Fonte: Yanaguisawa (2018).

Após a secagem dos materiais, parte das amostras foram maceradas e tamisadas em peneira de 45  $\mu\text{m}$  de malha, preparadas para as análises de EDS, WDS, FTIR, DRX, DLS, AFM e MEV-FEG.

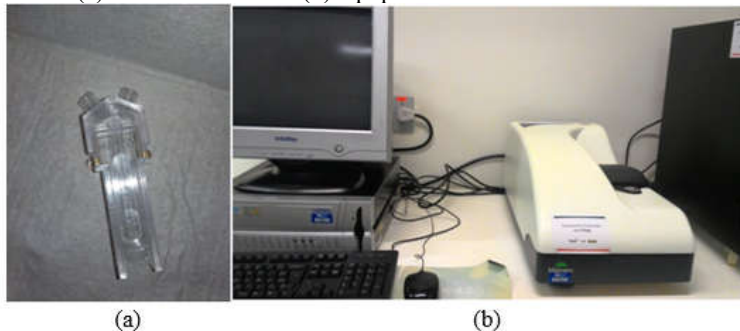
#### 4.2.5 Espalhamento dinâmico de luz

As análises foram realizadas nas frações argilas em concentrações diferentes, foi preparada suspensão contendo 10 mg da fração argila em 100 mL de água ultrapura e outra com 50 mg também em 100 mL de água ultrapura, preparadas em triplicata para cada horizonte. As suspensões foram agitadas no ultrassom por 10 minutos, na potência de 10 W, e, logo em seguida, levadas para a análise, onde as suspensões antes de serem transferidas para a cubeta do equipamento, eram agitadas com bastão de vidro para evitar a sedimentação, sendo transferida a quantia de 10 mL para as análises.

A medida foi realizada no Complexo de Laboratório de Multiusuários (C-Labmu/UEPG), e para a análise dos tamanhos de partículas da fração argila, foi utilizado o equipamento *Zetasizer Nano Zs 90* (da marca *Malvern*), ilustrado na Figura 4.8. Os resultados foram analisados pelo *Zetasizer Software 7.12* (MALVERN PANALYTICAL, 2019),

observando a distribuição do tamanho de partículas no modo histograma e também pelo relatório geral fornecido pelo equipamento.

Figura 4.8 - Foto do DLS: (a) cubeta de 10 mL e (b) equipamento Zetasizer Nano Zs 90.



Fonte: O autor.

### 4.3 ANÁLISE ELEMENTAR

A análise elementar foi realizada utilizando as técnicas de fluorescência de raios X: EDS e WDS, com intuito de comparar as técnicas e explorar cada uma delas. A preparação das amostras foi realizada após a obtenção dos materiais no fracionamento físico. Sendo assim, as amostras analisadas foram as frações areia, silte e argila, e o material não fracionado, ou seja, a TFSA, todas foram maceradas e tamisadas e em peneiras de 45  $\mu\text{m}$ .

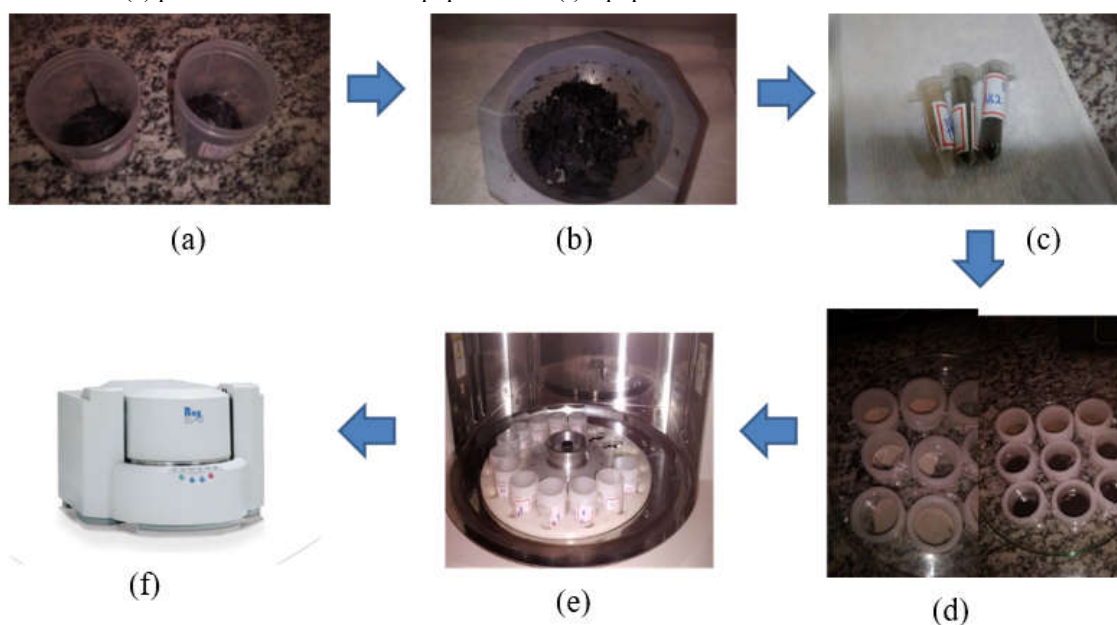
#### 4.3.1 Fluorescência de raios X por dispersão de energia

Nesta técnica, o equipamento utilizado foi o Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia EDX-720 (da marca *Shimadzu*) do laboratório FASCA/UEPG. A análise foi realizada no modo qualitativo, em duas faixas de energia, para investigar energias relativas aos diferentes elementos, de Na a Sc (5 kV) e Ti a U (50 kV), com tempo de 100 segundos para cada intervalo (total de 200 segundos), no modo vácuo, para este equipamento tem-se esta condição para pressão abaixo de 30 Pa.

Para a análise, foram utilizados o porta amostra do próprio equipamento, películas de poliéster (da marca *Mylar*) de 6  $\mu\text{m}$  de espessura na parte do fundo do porta amostra, onde as amostras foram depositadas até preencher o mesmo. Na parte superior do porta amostra foi colocado papel filme perfurado com pequenos furos para evitar o espalhamento do material que está em forma de pó no interior do equipamento, preso a um anel. Para a realização destas

medidas, foram preparadas amostras em triplicatas. A Figura 4.9 apresenta as etapas desta técnica.

Figura 4.9 - Ilustração da etapa do EDS: (a) partes das amostras após a secagem proveniente do fracionamento físico, (b) amostras maceradas para obter materiais com partículas inferiores a 45  $\mu\text{m}$ , (c) eppendorf contendo amostra para análises de EDS, WDS, FTIR e DRX, (d) amostras no porta amostra do EDS, (e) porta amostra dentro do equipamento e (f) equipamento de análise.



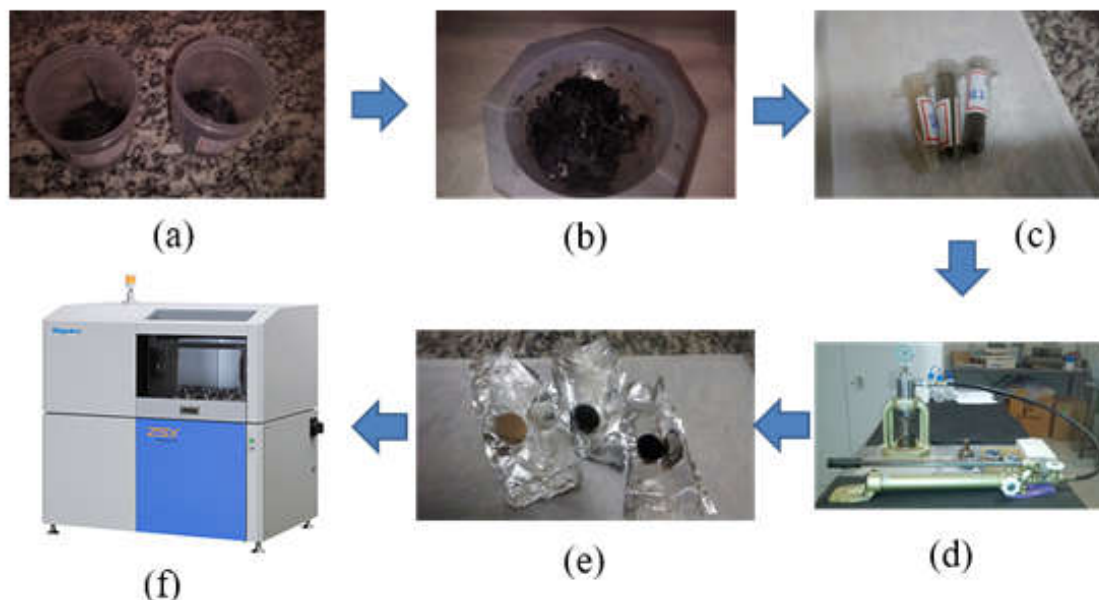
Fonte: Yanaguisawa (2018).

#### 4.3.2 Fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda

Esta técnica foi realizada no C-Labmu/UEPG, as amostras foram preparadas em forma de pastilhas e analisada pelo *ZSX Primus II* (da marca *Rigaku*). As pastilhas consistiam de 500 mg da amostra, prensadas em um molde circular a 40 kN, durante 1 minuto. Foi utilizado uma porção de ácido bórico  $\text{H}_3\text{BO}_3$  como ligante, exceto para a fração argila, nas amostras da TFSA, fração areia e fração silte, na proporção de 1:5, 2:5 e 1:5, respectivamente, a fim de que as pastilhas adquirissem consistência para usar o porta amostra com máscara de 10 mm de diâmetro.

As pastilhas foram confeccionadas com diâmetro de 13 mm e preparadas em triplicatas. As análises foram realizadas para investigar elementos de F a U. A Figura 4.10 apresenta as etapas desta técnica.

Figura 4.10 - Ilustração da etapa do WDS: (a) partes da amostra após a secagem proveniente do fracionamento físico, (b) amostras maceradas para obter materiais com partículas inferiores a 45  $\mu\text{m}$ , (c) eppendorf contendo amostra para análises de EDS, WDS, FTIR e DRX, (d) amostras sendo preparadas em forma de pastilha para o WDS no molde pela prensa, (e) amostras em forma de pastilhas e (f) equipamento de análise.



Fonte: O autor.

#### 4.4 ANÁLISE MINERALÓGICA

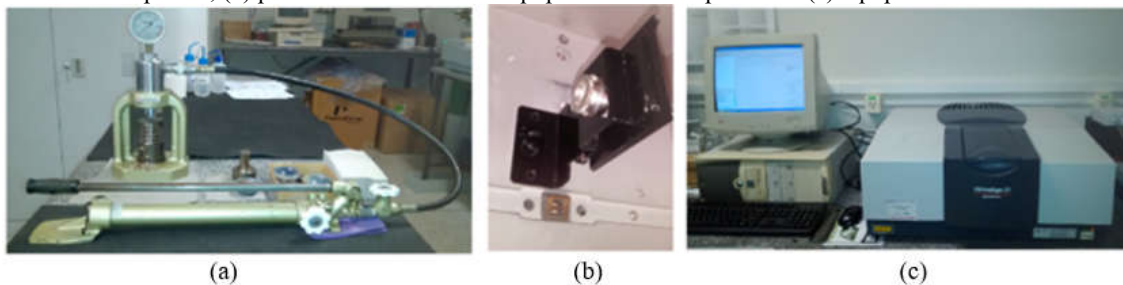
Os elementos detectados nas amostras, pela fluorescência de raios X, servem como indicadores de um extenso número de possíveis minerais, e a utilização das técnicas FTIR e DRX reduz este número, pois permite identificar os minerais mais prováveis presentes nas amostras e os predominantes.

##### 4.4.1 Infravermelho por transformada de Fourier

A medida foi realizada no C-Labmu/UEPG, as amostras foram preparadas em forma de pastilhas e analisada pelo *IRPrestige-21 DRS-800* (da marca *Shimadzu*). As pastilhas de FTIR foram preparadas com 2 mg da amostra com 100 mg de brometo de potássio KBr, prensadas no molde a 60 kN, durante 1 minuto. Para a realização destas análises, foram preparadas amostras em triplicatas.

As medidas foram realizadas no modo absorvância, na resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ , 128 varreduras e diferentes lentes (*beam splitter*) para diferentes intervalos, sendo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  e 600 a 240  $\text{cm}^{-1}$ . As etapas da análise estão ilustradas na Figura 4.11.

Figura 4.11 - Ilustração da etapa do FTIR: (a) amostras sendo preparadas em forma de pastilha pelo molde na prensa, (b) porta amostra dentro do equipamento com a pastilha e (c) equipamento de análise.



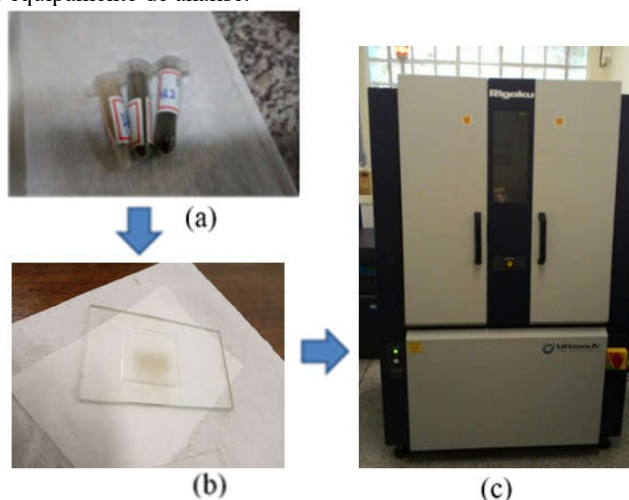
Fonte: O autor.

#### 4.4.2 Difração de raios X

A medida foi realizada no C-Labmu/UEPG pelo difratômetro *Ultima IV* (da marca *Rigaku*), pelo método do pó, de diferentes modos de acordo com as amostras. Para as amostras de TFSA e suas frações, foi realizada análise no modo passo a passo, com passo de  $2\theta$  de  $0,02^\circ$ , velocidade de 5 segundos/passos, na extensão  $2\theta$  de  $3^\circ$  a  $100^\circ$  e com as seguintes configurações de fenda: divergência horizontal de 10 mm, de divergência  $1^\circ$ , espalhamento  $1^\circ$  e recepção 0,15 mm, com radiação de  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. As medidas de DRX foram realizadas apenas em uma amostra e a Figura 4.12 apresenta a sequência das etapas.

O DRX ainda foi realizado para os materiais como carbonato de cálcio natural  $\text{CaCO}_3$  e os produtos utilizados no fracionamento físico, como dispersante NaOH e floculante  $\text{CaCl}_2$ , no modo varredura contínua na extensão  $2\theta$  de 3 a  $100^\circ$  com varredura de  $2^\circ/\text{minuto}$ .

Figura 4.12 - Ilustração da etapa do DRX: (a) eppendorf contendo amostra para análises, (b) porta amostra do DRX e (c) equipamento de análise.



Fonte: O autor.

#### 4.4.3 Método de Rietveld

A quantificação das fases pelo MR-DRX foi realizada apenas na fração argila. As quantificações das fases foram realizadas baseadas nos minerais identificadas pelo FTIR, DRX e pelos referenciais teóricos da Subseção 2.4.1. Para o refinamento foram utilizados os softwares GSAS (do inglês, *General Structure Analysis System*), desenvolvido por Larson e Drelee (2004) e a interface gráfica ExpGUI desenvolvido pelo Toby (2001), que se baseia no MR, método descrito na subseção 3.3.3. No refinamento, foram realizados os ajustes dos parâmetros estruturais e não estruturais, utilizando os dados da análise de DRX e as informações instrumentais apresentadas na subseção 4.4.2), e CIF dos minerais apresentados na subseção 2.4.3.

A Figura 4.13, ilustra as interfaces do GSAS+ExpGUI utilizada neste trabalho para algumas etapas do refinamento MR-DRX e que a seguir será comentada.

Os termos estruturais refinados pertencem ao fator de estrutura  $F_k$ , e segundo Prandel (2015), os parâmetros refináveis no GSAS+ExpGUI possuem as definições, conforme o Quadro 4.3 e a Figura 4.13 (b) ilustra uma etapa do refinamento com a interface do GSAS+ExpGUI onde os parâmetros do Quadro 4.3 foram indicados em vermelho.

Quadro 4.3 - Parâmetros refináveis do fator de estrutura.

Parâmetro	Correlação no modelo refinado
Refine cell	Descreve os parâmetros de rede
X	Descreve as posições atômicas
U	Descreve o termo de correção de deslocamento atômico
F	Descreve o fator de ocupação atômica

Fonte: Adaptado de Prandel (2015).

A função perfil  $\phi$  utilizado neste trabalho é a função Pseudo-Voigt, e os parâmetros refináveis cujas definições, conforme Oliveira (2017), são apresentadas no Quadro 4.4 e um exemplo de uma etapa do refinamento com a interface do GSAS+ExpGUI está ilustrado na Figura 4.13 (e), onde os parâmetros GU, GP, LX, *ptec*, *trns* e *shft* foram indicados pelas setas vermelhas.

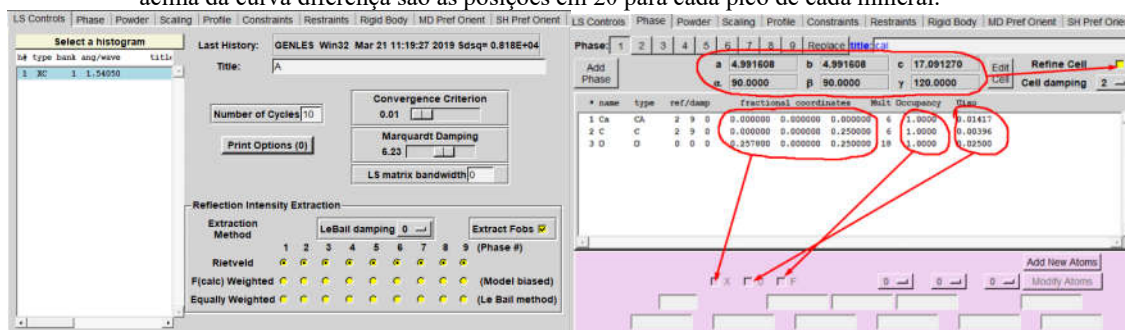
Quadro 4.4 - Parâmetros refináveis da função perfil no ExpGUI e as definições.

Parâmetro	Correlação no modelo refinado
GV e GW	Definem a largura da gaussiana relacionada ao alargamento instrumental
GU	Define a largura da gaussiana relacionada à microdeformação da rede
GP	Define a largura da gaussiana relacionada ao tamanho de cristalito
LX	Define a largura da lorentziana relacionada ao tamanho de cristalito
<i>ptec</i>	Avalia a anisotropia do tamanho de cristalito relacionada ao alargamento de Lorentz
SHKL	Define a microdeformação da rede relacionada ao alargamento de Lorentz. Seu número de termos depende da simetria de Laue
<i>trns</i>	Descreve a profundidade de penetração dos raios X em uma amostra
<i>shft</i>	Determina o deslocamento em $2\theta$ devido à posição da amostra no porta amostra
SFEC	Avalia a anisotropia quando há falhas de empilhamento da rede
ETA	É o termo de mistura entre as contribuições de Gauss e de Lorentz
S/L e H/L	São termos de assimetria relacionados à divergência axial

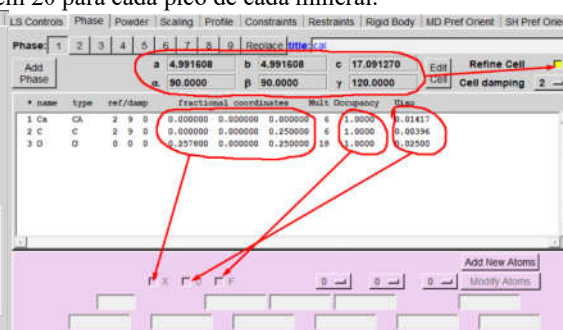
Fonte: Oliveira (2017).

A função da radiação de fundo  $y_{bi}$  utilizado neste trabalho é o termo cossenoidal da série de Fourier utilizável de até 36 termos que depende da necessidade do ajuste, apresentada na Figura 4.13 (c).

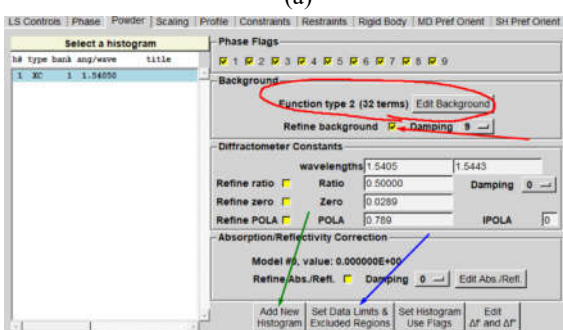
Figura 4.13 - Ilustração das interfaces do GSAS+ExpGUI contendo opções de (a) número de ciclos e “Marquardt Damping”, (b) “Refine Cell”, X, U e F, contendo as informações do elemento, posição atômica, fator de ocupação, fator de correção de deslocamento atômico, parâmetros de rede de cada fase, (c) radiação de fundo e número de termos utilizados, ajuste da extensão  $2\theta$ , (d) fator de escala, (e) função perfil e (f) orientação preferencial; (g) utilizado para realizar a substituição isomórfica (h) histograma gerado após os número de ciclos definidos, onde os pontos indicados com X representam a intensidade observada, a linha contínua em vermelho representa a intensidade calculada, a linha contínua em verde representa o ajuste da radiação de fundo e a linha contínua em azul na parte inferior da figura representa a diferença entre as intensidades calculadas e observadas, e as indicações feitas acima da curva diferença são as posições em  $2\theta$  para cada pico de cada mineral.



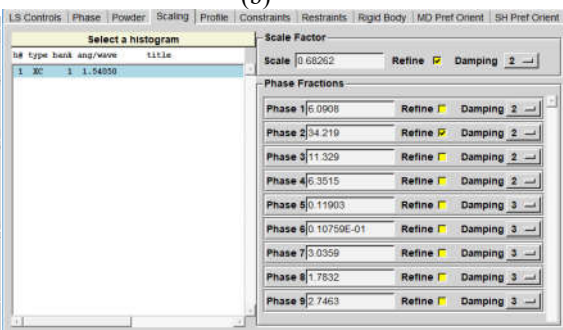
(a)



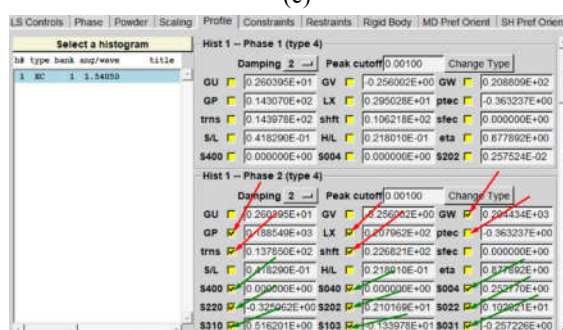
(b)



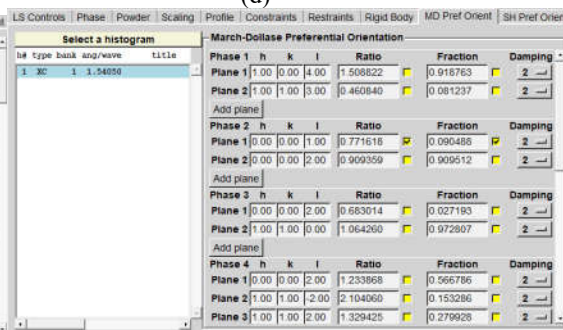
(c)



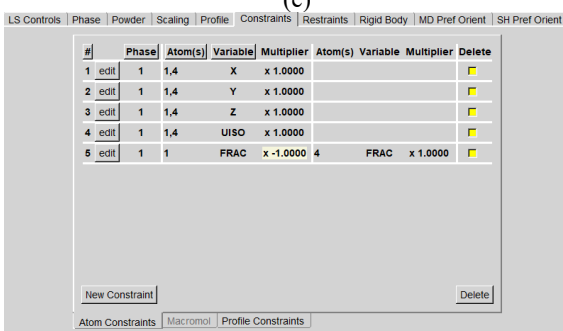
(d)



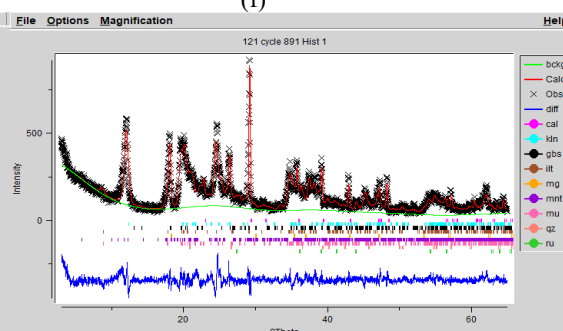
(e)



(f)



(g)



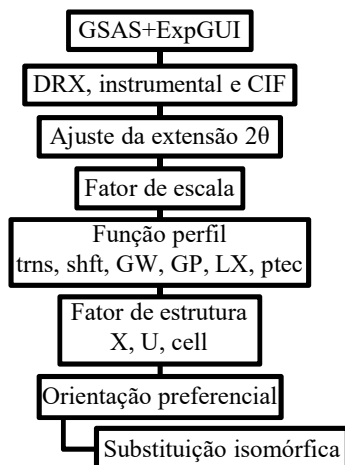
(h)

Fonte: O autor.



EMBRAPA (2017) sugere primeiramente a realização dos ajustes dos parâmetros de maior interferência como: radiação de fundo e fator de escala, seguido pelos parâmetros da função perfil e fator de estrutura. Desta forma, a etapa do refinamento foi baseada em Prandel (2015), Almeida (2015) e EMBRAPA (2017), resumido no organograma da Figura 4.13 e realizado conforme ilustrado na Figura 4.14.

Figura 4.14 - Esquema que resume as etapas do refinamento pelo MR-DRX.



Fonte: O autor.

As etapas do refinamento baseadas em Prandel (2015), Almeida (2015) e EMBRAPA (2017), são descritas a seguir.

- 1) Inserção das informações iniciais: DRX, instrumental e CIF, indicado em seta verde na Figura 4.13 (c);
- 2) Seleção da extensão  $2\theta$  para ser refinado de  $3^\circ$  a  $65^\circ$ , indicado em seta azul na Figura 4.13 (c);
- 3) Ajuste de todos os fatores de escala  $S_p$  individualmente, indicado na Figura 4.13 (d);
- 4) Ajuste dos parâmetros da função perfil  $\phi$ :  $GW$ ,  $GP$ ,  $LX$ ,  $ptec$ ,  $shft$  e  $trns$ , Figura 4.13 (d);
- 5) Refinamento da cela ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ): *refine cell*, Figura 4.13 (b);
- 6) Ajuste das posições atômicas  $X$ , exceto os átomos de H e O;
- 7) Ajuste do fator de deslocamento atômico  $U$ ;
- 8) Ajuste da radiação de fundo  $y_{bi}$ , durante o refinamento são realizados pequenos ajustes, indicado em seta vermelha na Figura 4.13 (c);

9) Ajuste da orientação preferencial  $P_k$  para os minerais que possuem estrutura planar, para este ajuste utiliza parâmetros da função perfil SXXX, SYYY, SZZZ e a opção do “EXPEDT” denominado ylopp para cada fase e plano desejado, indicado em seta verde na Figura 4.13 (e) e Figura 4.13 (f);

10) Ajuste do fator de ocupação F pela substituição isomórfica, configurado na interface da Figura 4.13 (g).

Utilizando o valor para *Marquardt Damping* de 5 a 8, Figura 4.13 (a), entre os ciclos, e acompanhando a interface dos ajustes do refinamento, Figura 4.13 (h), foi possível realizar o acompanhamento dos índices de qualidades R descrito na Subseção 3.3.3 para cada ciclo.

## 4.5 TÉCNICAS DE MICROSCOPIA

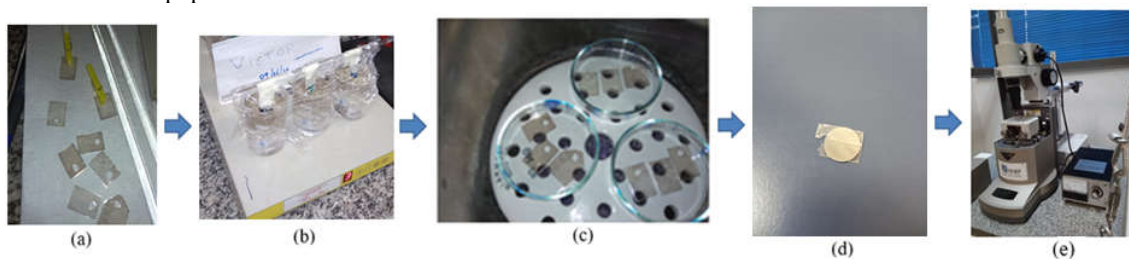
As técnicas de microscopias permitem observar as possíveis formas já conhecidas dos minerais e como se distribuem nas amostras, em relação a tamanho e agregação.

### 4.5.1 Microscopia de força atômica

A preparação das amostras foi realizada no laboratório do FASCA/UEPG e somente para a fração argila. Para cada amostra, foi preparada uma suspensão utilizando 10 mg de amostra em 100 mL de água deionizada (*Milli-Q*), agitada no ultrassom por 10 minutos na potência de 10 W. Em seguida, colocada em agitação por 24 horas usando agitador magnético e onde foi inserida uma placa isolante de mica próxima à superfície da suspensão. A placa foi recortada obtendo a dimensão de 1 cm x 1 cm e foi clivada com fita adesiva. Posteriormente, a placa de mica foi retirada da suspensão, mergulhando em água deionizada limpa, removendo o excesso da amostra, e, por fim, colocada para secar em dessecador por, pelo menos, 3 dias.

A análise de AFM foi realizada no C-Labmu/UEPG no microscópio SPM-9600 (da marca *Shimadzu*). A placa de mica contendo a amostra foi acoplada ao próprio porta amostra do equipamento, sendo a análise realizada no modo dinâmico com a ponteira de constante de força entre 21 a 78 N/m e frequência de ressonância 260 a 410 kHz. A área de varredura foi de 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$ , ocorrendo ampliação na região de interesse para área de 2,5  $\mu\text{m}$  x 2,5  $\mu\text{m}$ , depois 1,25  $\mu\text{m}$  x 1,25  $\mu\text{m}$  e por fim 0,63  $\mu\text{m}$  x 0,63  $\mu\text{m}$ , para obter análises de diferentes ampliações de micrografia. As imagens foram tratadas no *Gwyddion 2.51* no modo topografia e fase. A Figura 4.15 ilustra as etapas desta análise.

Figura 4.15 - Ilustração da etapa da análise pelo AFM: (a) mica isolante recortada e clivada, (b) mica isolante fixada e mergulhada na suspensão, próximo à superfície e agitado pelo agitador magnético, (c) secagem da placa de mica isolante dessecador, após ter o excesso removido pelo mergulho em água deionizada limpa, (d) fixação placa de mica isolante no porta amostra do AFM após a secagem e (e) equipamento de análise.



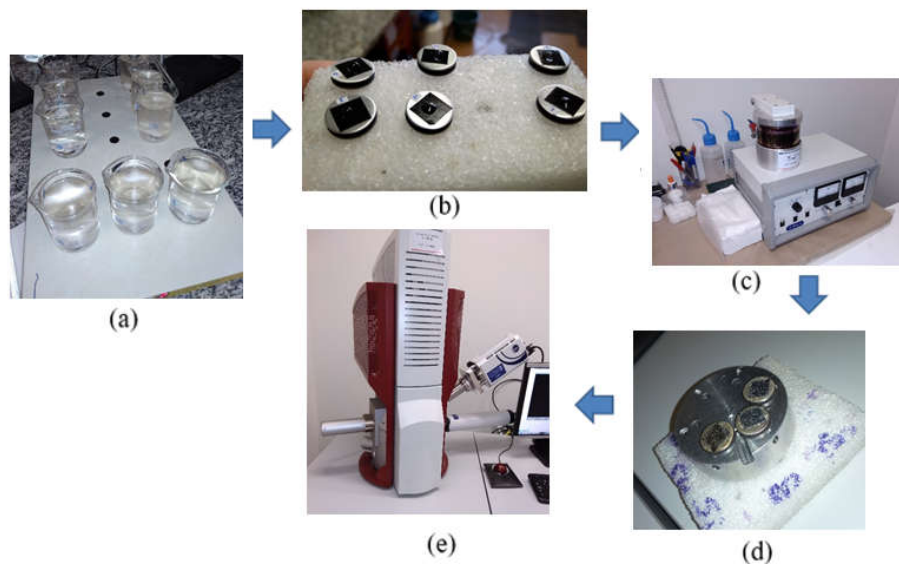
Fonte: O autor.

#### 4.5.2 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

A preparação das amostras foi realizada no laboratório do FASCA/UEPG e somente para a fração argila. Esta preparação consiste em uma suspensão com 20 mg de amostra e 100 mL de água destilada, colocada em ultrassom por 10 minutos e no agitador magnético durante 24 horas. Após a agitação, foi coletada e pipetada uma pequena quantidade da suspensão sobre a fita de carbono de dupla face e colada no porta amostra do equipamento, conforme a Figura 4.16 (b). Posteriormente foi armazenado no dessecador por 24 h para secagem. Após a secagem, foi levada ao metalizador/pulverizador modelo SC7620 (da marca *Quorum*) para ser revestida em ouro, o revestimento foi realizado duas vezes durante 180 segundos, com total de 6 minutos, a metalização ocorreu à vácuo sob pressão de 2 mbar e analisado no MEV-FEG modelo MIRA3 (da marca *Tescan*) do C-Labmu/UEPG.

A análise de MEV-FEG foi realizada em duplicata para cada fração argila, promovendo ampliação de 50.000 vezes em uma região observada de 4,15  $\mu\text{m}$  x 4,15 e análise elementar via mapeamento por EDS; na ampliação de 100.000 vezes, a região observada passou a ser de 2,08  $\mu\text{m}$  x 2,08  $\mu\text{m}$ , além da imagem e mapeamento da região por EDS, foram realizadas análises pontuais via EDS em pelo menos 5 pontos de cada amostra. Nesta técnica, ainda foram realizadas análises de amostras naturais de caulinita, magnetita e rutilio, em ampliação de 50.000 e 100.000 vezes. A Figura 4.16 ilustra as etapas deste procedimento.

Figura 4.16 – Ilustração da etapa de análise pelo MEV-FEG: (a) suspensão agitada no ultrassom e agitador magnético, (b) suspensão pipetada sobre a fita de carbono colada no porta amostra, (c) etapa de revestimento via metalização, (d) amostra metalizada e (e) equipamento de análise.



Fonte: O autor.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados conforme o que foi descrito em materiais e métodos, Capítulo 4, com as respectivas discussões. A Tabela 5.1, a seguir, apresenta de forma resumida os números de repetições realizadas em cada análise e nas respectivas amostras.

Tabela 5.1 - Resumo dos números de amostras analisadas por cada técnica

Técnica utilizada	Quantidade	Amostra	Nota
Picnometria a gás	4	TFSA	
Análise textural	4	TFSA	
Fracionamento físico	4	TFSA	Exceto C3, realizado em 18 ensaios
DLS	3	Argila	Suspensão com 10 e 50 mg
EDS	3	TFSA e frações	
WDS	3	TFSA e frações	
FTIR	3	TFSA e frações	
DRX	1	TFSA e frações CaCl <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub> e NaOH	Modo passo a passo Modo varredura contínua
MR	1	Argila	
AFM	2	Argila	
MEV-FEG	2	Argila Amostras naturais	Caulinita, magnetita e rutilio

Fonte: O autor.

### 5.1 ANÁLISE FÍSICA

Os resultados das análises físicas consistem da determinação da densidade de partículas e granulometria obtidas da TFSA de cada horizonte, além do tamanho de partículas da fração argila obtida no fracionamento físico, analisada pela técnica DLS.

#### 5.1.1 Densidade de partículas

A Tabela 5.2 apresenta os resultados da densidade de partículas pelo método do picnômetro a gás He, dos horizontes A, C1, C2 e C3, indicada pela média das amostragens I, II, III e IV, e o desvio padrão amostral da média  $\rho_p$ .

Tabela 5.2 - Densidade de partículas de cada amostragem com seus respectivos desvios e a densidade  $\rho_p$  dos horizontes obtido pela média das amostragens.

Horizonte	I (g/cm <sup>3</sup> )	II (g/cm <sup>3</sup> )	III (g/cm <sup>3</sup> )	IV (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_p$ (g/cm <sup>3</sup> )
A	2,617(4)	2,619(9)	2,609(4)	2,615(7)	2,615(4)
C1	2,538(5)	2,558(4)	2,560(4)	2,559(9)	2,55(1)
C2	2,490(5)	2,494(7)	2,93(4)	2,484(4)	2,490(4)
C3*	2,652(2)	2,646(3)	2,636(3)	2,631(4)	2,64(1)

Fonte: O autor.

Nota: Resultado do horizonte C3 obtido por Yanaguisawa (2018).

O valor médio da densidade de partículas determinada para o horizonte A foi de 2,615 g/cm<sup>3</sup>. Este valor ficou entre os valores 2,59 e 2,72 g/cm<sup>3</sup>, encontrados na literatura sobre densidades de partículas de amostras de outros horizontes A situados no topo do perfil de outros Neossolos Flúvicos (CORREA et al., 2003; PORTUGAL, 2009). Este valor de densidade é bastante próximo ao do Neossolo Quartzarênico, da mesma topossequência (Quadro 2.6), encontrado por Custódio Filho (2011). Isto evidencia a possível compatibilidade entre os dois solos, mostrando o caráter flúvico, ou seja, que houve transporte de sedimentos de regiões a montante do perfil, possibilitando sua formação por sedimentação.

No horizonte C3 foi determinado valor médio de densidade de partícula de 2,64 g/cm<sup>3</sup>, bastante próximo do valor encontrado na literatura para a densidade do quartzo, cujo valor é de 2,65 g/cm<sup>3</sup> (LICCARDO; CHODUR, 2017), e segundo Yanaguisawa (2018) como o solo possui coloração branca, conforme apresentada na Figura 4.3, a cor indica ausência ou baixa concentração de minerais e matéria orgânica que são responsáveis em dar as cores aos solos, e que a cor branca, indica a predominância dos minerais quartzo, caulinita e calcita.

A relação dos valores da densidade de partículas, é que o valor diminui conforme a profundidade do horizonte, exceto no horizonte C3, que passa a ter valor maior do que o primeiro horizonte. Esta tendência também aparece nos trabalhos de Correa et al. (2003) e Portugal et al. (2009). Além disso, o fato das densidades de partículas do C1 e C2 serem menores podem estar relacionados à presença de matéria orgânicas indicada pela coloração escura (PRADO, 2013; SANTANA et al., 2013; RIBON et al., 2015).

### 5.1.2 Análise granulométrica

A Tabela 5.3 apresenta o tempo de sedimentação calculado pela Lei de Stokes, Equação 3.2, utilizando as informações do Quadro 4.2, e os valores médios de densidade de partículas  $\rho_p$ , determinados neste trabalho e apresentados no Tabela 5.2, considerando também que a temperatura do fluido utilizada variou entre 16 e 22 °C.

Tabela 5.3 - Tempo de sedimentação para cada horizonte, expresso em função da densidade de partículas de cada horizonte e a viscosidade da água que varia com a temperatura.

Amostra	Temperatura (°C)	Viscosidade em g/(cm s)	Densidade de partícula (g/cm <sup>3</sup> )	Tempo (minutos)
A	22	0,00958	2,615	73
C1	22	0,00958	2,55	76
C2	20	0,01005	2,49	83
C3*	16	0,01111	2,64	83

Fonte: O autor.

Nota: Resultado do horizonte C3 obtido em Yanaguisawa (2018).

A Tabela 5.4 apresenta a massa de cada amostragem e a massa média das medidas realizadas em cada amostra I, II, III e IV, a determinação da massa do dispersante NaOH, que foi realizada apenas em triplicata, pelas amostras I, II e III. Foi utilizada balança de quatro dígitos após a vírgula para aferir as respectivas massas, sendo o erro de  $\pm 0,0001$  g para cada amostra, exceto na  $m_{\text{média}}$ , utilizada para determinar os teores.

Tabela 5.4 - Valor das massas de areia  $m_{\text{Areia}}$  e argila  $m_{\text{Arg}}$  aferidas após a secagem. Na massa da fração argila está subtraída o valor médio da massa do dispersante  $m_{\text{disp}}$ .

Horizonte	Amostra	I	II	III	IV	$m_{\text{média}}$
A	$m_{\text{Areia}}$ (g)	16,8505	16,8571	16,8054	16,9803	16,87(7)
	$m_{\text{Arg}}$ (g)	0,1243	0,1317	0,1322	0,1273	0,129(4)
C1	$m_{\text{Areia}}$ (g)	14,134	13,6476	14,2684	13,8683	14(3)
	$m_{\text{Arg}}$ (g)	0,2176	0,2246	0,2172	0,2791	0,23(3)
C2	$m_{\text{Areia}}$ (g)	11,5511	11,2402	11,7603	10,5911	11,3(5)
	$m_{\text{Arg}}$ (g)	0,2819	0,2815	0,3022	0,3227	0,3(2)
C3*	$m_{\text{Areia}}$ (g)	17,7494	17,7475	17,5557	17,1021	17,5(3)
	$m_{\text{Arg}}$ (g)	0,0062	0,0056	0,0049	0,0058	0,006(1)
Dispersante*	$m_{\text{disp}}$ (g)	0,0407	0,0417	0,0414		0,0413(5)

Fonte: O autor.

Nota: Resultado do horizonte C3 e do dispersante NaOH obtido em Yanaguisawa (2018).

A Tabela 5.5 apresenta os teores da fração areia, silte e argila determinados pelos cálculos utilizando as Equações 3.3, 3.4 e 3.5 e os dados da Tabela 5.4. Para determinar a classe textural dos horizontes, foi utilizado o triângulo textural da Figura 2.3. A Figura 5.1 apresenta a classificação da textura dos horizontes A, C1, C2 e C3, conforme indicados no triângulo e identificado como, respectivamente, textura areia franca, franco arenosa, franco arenosa e areia, de acordo com a classificação da SBCS (FERREIRA, 2010).

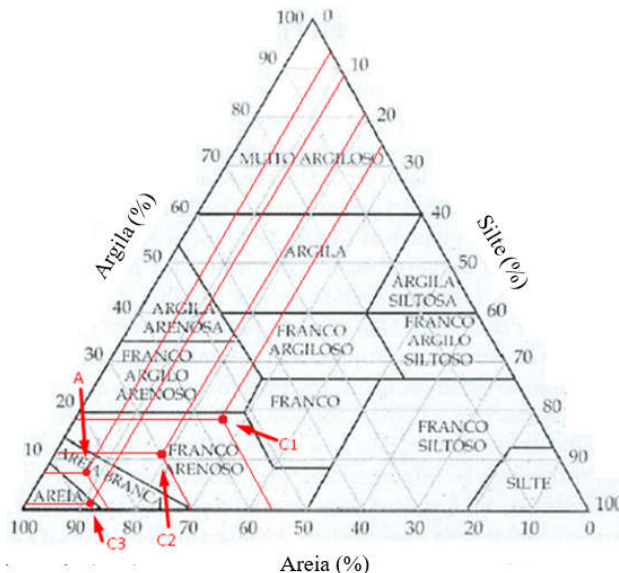
Tabela 5.5 - Teores das frações com respectivos desvios padrão indicados entre parênteses e respectiva classificação da textura.

Horizonte	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	Textura
A	84,4(4)	6,9(4)	8,8(4)	Areia Franca
C1	70(1)	11(3)	19(3)	Franco Arenosa
C2	56(3)	18(2)	26(2)	Franco Arenosa
C3*	88(1)	12(1)	0,56(4)	Areia

Fonte: O autor.

Nota: Resultado do horizonte C3 obtido em Yanaguisawa (2018).

Figura 5.1 - Indicação da classe textural de cada horizonte conforme os teores obtidos na análise granulométrica.



Fonte: Adaptado de Ferreira (2010).

Foi verificado maior teor da fração areia, 88%, no horizonte C3, seguido dos horizontes A, C1 e C2. Estes teores seguiram a mesma ordem decrescente da densidade de partículas, ou seja, C3, A, C1 e C2. Uma possível explicação dos teores encontrados está no fato das partículas mais finas tenderem a ser transportadas para as camadas mais profundas (FERREIRA, 2010), aumentando os teores de silte e argila dos respectivos horizontes, e, desta forma, o horizonte C2 possui o maior teor de argila. O horizonte C3, classificado como de textura arenosa apresenta densidade de partículas bastante próxima do quartzo, (YANAGUISAWA, 2018), implicando em um teor extremamente baixo da fração argila, de 0,56%.

Além disso, o teor de areia do horizonte A, de 84,4 %, é maior que o do horizonte A do Neossolo Quartzarênico, de 78 %, da mesma topossequência e acima dele, apresentado no trabalho de Custódio Filho (2011), reforçando seu caráter Flúvico. Em relação a classe textural, os Neossolos Flúvicos citados na literatura tendem a ser classificados como franco arenosos (CORREA et al., 2003; PORTUGAL, 2009) e corroboram os resultados do atual trabalho.

Entre os horizontes A, C1 e C2, foi verificado que a menor proporção é de 6,9 % de silte, equivalente a 1,26 g de silte nos 20 g de TFSA. Então, foi estabelecido o preparo de 4 tubos dos horizontes A, C1 e C2 para a realização do fracionamento físico e ser possível a obtenção de pelo menos 5 g de cada fração. Somente para o horizonte C3 foi estabelecido 18 tubos, isto é, devido à baixa concentração da fração da argila cujo teor é de 0,56 %, com uma estimativa de se obter apenas 2 g desta fração. A Tabela 5.6 apresenta todos os valores esperados das massas fracionadas.



Tabela 5.6 - Valores das massas esperadas na obtenção pelo fracionamento físico: 4 tubos para os horizontes A, C1 e C2; e 18 tubos para o horizonte C3.

Horizonte	Areia (g)	Silte (g)	Argila (g)
A	67,52	5,04	7,52
C1	56	8,8	15,2
C2	44,8	16	20,8
C3	316,8	43,2	2,016

Fonte: O autor.

### 5.1.3 Espalhamento dinâmico de luz

A Tabela 5.7 apresenta os resultados do tamanho de partículas identificados pelo DLS nas frações argila, respectivamente para 10 mg e 50 mg na suspensão. A tabela foi organizada em intervalos de 0,5  $\mu\text{m}$  pelas informações obtidas nos gráficos de distribuição de tamanho (nm) pela quantidade de partículas (%).

Tabela 5.7 - Resultado da análise de tamanho de partículas pelo DLS da amostra contendo 10 mg e 50 mg de argila com respectivos desvios indicados entre parênteses.

10 mg					50 mg				
D ( $\mu\text{m}$ )	A (%)	C1 (%)	C2 (%)	C3 (%)	D ( $\mu\text{m}$ )	A (%)	C1 (%)	C2 (%)	C3 (%)
< 0,5	39(3)	36(2)	59(4)	24(4)	< 0,5	44(30)	35(8)	59(10)	0
0,5 a 1	24(3)	31(6)	29(4)	34(4)	0,5 a 1	55(30)	61(10)	41(10)	71(10)
1 a 1,5	15(3)	15(3)	5(3)	22(4)	1 a 1,5	1,1(9)	4(6)	-	28(9)
1,5 a 2	8,4(8)	6(1)	-	5(1)	1,5 a 2	0	-	0	0
> 2	15(4)	12(6)	6(1)	16(1)	> 2	0	0	0	0

Fonte: Yanagisawa et al. (2018).

A Tabela 5.8 foi organizada por meio do relatório geral, com valores dos diâmetros médios das partículas e o índice PDI.

Tabela 5.8 - Resultado da análise de tamanho e do índice de polidispersividade obtido pelo DLS da amostra contendo 10 mg e 50 mg das frações argila com respectivos desvios indicados entre parênteses.

Horizonte	10 mg		50 mg	
	Média (nm)	PDI	Média (nm)	PDI
A	494(14)	0,47(2)	496(118)	0,12(8)
C1	532(14)	0,54(7)	509(51)	0,1(1)
C2	347(11)	0,42(5)	433(43)	0,09(6)
C3	808(65)	0,72(2)	880(53)	0,16(9)

Fonte: Adaptado de Yanagisawa et al. (2018).

Na suspensão de 10 mg de amostra, foram encontradas partículas com diâmetros superiores a 2  $\mu\text{m}$ , que superam o tamanho de partículas das frações argila, sendo a porcentagem das partículas é de no máximo 16%, conforme apresentado para o horizonte C3. Para a suspensão de 50 mg de amostra, houve predominância dos tamanhos em até 1,5  $\mu\text{m}$ . Assim foi

verificado que a suspensão contendo menor quantidade de amostra, permite analisar uma maior variabilidade de tamanhos de partículas.

No relatório geral, o PDI das amostras de menor concentração indicaram ser altamente polidisperso; e na de maior concentração como altamente monodisperso ou moderadamente polidisperso, pela classificação de Bhattacharjee (2016), conforme o Quadro 3.1; explicando a diferença de variabilidade dos tamanhos de partículas encontradas na Tabela 5.8.

O tamanho médio das partículas indicaram ser de até 900 nm, de uma forma geral, é possível afirmar que o fracionamento físico foi satisfatório nas duas concentrações, uma vez que a maior parte das partículas indicaram tamanhos inferiores a 2  $\mu\text{m}$ , que é o diâmetro máximo do intervalo da fração argila. E, ainda, pelo relatório geral, indicaram tamanhos inferiores a 1  $\mu\text{m}$ , similar a Schardosin (2018), com as mesmas tendências em relação ao tamanho, sendo a diferença de valor no máximo no C3 de 19,86%, e mínimo de 0,4% para o A.

## 5.2 ANÁLISE ELEMENTAR

Nesta seção, são apresentados os resultados das análises química elementares pela técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X, pelos métodos EDS e WDS.

### 5.2.1 Fluorescência de raios X por dispersão de energia

A Tabela 5.9 apresenta a composição química, determinada pelo EDS, das frações areia, silte e argila da TFSA dos horizontes A, C1, C2, e C3. Durante o processo do fracionamento físico foi utilizado floculante,  $\text{CaCl}_2$ , no processo de obtenção da fração argila. Portanto, há uma segunda coluna de composição química para a fração argila a fim de desprezar os elementos Ca e Cl. Os valores de massa apenas dos elementos de maior concentração são dados em porcentagem.

Tabela 5.9 - Análise elementar dos horizontes A, C1, C2 e C3 por EDS com resultados de massa dados em porcentagem, e com respectivos desvios indicado entre parênteses.

(continua)						
Horizonte	Elemento	TFSA (%)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	Argila* (%)
A	Si	67,4(7)	89,45(8)	90,0(6)	30,7(1)	35,6(1)
	Al	23,6(4)	4,7(2)	4,25(6)	43,2(7)	50,0(5)
	Fe	2,50(6)	0,76(2)	0,415(2)	6,47(7)	7,5(1)
	K	2,42(8)	1,7(1)	1,49(7)	2,78(6)	3,21(8)
	Ti	1,9(4)	0,77(3)	0,87(6)	1,3(2)	1,5(2)
	S	1,6(2)	2,1(2)	2,6(4)	1,4(2)	1,6(3)
	Ca	-	-	-	13,6(6)	-

Tabela 5.9 - Análise elementar dos horizontes A, C1, C2 e C3 por EDS com resultados de massa dados em porcentagem, e com respectivos desvios indicado entre parênteses.

Horizonte	Elemento	TFSA (%)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	(conclusão)
						Argila* (%)
C1	Si	55,6(5)	88,1(7)	74,0(2)	36,6(2)	40,2(2)
	Al	32,9(2)	5,7(1)	13,7(3)	42,3(3)	46,4(2)
	K	4,19(2)	3,1(1)	3,67(8)	4,24(4)	4,65(5)
	Ti	2,75(6)	0,7(2)	6,02(7)	1,12(3)	1,23(3)
	Fe	2,71(3)	0,387(9)	0,92(3)	4,46(3)	4,90(3)
	S	1,7(4)	1,5(8)	1,6(3)	1,7(2)	1,8(2)
	Ca	-	-	-	8,87(6)	-
C2	Si	51,8(5)	91,1(5)	73,1(3)	31,46(9)	37,8(1)
	Al	37,3(2)	5,0(2)	14,0(1)	41,5(3)	49,8(1)
	K	3,27(1)	0,53(1)	3,05(5)	3,20(2)	3,84(2)
	Ti	3,17(5)	0,27(3)	6,9(2)	1,5(1)	1,8(2)
	Fe	2,80(4)	0,32(1)	1,02(3)	3,97(2)	4,77(4)
	S	1,61(6)	2,4(5)	1,70(7)	1,1(2)	1,3(2)
	Cl	-	-	-	7,2(2)	-
Ca	-	-	-	9,5(1)	-	
C3	Si	91(1)	94(6)	74,9(8)	9,45(5)	35,2(7)
	Al	5(1)	2,9(2)	20,3(4)	14,1(4)	52,4(9)
	S	2,5(6)	2,5(3)	2,0(5)	0,57(9)	2,1(3)
	Ti	-	0,20(9)	2,397(9)	0,80(7)	3,0(3)
	K	0,18(6)	0,06(5)	-	0,756(3)	2,81(3)
	Fe	0,1(1)	-	0,338(5)	0,87(1)	3,2(1)
	Ca	0,08(4)	-	-	73,1(4)	-

Fonte: O autor.

Nota: Desconsiderados elementos Ca e Cl; horizonte; e o C3 foi analisado conforme Yanaguisawa (2018).

Os principais elementos identificados no EDS foram Si, Al, Fe, Ti, K e S, indicando compatibilidade entre os horizontes, pois foram apresentados em todos como de maiores composição. Nas amostras de areia e silte da TFSA dos horizontes A, C1 e C2, não foram identificados Ca, mostrando indício de ausência ou baixa concentração nestes horizontes. Isto está em concordância com os minerais identificados (ALKIMIM et al., 2013; MAGALHÃES; GOMES, 2013; CORRÊA et al., 2003; LIMA et al., 2006; PORTUGAL, 2009; CASTRO; VENDRAME; PINESE, 2014), que apresentam predomínio de Si e Al na composição, como caulinita, illita, gibbsita e muscovita (MINERALOGY, 2019).

Somente no horizonte C3 foi verificado Ca em todas as frações, porém não são apresentadas na Tabela 5.9, pois o desvio padrão amostral entre as 3 amostras foi igual ou superior ao valor médio. No entanto, pelas análises individuais, o Ca foi identificado em todas as frações, confirmando sua presença, respeitando o valor do desvio padrão. Como os horizontes apresentam compatibilidades, supõe-se a baixa concentração do elemento Ca em outros horizontes. A análise da classe textural do horizonte C3, indicou teor extremamente baixo de argila. Quando comparados, por exemplo, Si e Al da fração silte e da fração argila, nota-se uma diminuição brusca do Si de 74,9% presente na fração silte para 9,45% na fração argila, enquanto o Al se mantém na mesma faixa, de 20,3% para 14,1% nas frações silte e argila,

respectivamente. O Ca sofre aumento brusco na concentração, ou seja, de ausente na fração silte, para 73,1% na fração argila. Esse valor supõe-se ser superestimado devido ao uso do floculante, porém, esperando ainda, uma quantidade significativa de Ca, pois na fração argila foi mostrado o mineral calcita, explicado, principalmente, pela análise de DRX.

Outros elementos foram identificados na mesma faixa de concentração do Ca, como Zr, Cu, Br, Rb, Sr, Y, Ta nas amostras de TFSA, mas não apresentados na Tabela 5.9. O elemento Cl não foi identificado em nenhuma outra amostra, o provável motivo pode estar relacionado ao equipamento e ao porta amostra, cuja análise sem conter amostra, na mesma condição de análise, resulta na determinação de um alto teor de Cl. Desta forma, pode se dizer que a técnica tende a não identificar Cl, conforme o preparo da amostra.

Nas frações argila de todos os horizontes ocorre a alternância do elemento de maior concentração do Si para o Al, onde o teor de Al passa a ser maior na fração argila, o que indica um aumento de minerais secundários não silicatados conforme a Figura 2.4.

Ainda é possível constatar que o elemento Ti tende a concentrar-se na fração silte, exceto no horizonte A; o elemento Fe tende a concentrar-se na fração argila; e que o valor do teor do elemento Si na TFSA e na fração areia, possui a mesma ordem, em termos de teor e sua relação com os valores da densidade de partículas, ou seja, do C3, A, C1 e C2.

### 5.2.2 Fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda

A Tabela 5.10 apresenta os resultados do WDS dos horizontes A, C1, C2 e C3 da TFSA e suas frações. Da mesma forma que no EDS, apresenta-se uma coluna desconsiderando Ca e Cl, pelos motivos explicados anteriormente.

Tabela 5.10 - Análise elementar dos horizontes A, C1, C2 e C3 por WDS com resultados de massa dados em porcentagem, e com respectivos desvios indicado entre parênteses.

(continua)						
Horizonte	Elemento	TFSA (%)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	Argila* (%)
A	Si	70,8(4)	94,1(3)	80,4(7)	31,7(4)	40,6(6)
	Al	17,03(6)	1,94(7)	5,8(2)	31,3(3)	40,07(3)
	Fe	4,0(2)	0,83(6)	2,1(1)	9,06(7)	11,6(1)
	K	3,7(2)	1,9(2)	3,19(3)	3,32(6)	4,25(9)
	Ti	3,6(2)	1,0(1)	7,3(7)	1,7(2)	2,12(3)
	Ca	-	-	-	19,4(1)	-
	Cl	-	-	0,473(9)	2,5(2)	-
C1	Si	61,4(3)	92,3(2)	80,0(8)	39,5(2)	45,7(2)
	Al	24,2(4)	2,59(8)	6,57(9)	32,5(2)	37,6(3)
	K	5,4(2)	3,6(2)	4,7(4)	5,30(4)	6,13(4)
	Ti	4,2(5)	0,87(6)	6,9(6)	1,71(2)	2,0(3)
	Fe	3,7(1)	0,40(6)	1,22(8)	6,1(2)	7,1(2)
	Mg	0,49(2)	-	0,191(7)	0,60(3)	0,70(3)

Tabela 5..10 - Análise elementar dos horizontes A, C1, C2 e C3 por WDS com resultados de massa dados em porcentagem, e com respectivos desvios indicado entre parênteses.

Horizonte	Elemento	TFSA (%)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	(conclusão)
						Argila* (%)
C1	Ca	-	-	-	11,6(1)	
	Cl	-	-	-	1,93(3)	
C2	Si	56,7(3)	91,3(2)	79,1(6)	34,4(3)	43,6(2)
	Al	29(3)	5,1(1)	7,3(1)	32,2(2)	40,8(2)
	K	4,55(6)	1,4(1)	3,51(8)	3,88(2)	4,9(2)
	Ti	4,5(2)	0,9(2)	8,0(4)	1,88(7)	2,39(8)
	Fe	4,07(3)	0,68(3)	1,30(5)	5,28(8)	6,7(1)
	Mg	0,42(4)	0,09(1)	0,19(5)	0,45(3)	0,57(4)
	Ca	-	-	-	12,2(3)	-
	Cl	-	-	-	8,9(2)	-
C3	Si	95(3)	99,17(6)	86,53(6)	8,2(2)	42(2)
	Al	4(2)	0,65(6)	9,4(2)	8,6(2)	43(1)
	Ti	-	-	2,78(8)	-	-
	K	0,4(2)	-	0,64(8)	-	-
	Fe	0,27(3)	0,11(2)	0,41(6)	1,14(6)	5,8(2)
	Cl	-	-	-	0,67(2)	-
	Mg	-	-	0,08(3)	0,183(4)	0,93(5)
	Ca	-	-	-	79,6(7)	-

Fonte: O autor.

Nota: Porcentagem dos elementos na amostra desconsiderando Ca e Cl.

Os principais elementos identificados no WDS foram Si, Al, K, Ti, Fe, Mg. O elemento Ca não foi identificado na TFSA, porém foi identificado nas frações areia e silte, o que aumenta a hipótese da baixa concentração que não permitiu a sua detecção, acontecendo o mesmo com elemento Cl.

Na análise dos elementos mais predominantes, houve a troca da detecção do elemento Mg para o S, e o teor de S detectado passou a ser bastante baixo; o elemento Ti passou a ser mais concentrado na fração silte em todos horizontes; e da mesma forma, elemento Fe na fração argila são maiores.

Em ambas técnicas, EDS e WDS, os elementos mais notáveis detectados foram Si, Al, Ti, K, Fe, S e Ca, apresentando compatibilidades entre os horizontes. Quando comparadas as técnicas entre si, foi verificado que a técnica EDS tende detectar maior concentração de Al em relação à técnica WDS. No entanto, tanto o EDS quando o WDS, mostram teores de elementos predominantes que indicam uma tendência da predominância de minerais que são relatados na literatura para Neossolos Flúvicos (ALKIMIM et al., 2013; MAGALHÃES; GOMES, 2013; CORRÊA et al., 2003; LIMA et al., 2006; PORTUGAL, 2009; CASTRO; VENDRAME; PINESE, 2014).

### 5.3 ANÁLISE MINERALÓGICA

Por meio da análise química elementar, a qual indicou presença dos elementos Si, Al, Ti, K, S, Fe e Ca, e do levantamento dos minerais identificados em Neossolos Flúvicos relatados na literatura, Subseção 2.4.1, são propostos possíveis minerais usando a relação entre composição química elementar e composição mineral, subseção 2.4.3, descrita a seguir.

Os elementos Si e Al indicam a possível presença de minerais como caulinita (Kln) e illita (Ilt), uma vez que há trabalhos na literatura, como os de Alkimim et al. (2013), Magalhães e Gomes (2013), Corrêa et al. (2003), Lima et al. (2006); Portugal (2009), Castro, Vendrame e Pinese (2014), que estudaram Neossolos Flúvicos e relataram estes e outros minerais como quartzo (Qz) por Magalhães e Gomes (2013), Lima et al. (2006); Portugal (2009), gibbsita (Gbs) por Alkimim et al. (2013) e Castro, Vendrame e Pinese (2014), montmorilonita (Mnt) por Magalhães e Gomes (2013) e muscovita (Ms) por Magalhães e Gomes (2013) e Portugal (2009), que mostraram que a ocorrência desses minerais é comum na maioria dos Neossolos Flúvicos relatados na literatura. O elemento Ti possivelmente indica presença de rutilio (Rt) conforme relatado por Magalhães e Gomes (2013); o elemento Fe indica possibilidade de magnetita (Mag) segundo relatado no trabalho de Castro, Vendrame e Pinese (2014) e o Ca, devido à origem do solo, indica a possibilidade do mineral calcita (Cal). Desta forma, foi realizada a identificação destes minerais nas análises das de FTIR e DRX, para posteriormente realizar a quantificação destes minerais pelo MR utilizando os softwares GSAS+ExpGUI, para verificar e quantificar a presença dos minerais.

#### 5.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

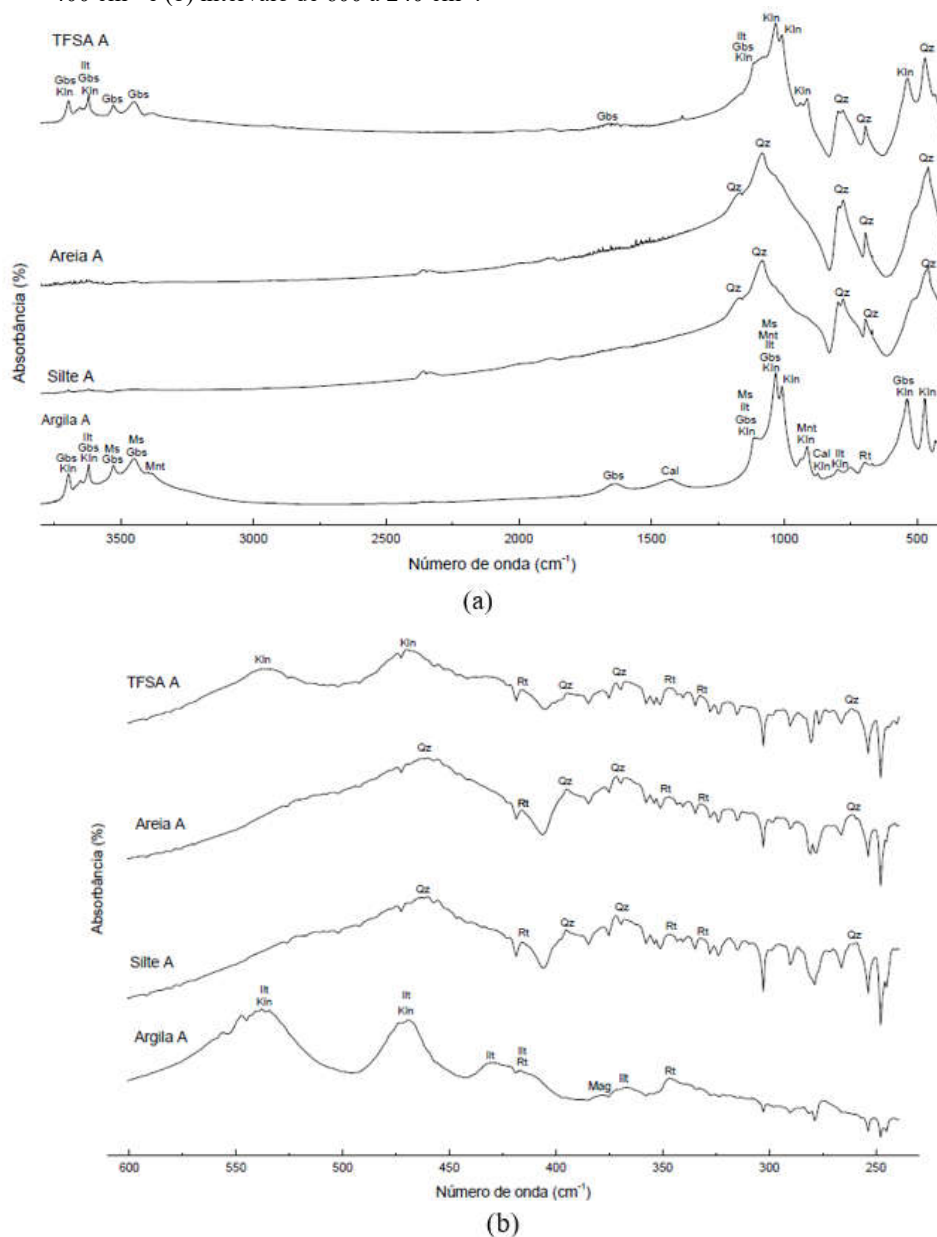
O FTIR foi realizado em triplicata, sendo escolhido para análise qualitativa a de melhor qualidade, sendo estabelecido como critério o uso dos espectros e bandas mais bem definidas, com maiores semelhanças entre si. Para a confecção dos gráficos, os valores da intensidade foram normalizados. A seguir, são apresentados os resultados da TFSA e das frações granulométricas, identificando regiões de vibração no modo absorbância com as informações de cada mineral, conforme a subseção 2.4.3, nos intervalos entre 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  e 600 a 240  $\text{cm}^{-1}$  das Figuras 5.2 a 5.5 para os horizontes A, C1, C2 e C3, respectivamente.

A análise do horizonte A, Figura 5.2, mostra resultados semelhantes entre a fração areia e a fração silte. Os resultados do EDS, apresentaram maior semelhança da composição química, mostrando que EDS possui maior consistência que o WDS para o horizonte do solo estudado.

Na TFSA, os minerais identificados foram caulinita, gibbsita, ilita e quartzo no intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  e o mineral rutilo no intervalo de 600 a 240  $\text{cm}^{-1}$ .

Na fração argila, Figura 5.2, foram identificados de forma mais notáveis os minerais secundários como caulinita, ilita, gibbsita e muscovita, e foram identificadas bandas mais intensas de montmorilonita e calcita, e entre a região 600 e 240  $\text{cm}^{-1}$ , que apresentam as bandas da maior parte dos óxidos, os minerais rutilo e magnetita.

Figura 5.2 - Análise mineralógica do horizonte A pela técnica FTIR no modo absorbância: (a) intervalo 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  e (b) intervalo de 600 a 240  $\text{cm}^{-1}$ .

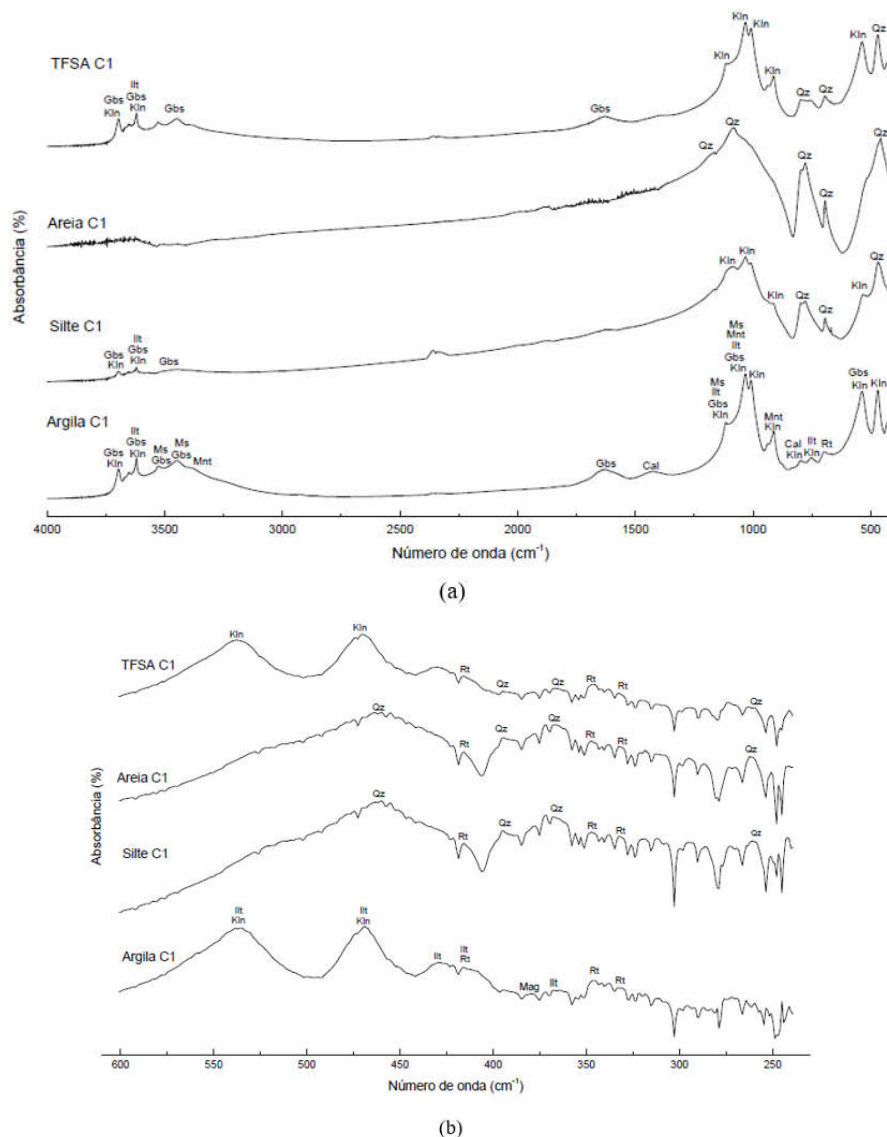


Fonte: O autor.

No horizonte C1, Figura 5.3, a fração areia teve o predomínio do quartzo de forma semelhante a fração areia do horizonte A. Na fração silte, foi verificado a presença de bandas de minerais nas proximidades de 3500  $\text{cm}^{-1}$ , isto é, região comum para encontrar bandas de vibração dos minerais que fazem parte da fração argila, sendo que a presença de minerais nesta região pode indicar a falta de repetição do processo do fracionamento físico ou os minerais que costumam apresentar-se na fração argila não puderam ser desagregados adequadamente.

No restante das frações e na TFSA, Figura 5.3, foram identificadas bandas de vibração relativas aos mesmos minerais identificados no horizonte A, inclusive na região de 600 a 240  $\text{cm}^{-1}$ , bandas relativas aos minerais rutilo e magnetita.

Figura 5.3 - Análise mineralógica do horizonte C1 pela técnica FTIR no modo absorvância: (a) intervalo 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  e (b) intervalo de 600 a 240  $\text{cm}^{-1}$ .

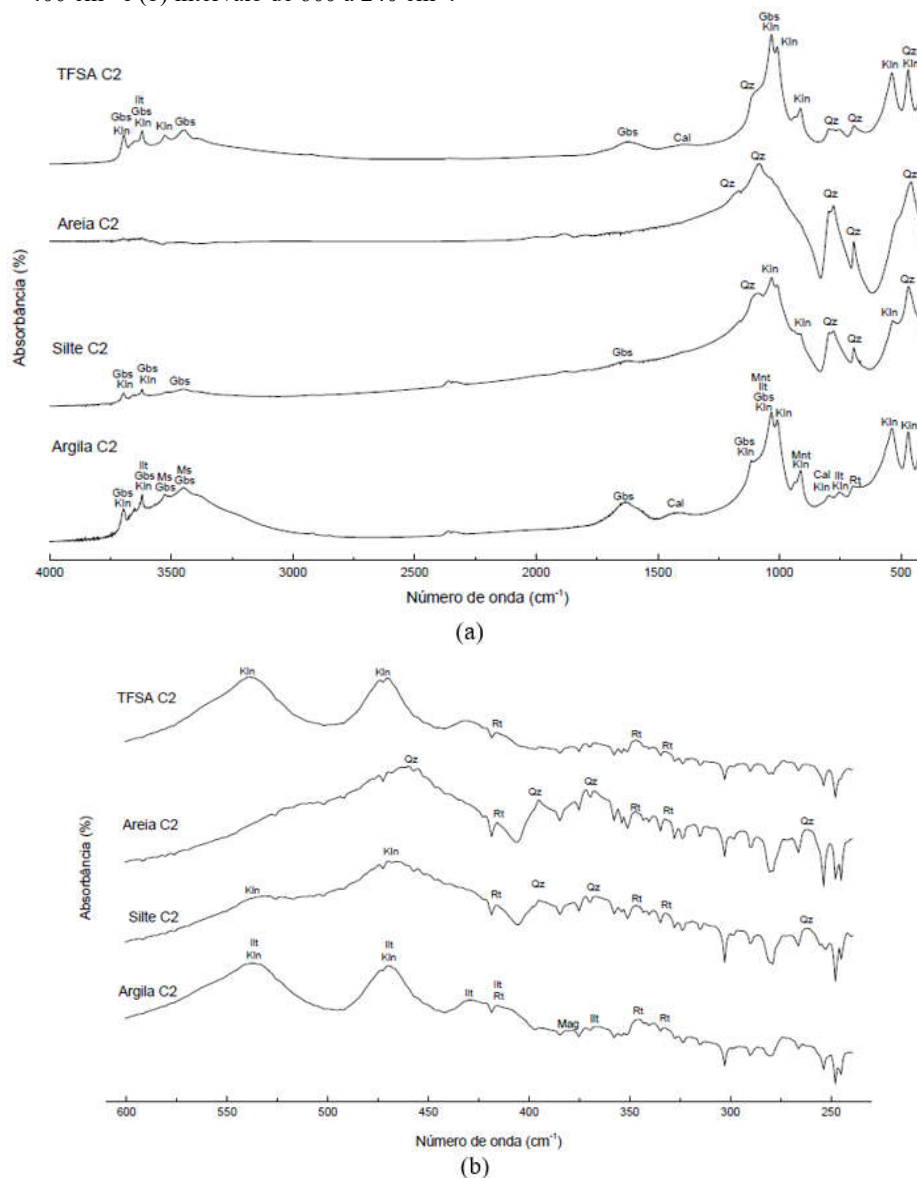


Fonte: O autor.



Das análises de FTIR, foi verificado a maior semelhança entre os horizontes C2 e C1, tanto na TFSA e quanto nas respectivas frações, Figuras 5.3 e 5.4, apresentando bandas de vibração para os mesmos minerais, em ambas regiões de análise.

Figura 5.4 - Análise mineralógica do horizonte C2 pela técnica FTIR no modo absorvância: (a) intervalo 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  e (b) intervalo de 600 a 240  $\text{cm}^{-1}$ .



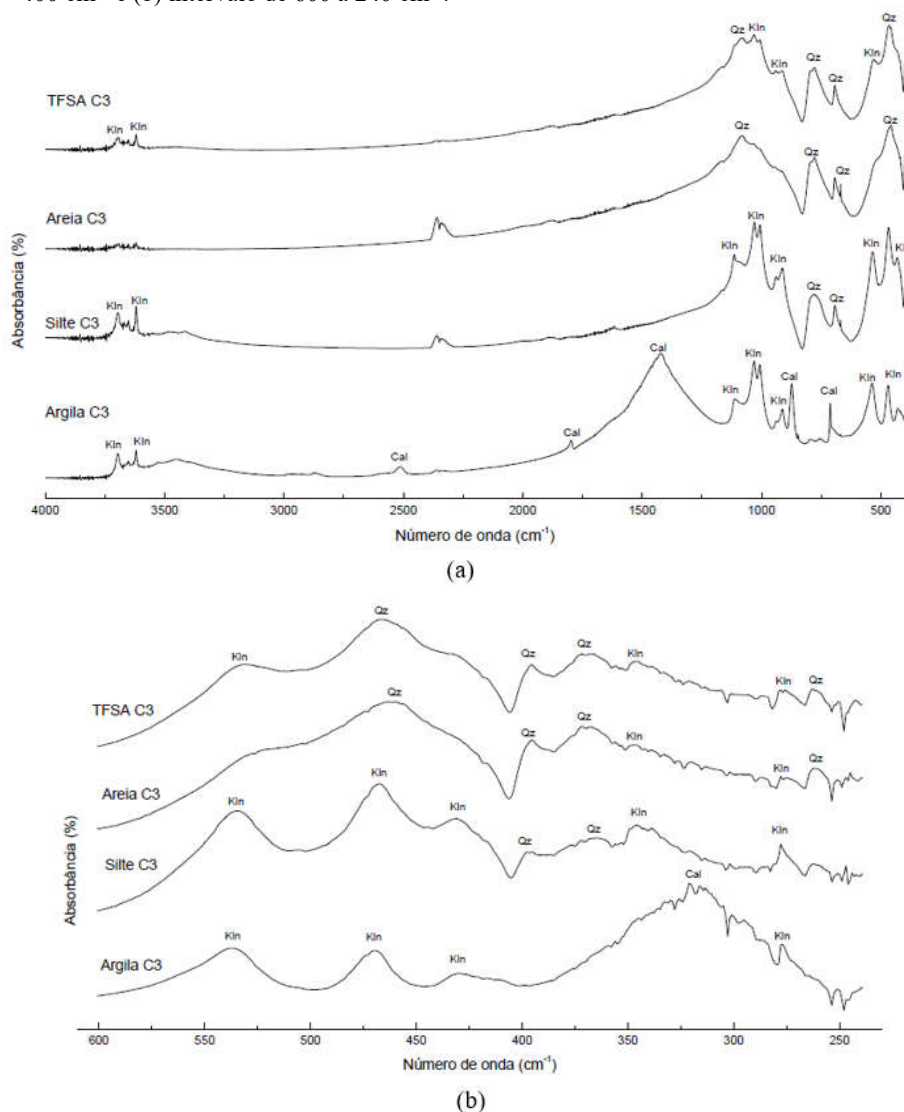
Fonte: O autor.

No horizonte C3, Figura 5.5, na fração areia foi verificado a predominância de bandas de vibração relativas ao mineral quartzo; na fração silte foram constatados bandas dos minerais quartzo e caulinita; na fração argila houve o predomínio de bandas de vibração de caulinita e calcita; e pela TFSA é possível concluir que, mesmo com pouca concentração do elemento Al,

e predomínio de pelo menos 95% de Si, há bandas de vibração do mineral caulinita como pode ser observado de forma clara na Figura 5.5.

Na região entre 600 e 240  $\text{cm}^{-1}$ , Figura 5.5, foram identificadas poucas bandas, o que indica ausência de óxidos comuns de serem encontrados nesta região. A predominância das bandas relativas aos minerais deste horizonte ressalta a presença dos minerais em solos brancos como o quartzo, caulinita e calcita, conforme Yanagusiawa (2018).

Figura 5.5 - Análise mineralógica do horizonte C3 pela técnica FTIR no modo absorbância: (a) intervalo 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  e (b) intervalo de 600 a 240  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: O autor.

As análises do FTIR poderiam ter apresentado maior diversidade de minerais como prováveis minerais, como o caso dos pares caulinita e haloisita, e anatásio e rútilo, que possuem

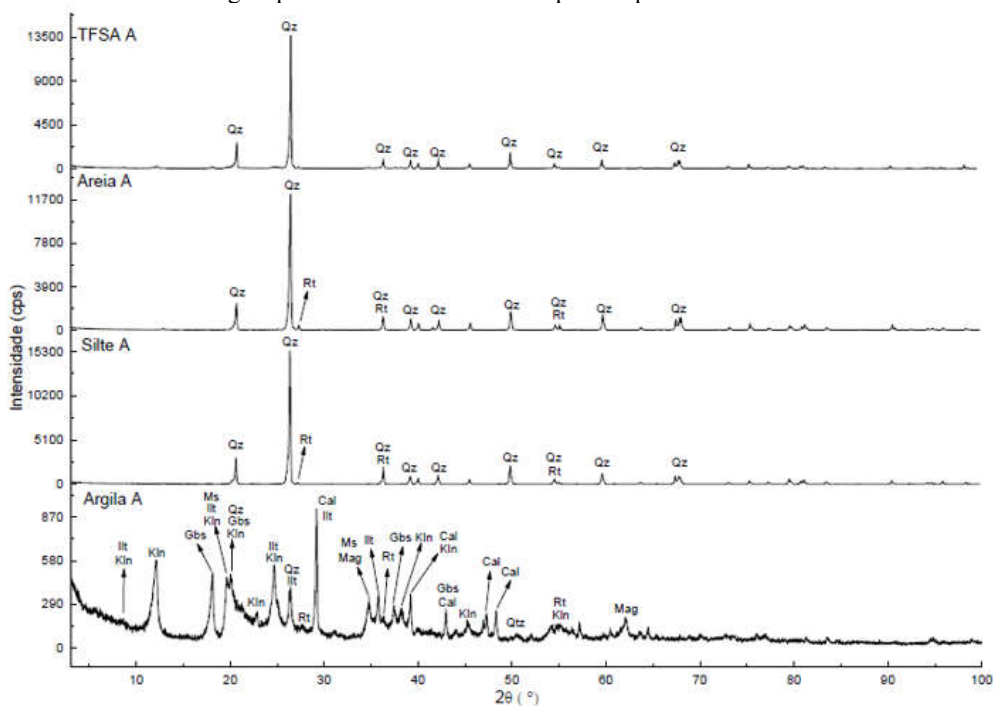
bandas de vibração nas mesmas regiões. Porém, foram desconsideradas por meio das análises qualitativas realizadas pelo DRX, reforçando os indícios dos minerais mais prováveis presentes no solo, conforme apresentadas na seguinte subseção.

### 5.3.2 Difração de raios X

As Figura 5.6 a 5.9 apresentam as análises qualitativas e a identificação dos minerais pela DRX, levando em consideração as análises e resultados de EDS, WDS, FTIR, dos levantamentos realizados na literatura sobre Neossolos Flúvicos e do padrão de difração dos prováveis minerais apresentados, subseções 2.4.1 e 2.4.3, respectivamente.

Na Figura 5.6 observa-se que no horizonte A os mesmos minerais predominam nas frações areia e silte: quartzo e rutílio. Este resultado pode ser corroborado com o resultado do FTIR. Além disso, conforme a análise química elementar da fração argila, os picos de DRX mais intensos pertencem aos minerais que possuem Si e Al, como caulinita, gibbsita e illita, além da presença de outros minerais como calcita, magnetita, montmorilonita, muscovita, quartzo e rutílio confirmados pela análise.

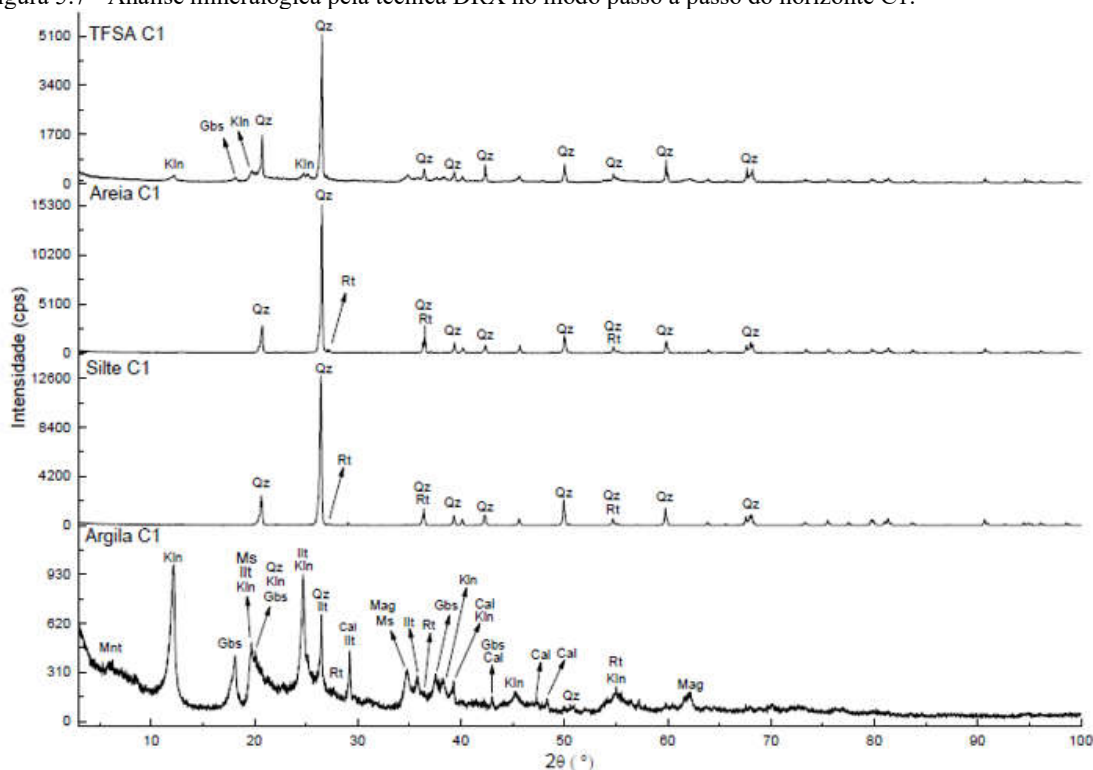
Figura 5.6 - Análise mineralógica pela técnica DRX no modo passo a passo do horizonte A.



Fonte: O autor.

No horizonte C1, Figura 5.7, é perceptível a maior quantidade do mineral caulinita, pois começa a tornar-se mais nítidas devido aos picos de DRX deste mineral na TFSA que são evidentes. Há um aumento significativo do pico próximo a posição  $12^\circ$  em  $2\theta$  na fração argila, quando comparado com a mesma fração na amostra do horizonte A. Outro pico importante está em torno de  $6^\circ$  em  $2\theta$ , sendo o pico mais intenso de um provável montmorilonita. Em torno da posição de  $29^\circ$  há uma diminuição considerável do pico que é atribuído ao mineral calcita, e isto está em acordo com o teor de Ca que diminui do horizonte A para o C1, conforme visto nos resultados do EDS e WDS.

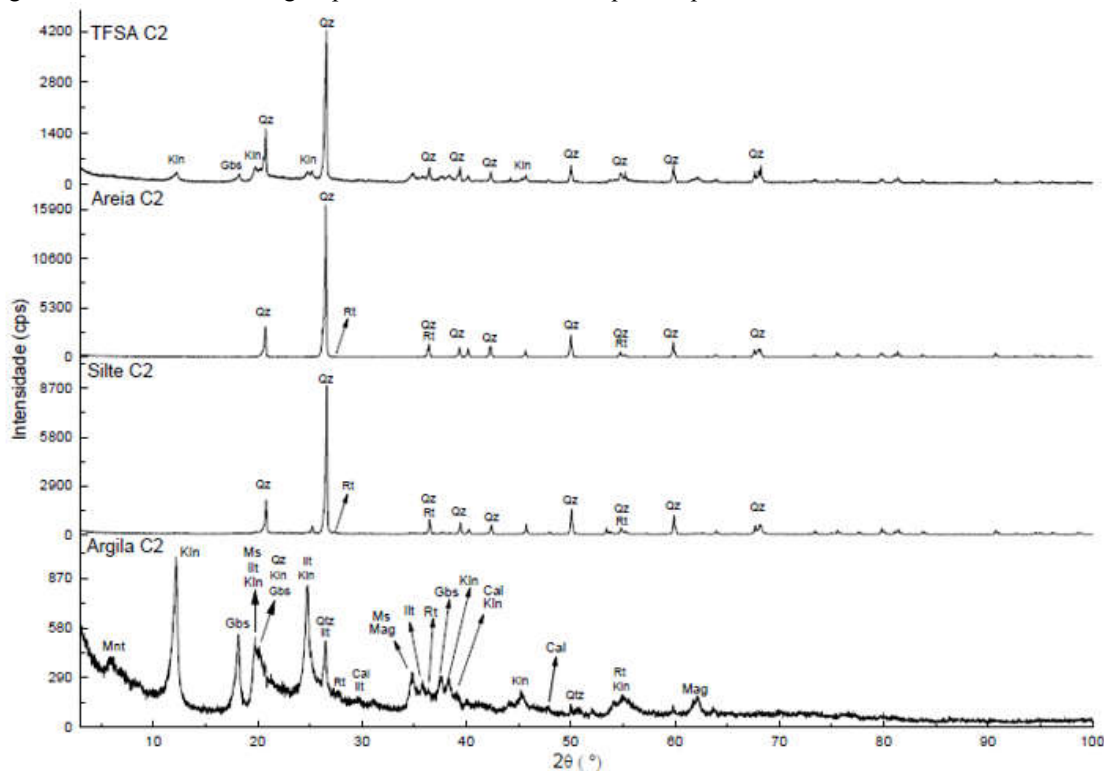
Figura 5.7 - Análise mineralógica pela técnica DRX no modo passo a passo do horizonte C1.



Fonte: O autor.

No horizonte C2, na fração argila, Figura 5.8, o pico em torno de  $29^\circ$ , relativo à calcita, praticamente desaparece, indicando a sua baixa concentração na amostra. Ainda ocorre aumento mais notável em torno da posição  $6^\circ$ ,  $12^\circ$  e  $18^\circ$  em  $2\theta$  que pertencem aos picos mais intensos, respectivamente dos minerais montmorilonita, caulinita e gibbsita, e em comparação com a análise química elementar, trata-se da fração com maior teor de Al entre todos os horizontes.

Figura 5.8 - Análise mineralógica pela técnica DRX no modo passo a passo do horizonte C2.

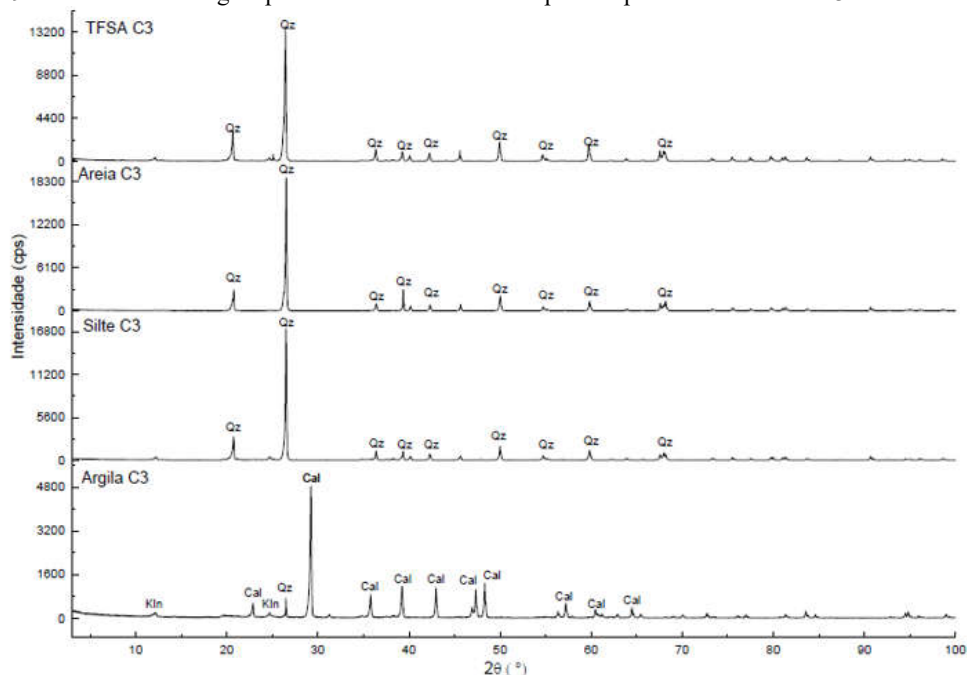


Fonte: O autor.

Portanto, os horizontes A, C1 e C2, Figuras 5.6 a 5.8, apresentaram compatibilidade nas informações de minerais presentes, principalmente quando comparado por frações, e em acordo com o verificado pelo FTIR. Nas frações areia e silte foi possível identificar praticamente o mineral quartzo, e apenas os três picos mais intenso do mineral rutilio com intensidades bastante baixas, estes minerais podem estar relacionados com a dureza do material, Quadros 2.23 e 2.25, porque os valores na escala de Mohs serem bastante próximos, de 6,5 a 7, e que são minerais resistentes ao intemperismo (GONÇALVES, 2008); os demais minerais possuem dureza na escala Mohs abaixo de 3, que são susceptíveis à fragmentação, exceto o mineral magnetita.

No horizonte C3, Figura 5.9, é verificado praticamente o padrão de difração do quartzo na TFSA, conforme esperado devido à densidade de partículas, análise textural e análise química elementar serem compatíveis com a predominância deste mineral. Na fração argila foi verificado a predominância dos minerais caulinita e calcita, reforçando ainda mais as informações da literatura referente à cor (YANAGUISAWA, 2018), e também o que foi identificado no FTIR.

Figura 5.9 - Análise mineralógica pela técnica DRX no modo passo a passo do horizonte C3.

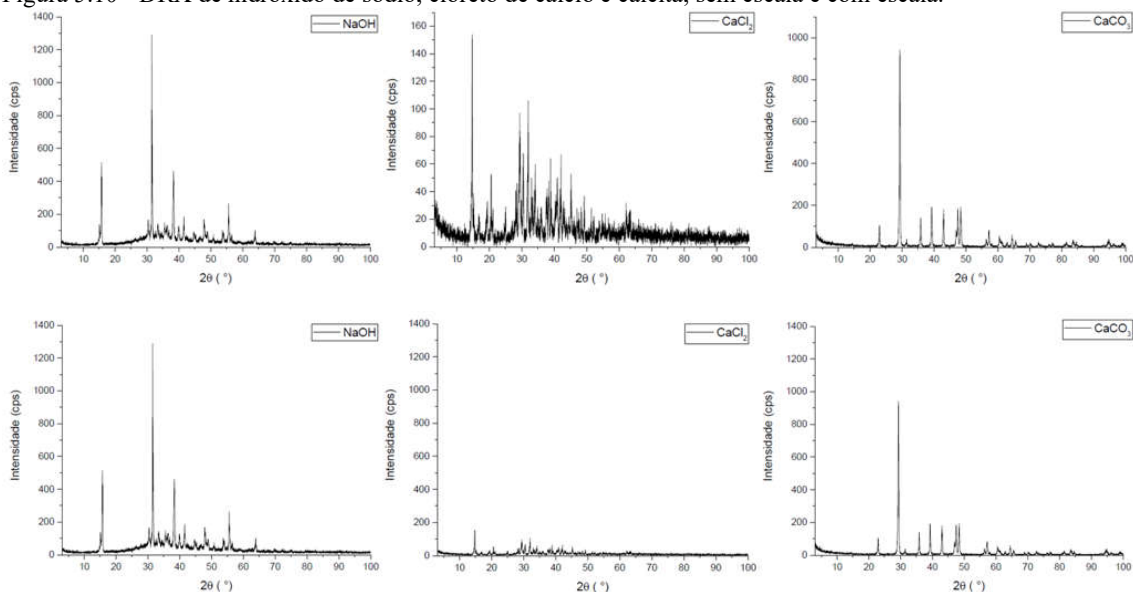


Fonte: O autor.

Devido à baixa concentração da fração argila do horizonte C3, foi levado em consideração o resultado do alto teor de Ca, cuja fonte poderia ser o floculante  $\text{CaCl}_2$  utilizado durante o fracionamento físico. Desta forma, foi realizado DRX de alguns reagentes como  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ , floculantes, e  $\text{NaOH}$ , dispersante, para utilizar nas análises e interpretações dos resultados, e cujos difratogramas estão apresentados na Figura 5.10.

As três análises tiveram a intenção de verificar se estes não interferiram nos resultados em menor ou maior escala, ou seja, se nos difratogramas das TFSA e frações estes minerais estavam presentes e se de forma expressiva ou não. Porém, a análise do  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CaCl}_2$  foram feitas também porque o primeiro é carbonato de cálcio, cuja composição química é a mesma da calcita, e o segundo é o agente floculante e que pode ter sobrado de forma residual nas amostras das frações argila. Vale lembrar que as análises foram realizadas nas mesmas condições a fim de comparar as intensidades dos picos

Figura 5.10 - DRX de hidróxido de sódio, cloreto de cálcio e calcita, sem escala e com escala.



Fonte: O autor.

Portanto, na mesma condição de análise, analisando na mesma escala de intensidade (cps), foi verificado que o  $\text{CaCl}_2$  possui intensidades bastante baixa em relação a  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{NaOH}$ , além do que apresenta baixa simetria, isto indica que, provavelmente, possui baixa interferência do floculante na análise do resultado de DRX e sua contribuição pode favorecer a radiação de fundo nas amostras da TFSA e suas frações. Também não há picos evidentes de  $\text{NaOH}$ , apesar de, em sua análise individual ter intensidades compatíveis com  $\text{CaCO}_3$ , não apareceram picos relativos na TFSA, nem nas frações. Por outro lado, há evidências de picos do  $\text{CaCO}_3$  confirmando, então, que o mineral calcita é identificado independentemente do floculante e ou do dispersante.

Ainda, em relação a  $\text{NaOH}$  e  $\text{CaCl}_2$  foi verificado que os materiais que podem interferir na análise dos resultados, conforme a quantidade presente, pois apresentaram picos intensos na extensão de 30 a 40° em  $2\theta$ , cuja extensão existem diversos minerais com picos importantes nesta região, Subseção 2.4.3, o que sugere a importância da boa lavagem das amostras durante o fracionamento físico.

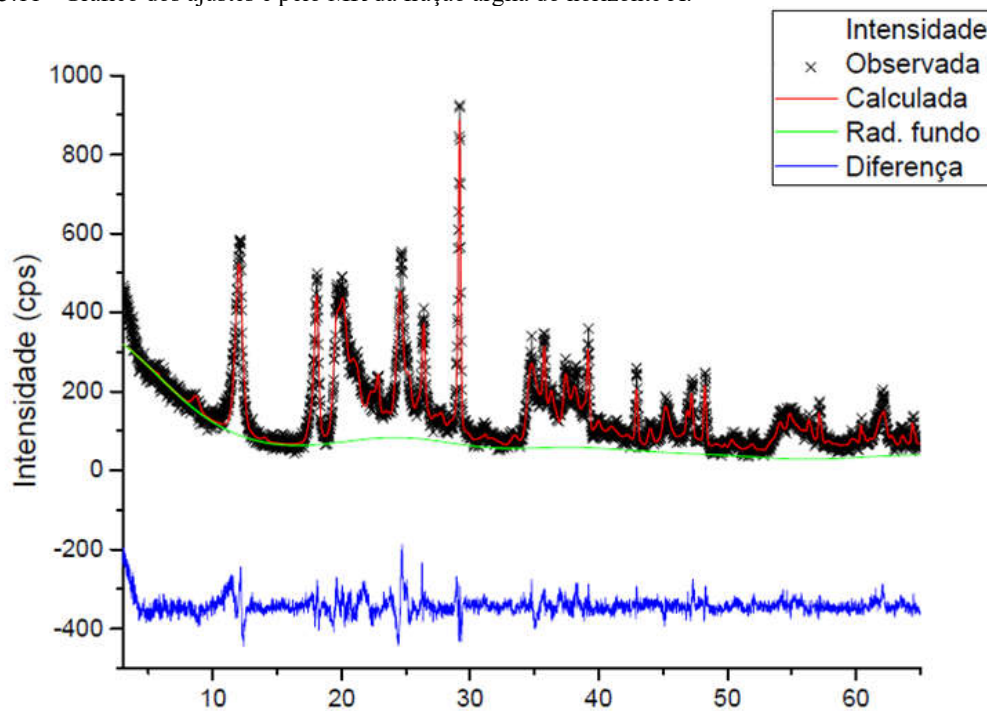
Portanto, a análise qualitativa por DRX identificou os mesmos minerais presentes nas amostras que foram identificados pelo FTIR. Com base nas análises de EDS, WDS, FTIR e DRX que são complementares, é possível confirmar, de forma qualitativa, os minerais a serem utilizados para o refinamento pelo MR. Para fazer esta análise mais detalhada, os difratogramas foram analisados e os picos mais intensos dos minerais propostos foram comparados com as

informações da subseção 2.4.3. Foi estabelecida a extensão em  $2\theta$  de 3 ao  $65^\circ$  para o refinamento, que inclui o pico na posição de  $5,89^\circ$  em  $2\theta$  da montmorilonita, seu pico de maior intensidade; e o pico na posição de  $62,59^\circ$  em  $2\theta$  da magnetita, o seu segundo pico de maior intensidade, para não excluir informações essenciais e facilitar as etapas do refinamento pelo MR-DRX.

### 5.3.3 Método de Rietveld

Nas Figuras 5.11 a 5.14 são apresentados os gráficos de ajustes e refinamento pelo MR realizados com GSAS+ExpGUI, onde os pontos indicados com X representam a intensidade observada, a linha contínua em vermelho representa a intensidade calculada, a linha contínua em verde representa o ajuste da radiação de fundo e a linha contínua em azul na parte inferior da figura representa a diferença entre as intensidades calculadas e observadas. A Tabela 5.11 apresenta os valores de índices de qualidade do refinamento  $R_F^2$ ,  $R_{wp}$  e S, e as concentrações dos minerais, em peso, em cada fração argila de cada horizonte.

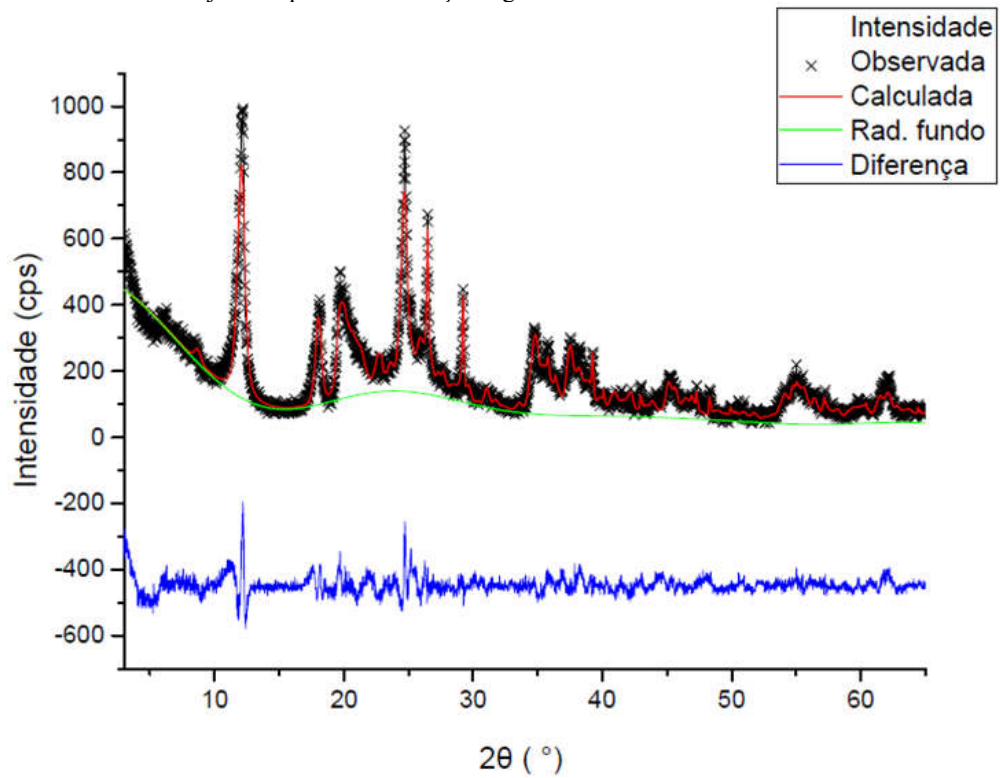
Figura 5.11 - Gráfico dos ajustes e pelo MR da fração argila do horizonte A.



Fonte: O autor.

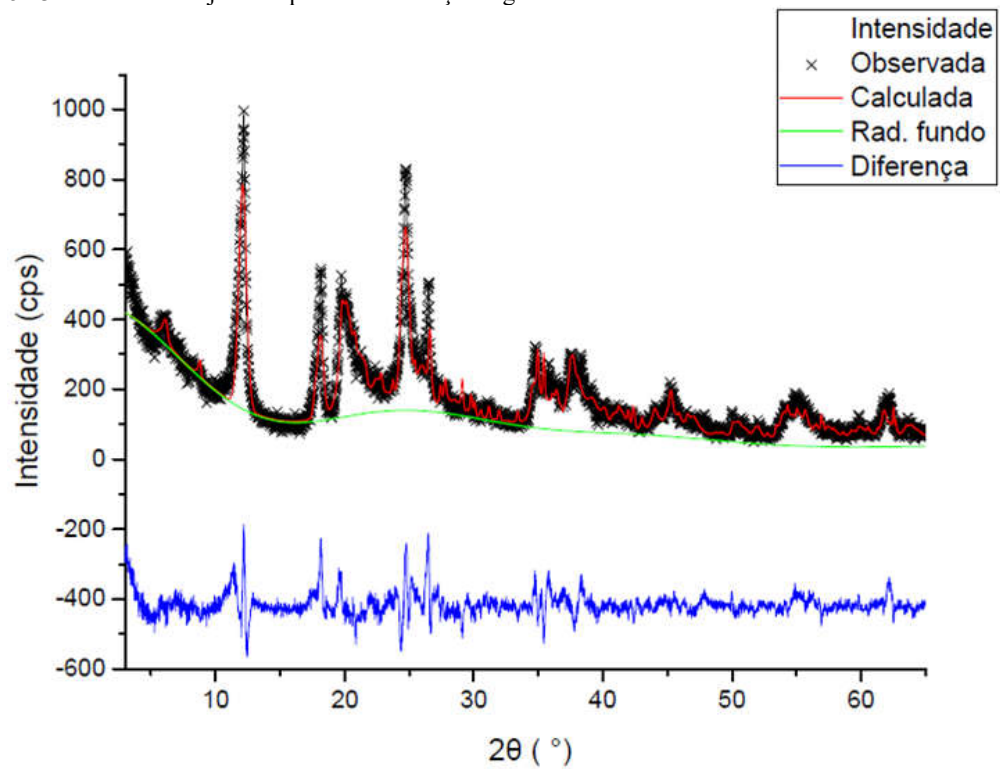


Figura 5.12 - Gráfico dos ajustes e pelo MR da fração argila do horizonte C1.



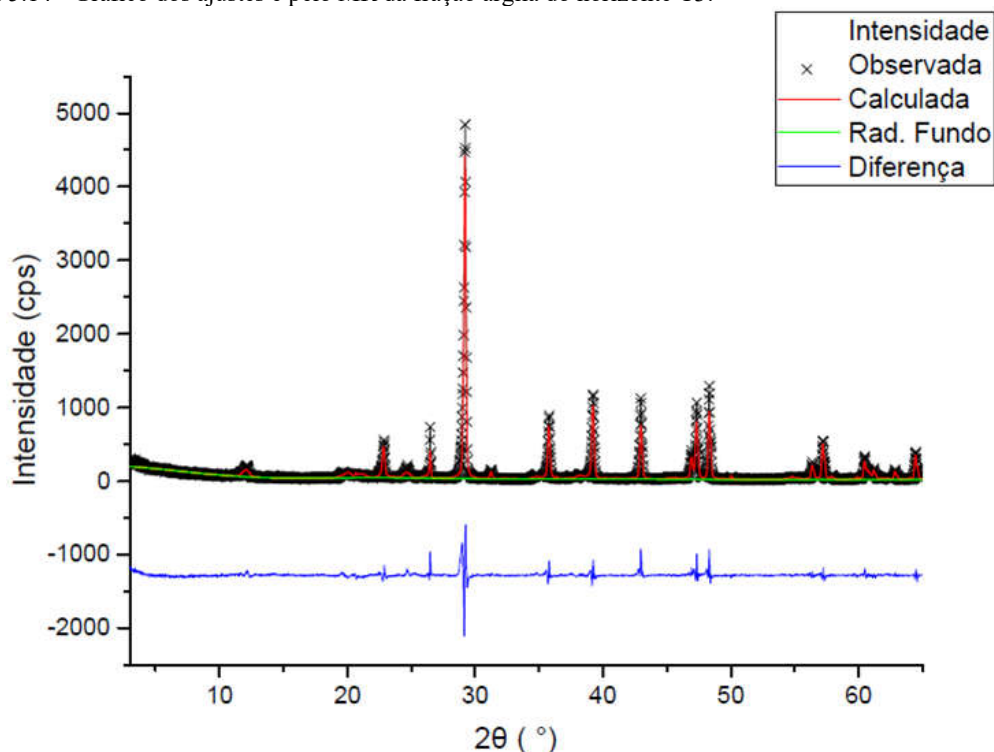
Fonte: O autor.

Figura 5.13 - Gráfico dos ajustes e pelo MR da fração argila do horizonte C2.



Fonte: O autor.

Figura 5.14 - Gráfico dos ajustes e pelo MR da fração argila do horizonte C3.



Fonte: O autor.

No refinamento do horizonte A, Figura 5.11, os principais picos que não se ajustaram foram próximo a : 9° em  $2\theta$  relacionado a um pico de difração do mineral ilita, 12° em  $2\theta$ , que está relacionado a uma pico do mineral caulinita, 19° em  $2\theta$  relativos a picos dos minerais ilita e muscovita, 24° em  $2\theta$  relativo a picos dos minerais caulinita e ilita, 39° em  $2\theta$  relativo a um pico do mineral calcita, 63° em  $2\theta$  pico relativo a um pico do mineral magnetita.

No refinamento do horizonte C1, Figura 5.12, os principais picos que não se ajustaram foram semelhantes ao do horizonte A próximo a: 9° em  $2\theta$  relacionado a um pico de difração do mineral ilita, 12° em  $2\theta$  relacionado a um pico do mineral caulinita, 24° em  $2\theta$  relativos a picos dos minerais caulinita e ilita, 63° em  $2\theta$  relativo a um pico do mineral magnetita.

No horizonte C2, Figura 5.13, como o pico próximo em 6° em  $2\theta$  é mais intenso, e está relacionado a um pico de difração do mineral montmorilonita, foi possível fazer um ajuste adequado. E, ainda, no horizonte C2, os principais picos não ajustados foram, novamente próximo a: 12° em  $2\theta$ , que está relacionado ao pico de difração do mineral caulinita, 24° em  $2\theta$ , que é relativo a picos dos minerais caulinita e ilita, e neste ainda, próximo a 18° em  $2\theta$ , relativo a um pico do mineral da gibbsita.

No horizonte C3, Figura 5.14, foram utilizados apenas os CIF dos minerais calcita, caulinita e quartzo, que são os prováveis minerais presentes, de acordo com as análises anteriores.

Foi verificado que a radiação de fundo em 2 $\theta$  iniciais dificultam os ajustes e, conseqüentemente, há um aumento nos números de termos da função escolhida

Tabela 5.11 - Valor dos índices de qualidade do refinamento e as concentrações dos minerais em % de massa na fração argila.

	Cal	Kln	Gbs	Ilt	Mag	Mnt	Ms	Qz	Rt
A	9,3(1)	44,6(2)	18,2(2)	12,9(3)	0,62(1)	-	12,0(2)	1,264(7)	1,111(9)
	R <sub>wp</sub> (%) = 13,11			S = 1,60			R <sub>F</sub> <sup>2</sup> (%) = 6,23		
C1	2,5(1)	50,7(2)	16,9(3)	13,8(3)	0,41(8)	<0,01	12,9(3)	1,84(8)	1,0(1)
	R <sub>wp</sub> (%) = 12,69			S = 1,72			R <sub>F</sub> <sup>2</sup> (%) = 7,9		
C2	-	65,8(2)	18,5(3)	4,5(3)	1,01(6)	0,69(8)	7,0(3)	1,8(2)	0,61(9)
	R <sub>wp</sub> (%) = 15,10			S = 2,07			R <sub>F</sub> <sup>2</sup> (%) = 10,51		
C3	81,96(9)	15,3(3)	-	-	-	-	-	2,7(1)	-
	R <sub>wp</sub> (%) = 20,66			S = 2,10			R <sub>F</sub> <sup>2</sup> (%) = 11,09		

Fonte: O autor.

A quantificação dos minerais pelo MR indicou o aumento do mineral caulinita em função da profundidade, exceto no horizonte C3, e o elemento Al seguiu a mesma tendência em seu valor de concentração, determinado por EDS e WDS. O mineral gibbsita e quartzo mantiveram-se, praticamente, nos mesmos valores para os horizontes A, C1 e C2. No horizonte C2, foi observado a diminuição dos minerais calcita, ilita e muscovita, além do aumento do mineral rutilo, quando comparados aos horizontes A e C1.

Os valores de índice de qualidade S alcançados são aceitos segundo Antoniassi (2010), Além disso, considerando o trabalho de Prandel (2015), mostra que utilizando o processo de substituição isomórfica, o valor de S pode melhorar significativamente (PRANDEL, 2015), conforme a Tabela 2.1, porém, este processo não foi realizado no refinamento do presente trabalho. E ainda, segundo Antoniassi (2010), para o índice R<sub>wp</sub> é comum encontrar valores entre 10 e 20%, e no caso, dos refinamentos apresentados, apenas a amostra C3 ficou no limite superior dos valores aceitos.

Mesmo com os índices de qualidades não ideais, foi verificado a predominância dos minerais como caulinita, gibbsita, ilita e muscovita que são minerais secundários, e que possuem dureza de até 3 na escala de Mohs. E também, os dois minerais de maior concentração foram caulinita e gibbsita, como identificados na fração argila do Neossolo Flúvico e Neossolo Litólico no trabalho de Alkimin et al. (2013).

Conhecendo os minerais predominantes nas amostras, a identificação dos minerais pelas técnicas de microscopias torna-se menos trabalhosa.

## 5.4 MICROSCOPIA

As técnicas de AFM e MEV-FEG foram utilizadas para complementar as análises dos resultados, principalmente, com base na quantificação dos minerais: calcita, caulinita, gibbsita, illita e muscovita, realizado pelo MR-DRX na fração argila.

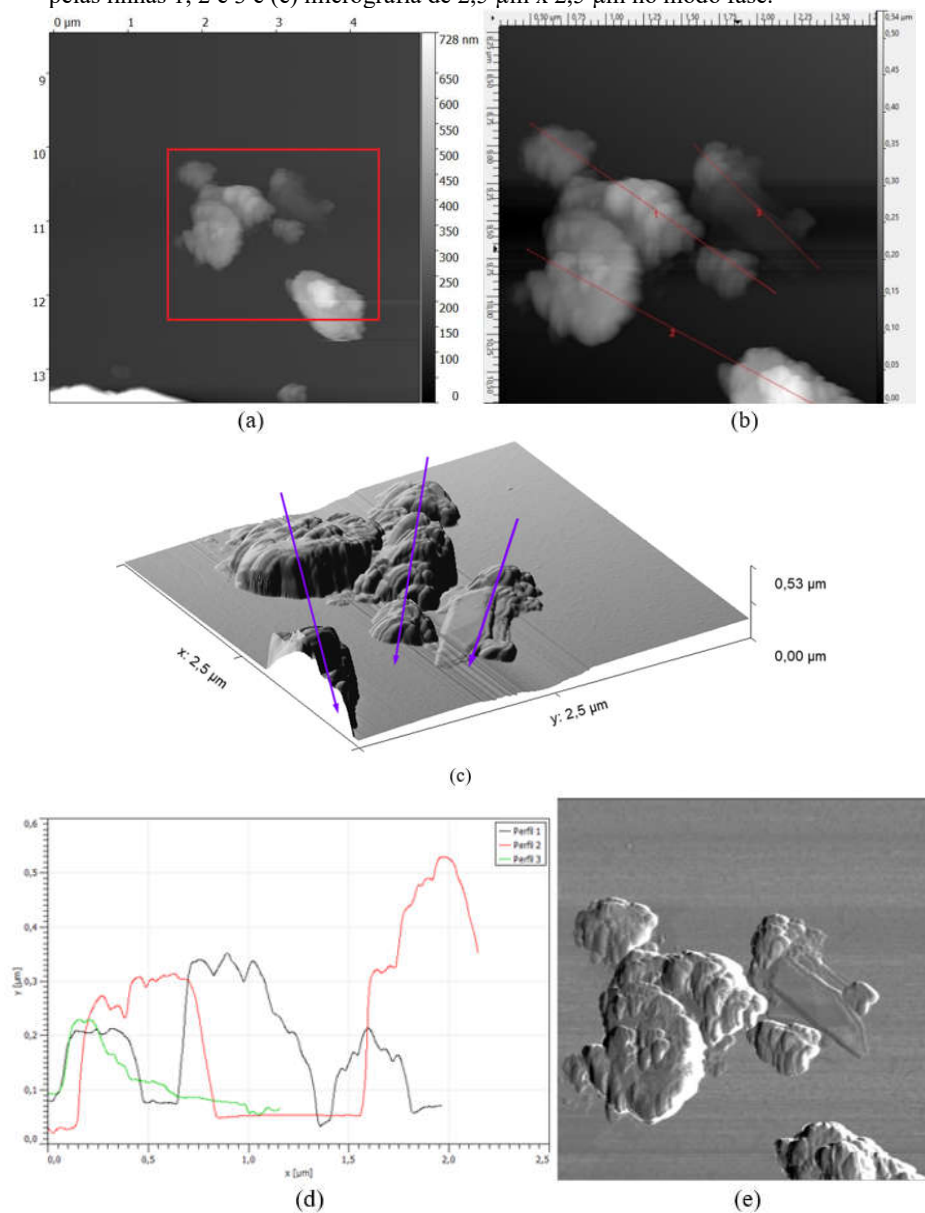
### 5.4.1 Microscopia de força atômica

Na técnica AFM, foi possível identificar a morfologia das amostras presentes na fração argila, os tamanhos das partículas e os números de fases existentes. Na Figura 5.15, são apresentadas as micrografias das varreduras em áreas de  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  e  $2,5\ \mu\text{m} \times 2,5\ \mu\text{m}$ , a linha que traça o perfil das partículas, a micrografia em perspectiva, o gráfico do perfil que apresenta as alturas e os diâmetros das partículas, e a micrografia no modo fase.

Da Figura 5.15 (a), foi realizada a ampliação conforme a Figura 5.15 (b), para observar com maior precisão e traçar a linha de corte presente nos materiais, adotando o seguinte critério de corte: passando pelos materiais de maior altura e maior tamanho de base e diâmetro. A Figura 5.15 (c), apresenta a Figura 5.15 (b) em perspectiva e mostra a morfologia na amostra.

No horizonte A, Figura 5.15 (c), foram observadas partículas agregadas e uma forma lamelar. As alturas das partículas e os diâmetros estão representadas na Figura 5.15 (d), conforme as linhas de cortes. As alturas determinadas foram em torno de 200 a 500 nm, enquanto os diâmetros sendo em torno de 400 a 600 nm. A Figura 5.15 (e), analisada em modo fase, indica que a amostra contém materiais de uma mesma composição, devido a predominância da mesma cor na micrografia

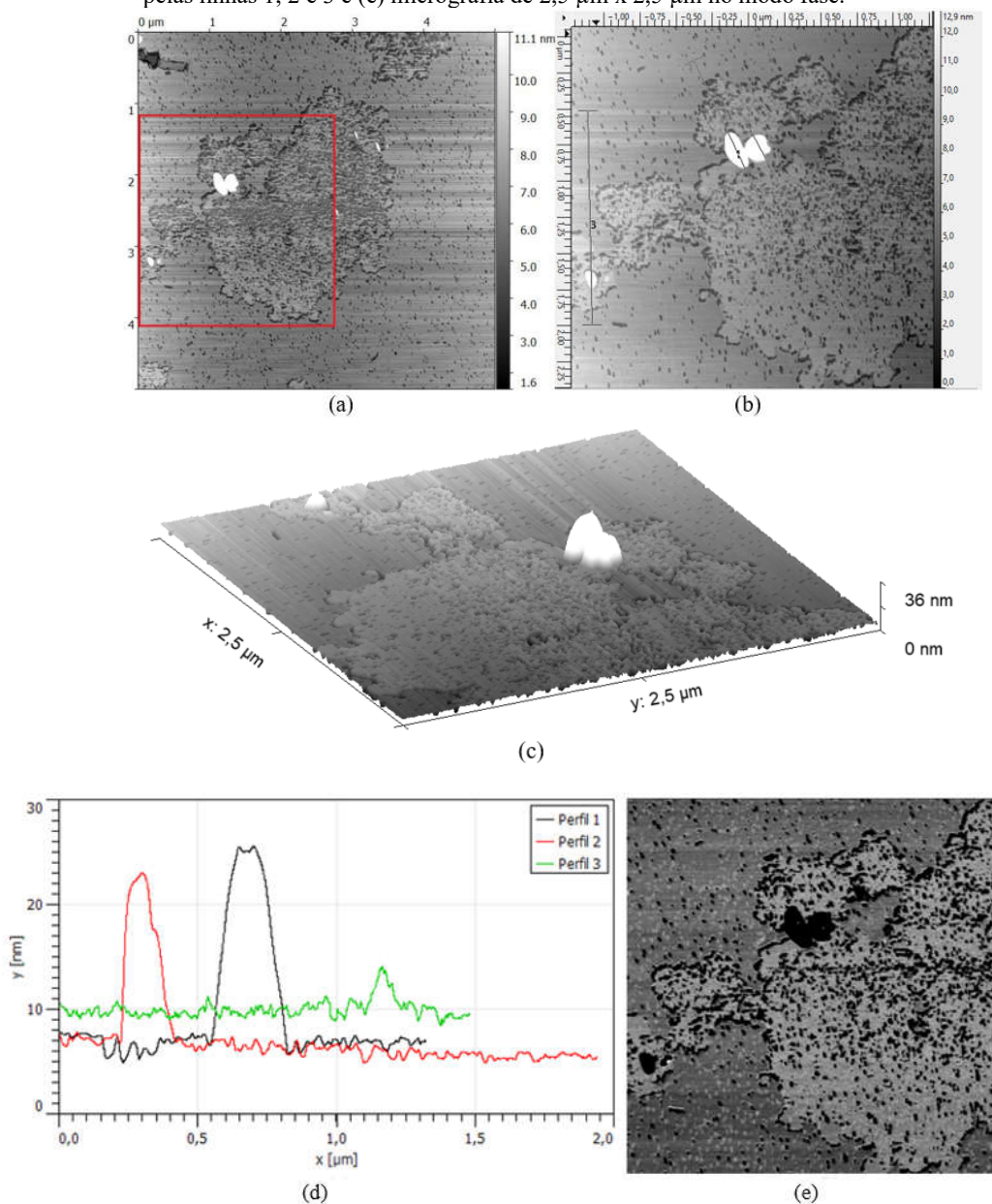
Figura 5.15 - Micrografia do horizonte A da fração argila realizada pelo AFM: (a) tamanho de  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  indicando a região de ampliação, (b)  $2,5\ \mu\text{m} \times 2,5\ \mu\text{m}$ , com as linhas 1, 2 e 3 que traçam um perfis nas partículas, (c) imagem em perspectiva de  $2,5\ \mu\text{m} \times 2,5\ \mu\text{m}$ , (d) perfis de corte das partículas traçadas pelas linhas 1, 2 e 3 e (e) micrografia de  $2,5\ \mu\text{m} \times 2,5\ \mu\text{m}$  no modo fase.



Fonte: O autor.

No horizonte C1, Figura 5.16, foram determinadas partículas de até 30 nm de altura e diâmetros de 300 nm, Figura 5.16 (d), e também foram observadas várias partículas aparentando ter tamanhos de até 50 nm. Na Figura 5.16 (e), foi observado um total de três materiais diferentes, onde as três maiores partículas observadas possuem a mesma composição, e com maiores diâmetros, com aproximadamente 300 nm. Este resultado pode ser investigado juntamente com a análise elementar no MEV-FEG, este pode auxiliar na identificação destes materiais de diferentes fases e será apresentado na sequência.

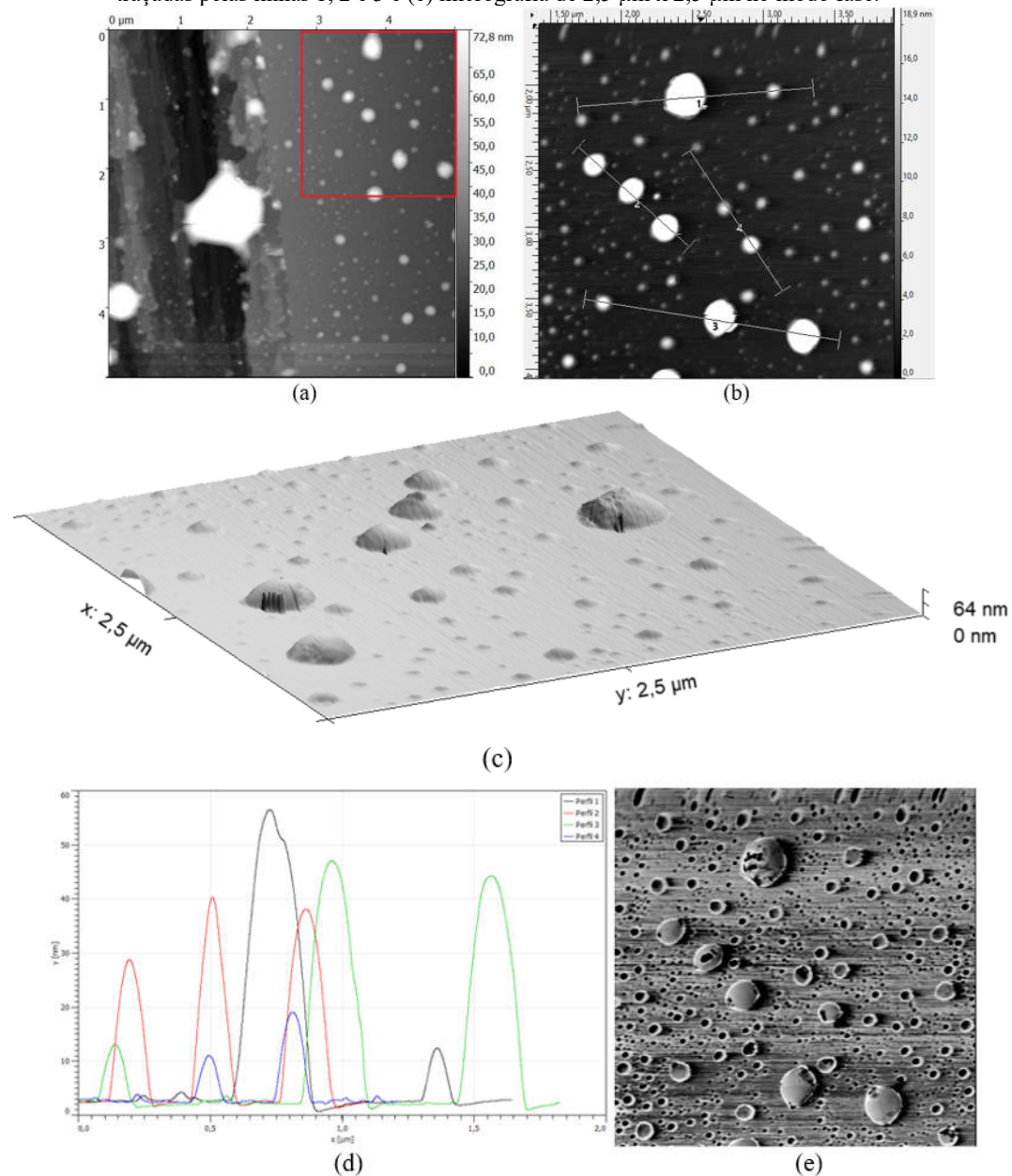
Figura 5.16 - Micrografia do horizonte C1 da fração argila realizada pelo AFM: (a) tamanho de  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  indicando a região de ampliação, (b)  $2,5\ \mu\text{m} \times 2,5\ \mu\text{m}$ , com as linhas 1, 2 e 3 que traçam perfis nas partículas, (c) imagem em perspectiva de  $2,5\ \mu\text{m} \times 2,5\ \mu\text{m}$ , (d) perfis de corte das partículas traçadas pelas linhas 1, 2 e 3 e (e) micrografia de  $2,5\ \mu\text{m} \times 2,5\ \mu\text{m}$  no modo fase.



Fonte: O autor.

No horizonte C2, Figura 5.17, foi verificada uma distribuição de partículas e em tamanho maiores que do horizonte C1, as alturas das partículas variam de 10 a 55 nm e os diâmetros entre 100 e 500 nm, conforme a Figura 5.17 (d). Na análise em modo fase, ocorre o predomínio de dois materiais, sendo que as partículas menores, em cor escura, encontram-se agregadas aos maiores, em cor clara, conforme a Figura 5.17 (e).

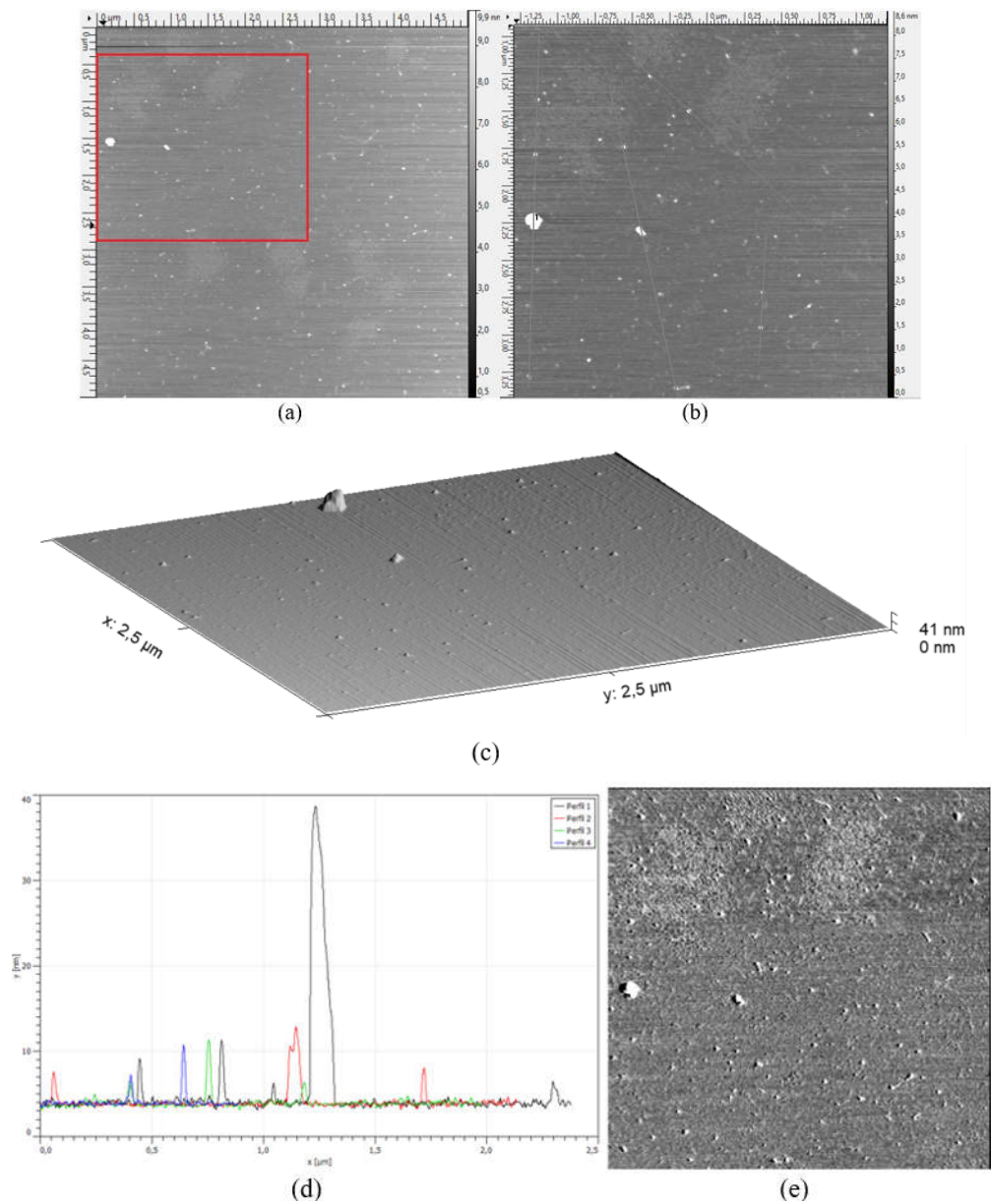
Figura 5.17 - Micrografia do horizonte C2 da fração argila realizada pelo AFM: (a) tamanho de  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  indicando a região de ampliação, (b)  $2,5\ \mu\text{m} \times 2,5\ \mu\text{m}$ , com as linhas 1, 2, 3 e 4 que traçam um perfis nas partículas, (c) imagem em perspectiva de  $2,5\ \mu\text{m} \times 2,5\ \mu\text{m}$ , (d) perfis de corte das partículas traçadas pelas linhas 1, 2 e 3 e (e) micrografia de  $2,5\ \mu\text{m} \times 2,5\ \mu\text{m}$  no modo fase.



Fonte: O autor.

No horizonte C3, Figura 5.18, foi verificada uma distribuição de partículas ao longo de toda região analisada conforme as Figuras 5.18 (a) e (b). As alturas das partículas ficaram em torno de 10 nm, com valor máximo de 40 nm, os diâmetros em torno de 50 nm, Figura 5.18 (d), apresentando predomínio de um mesmo material, Figura 5.18 (e).

Figura 5.18 - Micrografia do horizonte C3 da fração argila realizada pelo AFM: (a) tamanho de  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  indicando a região de ampliação, (b)  $2,5\ \mu\text{m} \times 2,5\ \mu\text{m}$ , com as linhas 1, 2 e 3 que traçam um perfis nas partículas, (c) imagem em perspectiva de  $2,5\ \mu\text{m} \times 2,5\ \mu\text{m}$ , (d) perfis de corte das partículas traçadas pelas linhas 1, 2 e 3 e (e) micrografia de  $2,5\ \mu\text{m} \times 2,5\ \mu\text{m}$  no modo fase.



Fonte: O autor.

Em todos os horizontes, o tamanho de partículas ficou de acordo com Yanaguisawa et al. (2018).



### 5.4.2 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

No EDS e WDS, os elementos de massas atômicas inferiores ao elemento F ficaram fora da análise, como os elementos C e O, enquanto no MEV-FEG foram considerados, portanto, na realização da interpretação dos resultados, desconsideraram-se estes elementos quando realizadas as comparações. Nas informações dos minerais dos quadros da Subseção 2.4.3, são apresentadas as concentrações dos elementos, por exemplo, no mineral caulinita contém 20,90% de Al e 21,76% de Si, tendo uma razão de Si/Al de 1,04, praticamente 1:1; no mineral illita contém 9,01% de Al e 25,25% de Si, tendo uma razão de Si/Al de 2,80; a gibbsita que não contém Al possui proporção de 1:0; e muscovita 20,3% de Al e 21,13% de Si, a razão de Al/Si é de 0,96, praticamente a proporção de 1:1 como a caulinita, que são constantes que podem ser utilizados para auxiliar a indicar os prováveis minerais das amostras, conforme a Tabela 5.12..

Tabela 5.12 – Razão entre os elementos Si e Al

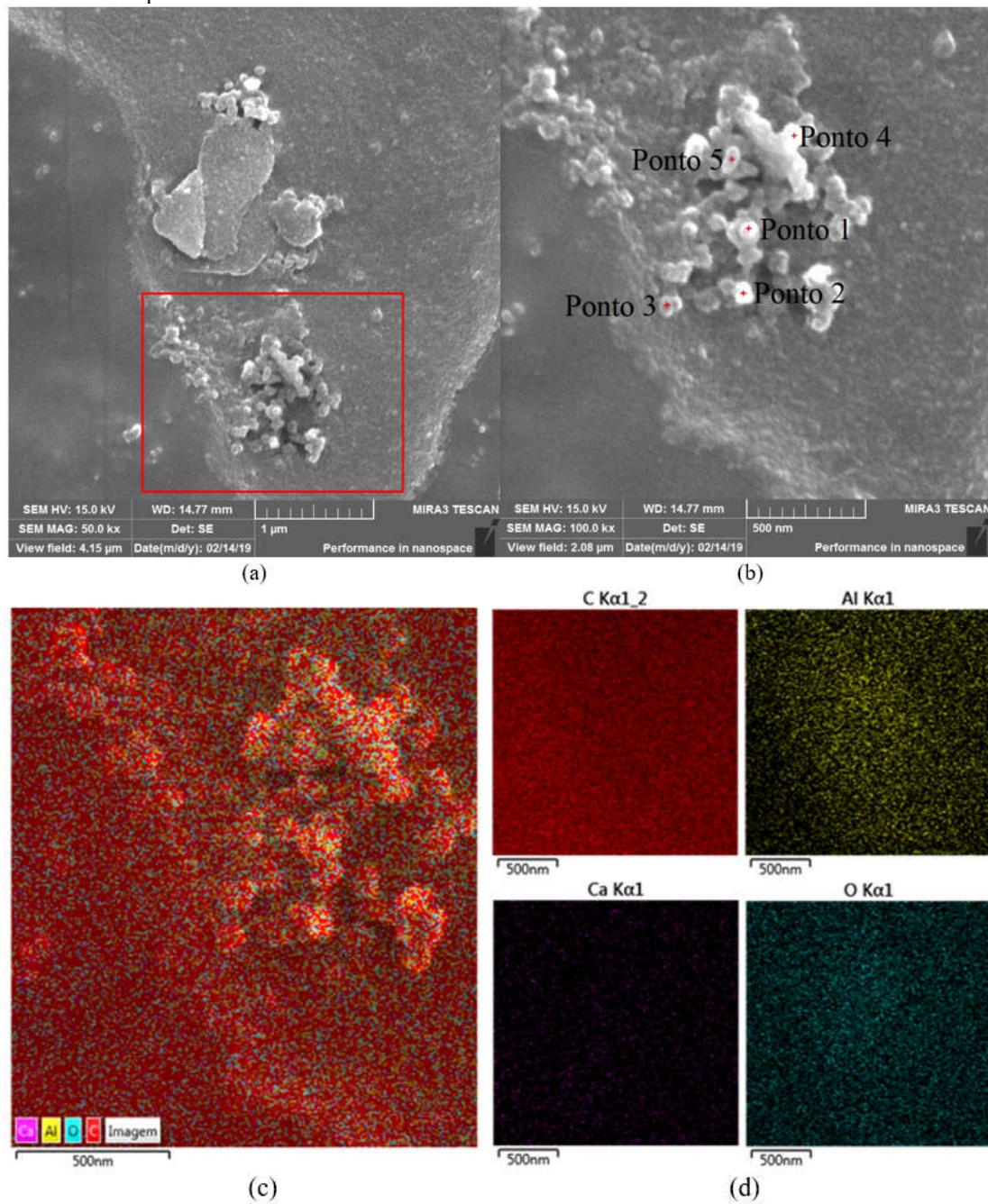
	Si	Al	O	Si/Al
Caulinita	20,90%	21,76%	55,78%	1,04
Illita	9,01	25,25%	55,06%	2,80
Gibbsita	0%	34,59%	61,53%	0
Muscovita	20,03%	21,13%	47,35%	0,96

Fonte: O autor.

As micrografias do MEV-FEG nas frações argila, estão apresentadas nas Figuras 5.19 a 5.23, enquanto os resultados da análise química elementar pontuais e por mapeamento estão apresentados nas Tabelas 5.13 a 5.17.

No horizonte A, Figura 5.19, foram verificados dois diferentes grupos de aglomerados, apresentados na Figura 5.19 (a), em formas lamelar e granular, a forma lamelar também foi observada pelo AFM na Figura 5.15 (c). Somente na forma granular foi realizado a ampliação e a análise elementar, com os pontos indicados e os elementos determinados, representados nas Figura 5.19 (b), (c) e (d), em todos 5 pontos o teor do elemento Al prevaleceu sobre o do Si, conforme a Tabela 5.13, sendo que no ponto 4 não foi identificado Si, dando indicio de que são prováveis partículas gibbsita onde a relação dos elementos Si e Al é de 1:0. Pelo MR-DRX, este mineral foi quantificado como segundo mineral de maior concentração, 18,21%, a presença de Al, que foi quantificado com valor significativo nestes pontos, pode ser devido aos minerais que contém Si e que predominam na amostras, como caulinita, 44,6%, illita, 12,9% ou muscovita, 12%, e, ainda, pela Figura 5.19 (b) é possível verificar as possíveis partículas de gibbsita em torno dos 50 nm, pontos utilizados para realizar o EDS.

Figura 5.19 – Micrografia do MEV-FEG na fração argila do horizonte A: (a) região de 4,15  $\mu\text{m}$  x 4,15  $\mu\text{m}$ , indicando a região de ampliação, (b) região de 2,08  $\mu\text{m}$  x 2,08  $\mu\text{m}$ , indicando os pontos de análise via EDS, (c) EDS por mapeamento e (d) indicação dos elementos identificados pelo EDS por mapeamento.



Fonte: O autor.

Tabela 5.13 – Análise química elementar EDS pontuais e por mapeamento fração argila do horizonte A em porcentagem de massa.

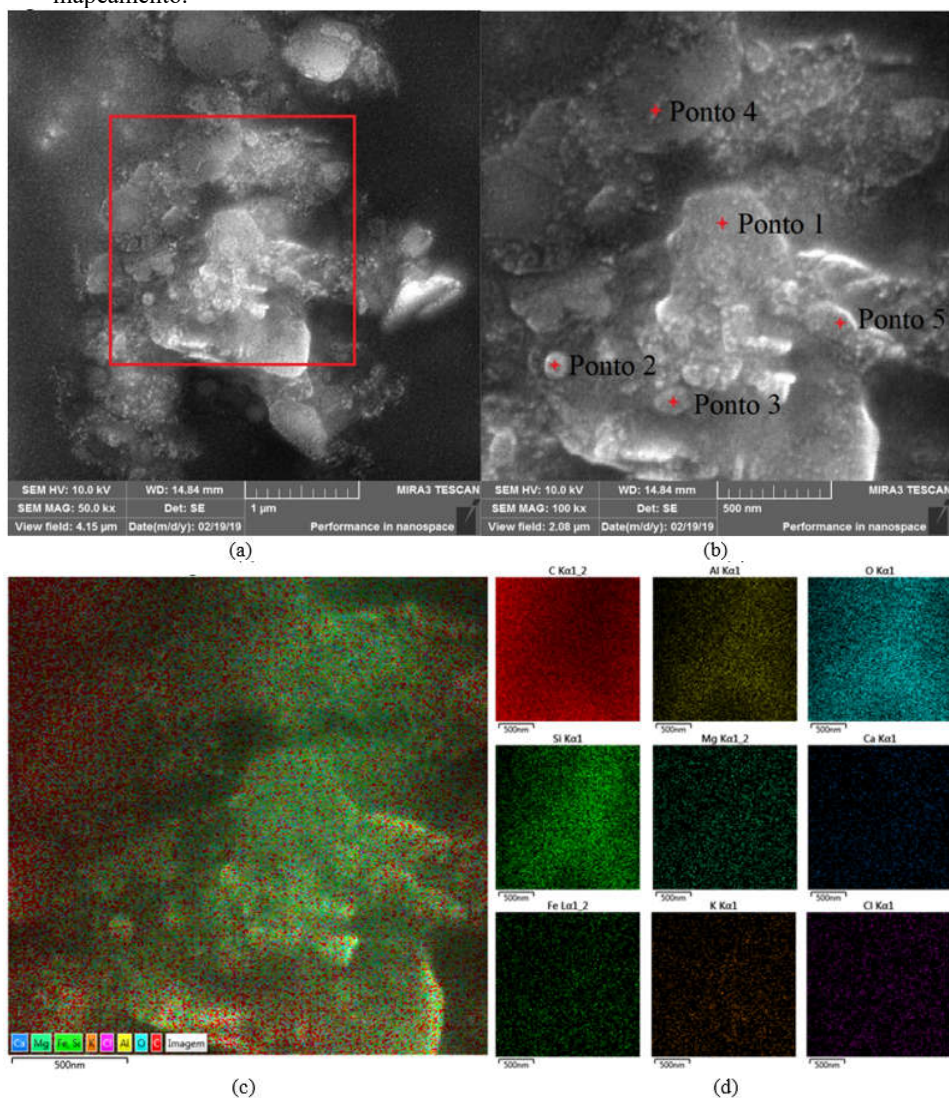
Elemento	Ponto 1(%)	Ponto 2(%)	Ponto 3(%)	Ponto 4(%)	Ponto 5(%)	Mapa(%)
C	77,7(2)	80,6(2)	75,7(2)	82,2(2)	77,2(2)	81,8(2)
O	19,8(2)	17,5(2)	21,6(2)	16,4(2)	20,2(2)	16,7(2)
Al	2,03(4)	1,69(4)	2,33(4)	1,28(3)	2,23(4)	1,24(3)
Si	0,29(2)	0,11(2)	0,22(2)	-	0,23(2)	0,07(2)
Ca	0,16(3)	0,16(3)	0,15(3)	0,17(3)	0,16(3)	0,19(2)

Fonte: O autor.

A Figura 5.20 apresenta os resultados de MEV-FEG para a fração argila do horizonte C1. Os pontos da Figura 5.20 (b) apresentam praticamente as proporções de Si e Al de 1:1, conforme a Tabela 5.14, indicando ser possivelmente os minerais caulinita e/ou muscovita.

O Ponto 1 é um provável mineral caulinita porque apresenta uma forma hexagonal, e como se sabe que a concentração de O é maior do que no mineral muscovita, fica mais evidente que seja caulinita. Nos Pontos 2, 3 e 4, que possuem menor concentração de O, são provavelmente minerais muscovita, e, além disso apresentam formas granulares e laminares. Para reforçar esta análise, vale lembrar que os minerais caulinita e muscovita foram quantificados pelo MR-DRX em concentrações de 50,7% e 12,9%, respectivamente.

Figura 5.20 – Micrografia do MEV-FEG na fração argila do horizonte C1: (a) região de 4,15  $\mu\text{m}$  x 4,15  $\mu\text{m}$ , indicando a região de ampliação, (b) região de 2,08  $\mu\text{m}$  x 2,08  $\mu\text{m}$ , indicando os pontos de análise via EDS, (c) EDS por mapeamento e (d) indicação dos elementos identificados pelo EDS por mapeamento.



Fonte: O autor.

Tabela 5.14 – Análise química elementar EDS pontuais e por mapeamento fração argila do horizonte C1 em porcentagem de massa.

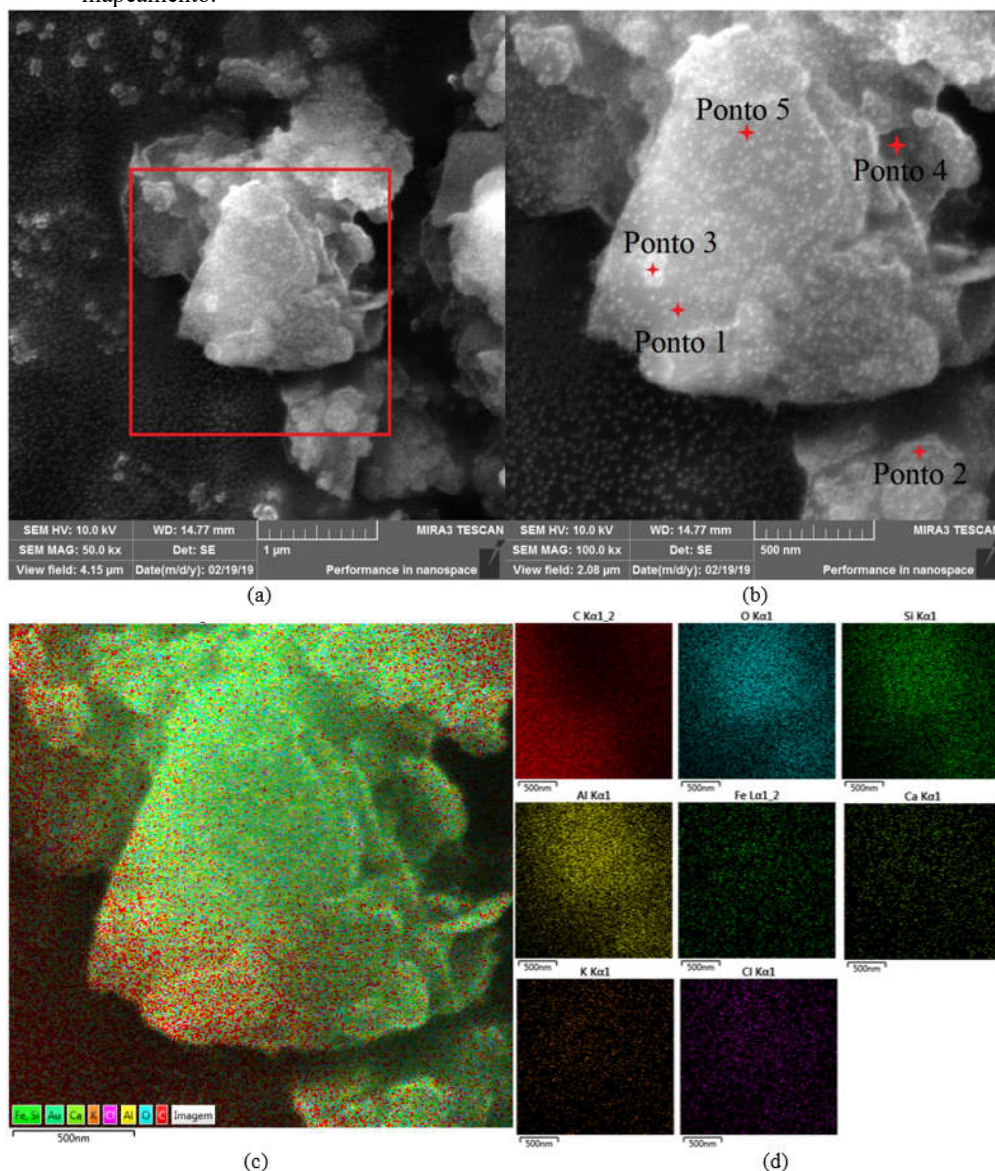
Elemento	Ponto 1 (%)	Ponto 2 (%)	Ponto 3 (%)	Ponto 4 (%)	Ponto 5 (%)	Mapa (%)
C	58,0(3)	68,2(3)	70,2(2)	68,8(2)	61,6(3)	68,4(2)
O	32,2(3)	25,1(2)	24,3(2)	25,9(2)	29,9(3)	24,9(2)
Al	4,06(5)	2,6(4)	2,27(4)	2,45(4)	3,68(5)	2,60(3)
Si	4,47(6)	2,5(4)	2,36(4)	2,62(4)	3,74(5)	2,78(4)
Cl	0,20(3)	0,12(2)	0,18(2)	0,10(3)	0,22(3)	0,14(2)
K	0,59(4)	0,48(3)	0,40(3)	0,16(3)	0,51(4)	0,35(3)
Ca	0,29(4)	0,29(3)	0,28(4)	-	0,35(4)	0,22(3)
Mg	0,13(2)	0,09(2)	-	-	-	0,08(2)
Fe	-	-	-	-	-	0,5(1)
Si/Al	1,1	0,96	1,04	1,07	1,02	1,07

Fonte: O autor.

Na micrografia obtida pelo AFM, Figura 5.17 © no modo fase, foram detectados materiais de três constituições diferentes. Portanto, com base nesta análise de MEV-FEG, é possível supor que duas constituições são caulinita e muscovita, e que as partículas maiores tendem ser a caulinita.

A Figura 5.21 apresenta os resultados de MEV-FEG para a fração argila do horizonte C2. As Figuras 5.21 (a) e (b), apresentaram as micrografias da amostra analisada onde se observa a forma lamelar.

Figura 5.21 – Micrografia do MEV-FEG na fração argila do horizonte C2: (a) região de 4,15  $\mu\text{m}$  x 4,15  $\mu\text{m}$ , indicando a região de ampliação, (b) região de 2,08  $\mu\text{m}$  x 2,08  $\mu\text{m}$ , indicando os pontos de análise via EDS, (c) EDS por mapeamento e (d) indicação dos elementos identificados pelo EDS por mapeamento.



Fonte: O autor.

A análise elementar, Figura 5.21 (b) que apresentam os pontos com os valores na Tabela 5.15, o teor de Al foi maior que do Si, em torno da razão da proporção do Si/Al de 0,77. Em análises anteriores, na micrografia feita por AFM no modo fase, Figura 5.17 (c), foram apresentados materiais de praticamente dois tipos, cujo material de menor quantidade e de menor tamanho aparenta estar agregado ao material de maior quantidade e de maior tamanho. No MR-DRX foi feita a quantificação mineralógica onde se obteve a predominância de apenas dois minerais que são de caulinita e gibbsita. Como a razão de Si/Al da caulinita é de 1,04, e a gibbsita não contém Si, predominando o Al em sua composição, a gibbsita agregada na caulinita explica a proporção de 0,77 de Si/Al, pois o aumento do Al diminui o valor desta razão de Si/Al.

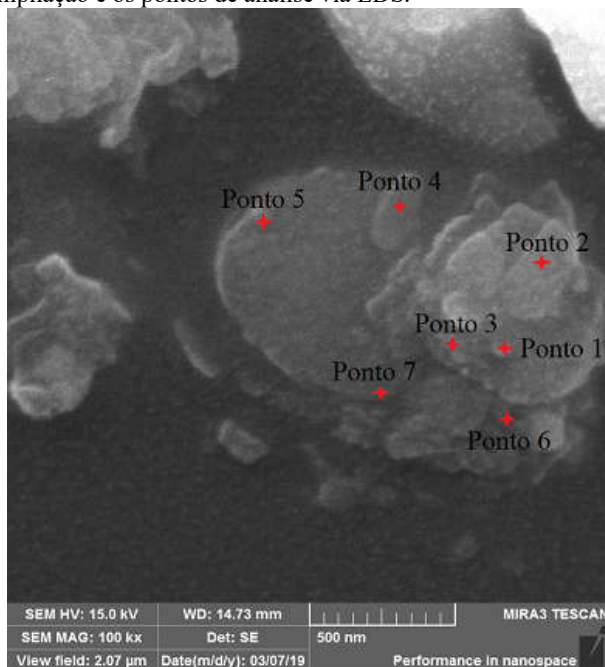
Tabela 5.15 – Análise química elementar EDS pontuais e por mapeamento fração argila do horizonte C2 em porcentagem de massa.

Elemento	Ponto 1 (%)	Ponto 2 (%)	Ponto 3 (%)	Ponto 4 (%)	Ponto 5 (%)	Mapa (%)
C	70,0(2)	55,6(3)	67,4(3)	46,7(4)	40,7(4)	61,6(3)
O	23,8(2)	32,8(3)	25,6(2)	38,1(3)	41,4(3)	28,9(2)
Al	3,00(4)	5,80(7)	3,44(5)	7,43(8)	8,65(9)	4,44(5)
Si	2,34(4)	4,86(6)	2,66(4)	5,53(7)	6,56(8)	3,42(4)
Cl	0,29(3)	0,40(3)	0,33(3)	0,67(4)	0,74(4)	0,37(3)
K	0,25(3)	0,17(4)	0,27(3)	0,32(4)	0,56(4)	0,29(3)
Ca	0,31(3)	0,36(4)	0,28(3)	0,68(5)	0,68(5)	0,39(4)
Fe	-	-	-	0,7(2)	0,6(2)	0,6(1)
Mg	-	-	-	-	0,10(3)	-
Si/Al	0,78	0,84	0,77	0,74	0,76	0,77

Fonte: O autor.

A Figura 5.22 também apresenta a micrografia de uma segunda região da fração argila do horizonte C2. Nos Pontos indicados na micrografia, as medidas de EDS indicaram praticamente as mesmas proporções de Si e Al, de 1:1, exceto do Ponto 3, na Tabela 5.16. As formas hexagonais, onde há pontos com proporção predominante, indicam ser de regiões que contém mineral caulinita. O Ponto 3 pode ser de um possível illita, devido a razão de Si/Al de 2,9.

Figura 5.22 – Micrografia do MEV-FEG na fração argila do horizonte C2, de uma segunda região indicando a região de ampliação e os pontos de análise via EDS.



Fonte: O autor.

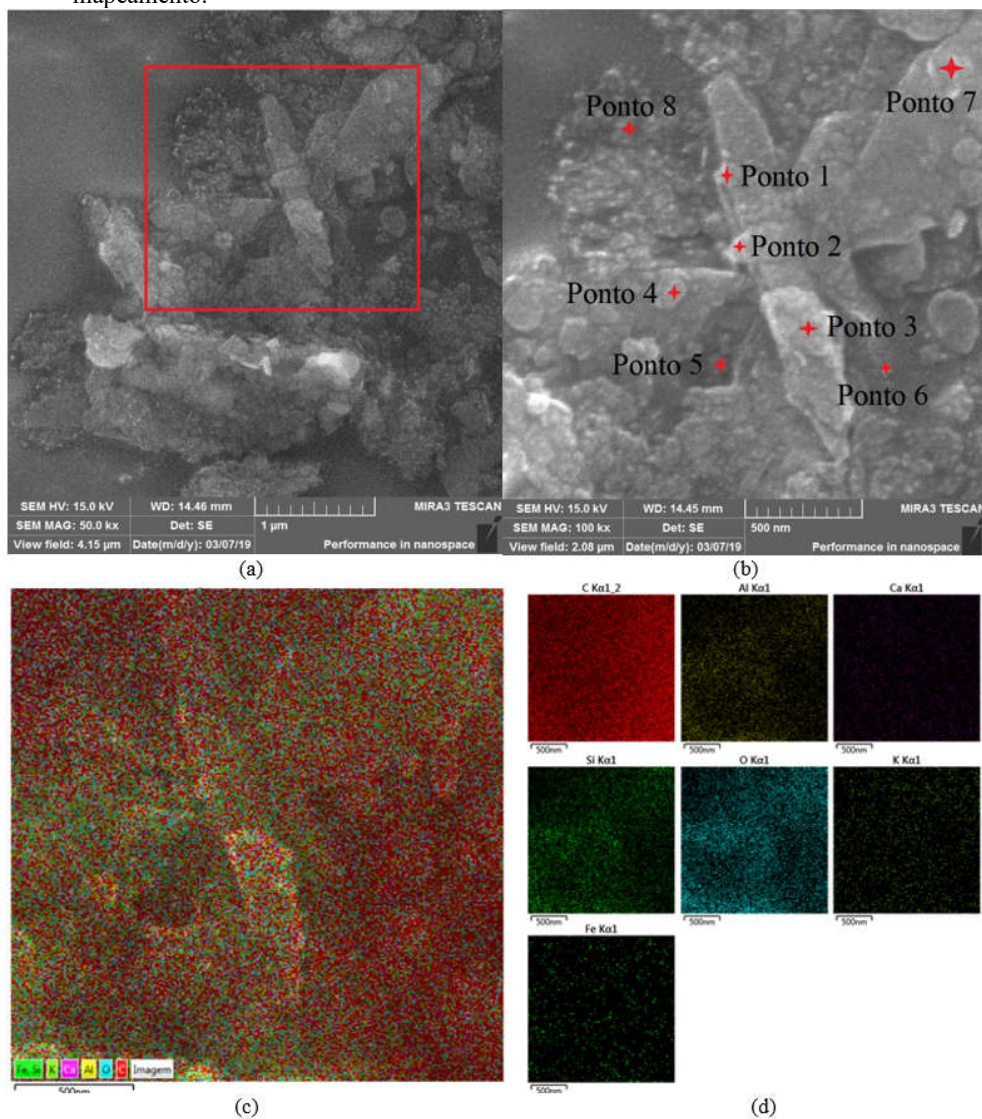
Tabela 5.16 – Análise química elementar EDS pontuais de uma segunda região da fração argila do horizonte C2 em porcentagem de massa.

Elemento	Ponto 1 (%)	Ponto 2 (%)	Ponto 3 (%)	Ponto 4 (%)	Ponto 5 (%)	Ponto 6 (%)	Ponto 7 (%)
C	65,7(2)	61,6(3)	66,7(2)	58,2(3)	58,2(3)	69,7(2)	72,7(3)
O	30,9(2)	33,3(3)	29,8(2)	35,9(3)	36,0(3)	27,7(2)	25,3(2)
Al	1,58(3)	2,13(3)	0,88(2)	2,75(3)	2,64(3)	0,90(2)	0,84(2)
Si	1,84(3)	2,37(3)	2,55(3)	2,90(3)	2,8(3)	1,62(2)	1,00(2)
Fe	-	0,39(4)	-	0,12(3)	0,23(3)	-	-
K	-	0,10(2)	-	0,11(2)	0,11(2)	-	0,09(2)
Ca	-	0,05(2)	-	-	-	-	0,05(2)
Mg	-	0,09(1)	-	0,05(1)	0,07(1)	-	-
Ti	-	-	-	-	-	0,09(2)	-
Si/Al	1,16	1,11	2,9	1,05	1,06	1,8	1,2

Fonte: O autor.

A Figura 5.23 apresenta os resultados de MEV-FEG para fração argila do horizonte C3 e a Tabela 5.17, o resultado da análise química elementar.

Figura 5.23 – Micrografia do MEV-FEG na fração argila do horizonte C3: (a) região de 4,15  $\mu\text{m}$  x 4,15  $\mu\text{m}$ , indicando a região de ampliação, (b) região de 2,08  $\mu\text{m}$  x 2,08  $\mu\text{m}$ , indicando os pontos de análise via EDS, (c) EDS por mapeamento e (d) indicação dos elementos identificados pelo EDS por mapeamento.



Fonte: O autor.

Tabela 5.17 – Análise química elementar EDS pontuais e por mapeamento fração argila do horizonte C3 em porcentagem de massa.

Elementos	Ponto 1 (%)	Ponto 2 (%)	Ponto 3 (%)	Ponto 4 (%)	Ponto 5 (%)	Ponto 6 (%)	Ponto 7 (%)	Ponto 8 (%)	Mapa (%)
C	71,2(3)	66,9(3)	71,1(3)	65,4(2)	71,3(3)	79,9(2)	70,2(3)	72,8(3)	72,9(3)
O	24,9(3)	28,8(3)	24,8(3)	29,6(2)	24,2(3)	18,1(2)	25,8(3)	23,7(3)	23,5(3)
Al	1,44(3)	1,80(3)	1,50(3)	2,10(3)	1,81(3)	0,67(2)	1,50(3)	1,37(3)	1,38(3)
Si	1,26(3)	1,67(3)	1,60(3)	2,00(3)	1,58(2)	0,62(2)	1,52(3)	1,18(3)	1,22(3)
K	0,15(2)	0,12(2)	0,11(2)	-	0,08(2)	-	0,19(2)	0,11(2)	0,08(2)
Ca	0,84(3)	0,65(3)	0,66(3)	0,74(3)	0,77(3)	0,79(3)	0,54(2)	0,89(3)	0,71(3)
Fe	0,21(5)	0,13(4)	-	0,21(5)	0,16(4)	-	0,16(4)	-	0,19(5)
Mg	0,06(2)	-	0,06(2)	-	-	-	-	-	-
Ti	-	-	0,10(3)	-	0,08(3)	-	0,09(2)	-	-
Si/Al	0,88	0,93	1,07	0,95	0,87	0,93	1,01	0,86	0,88

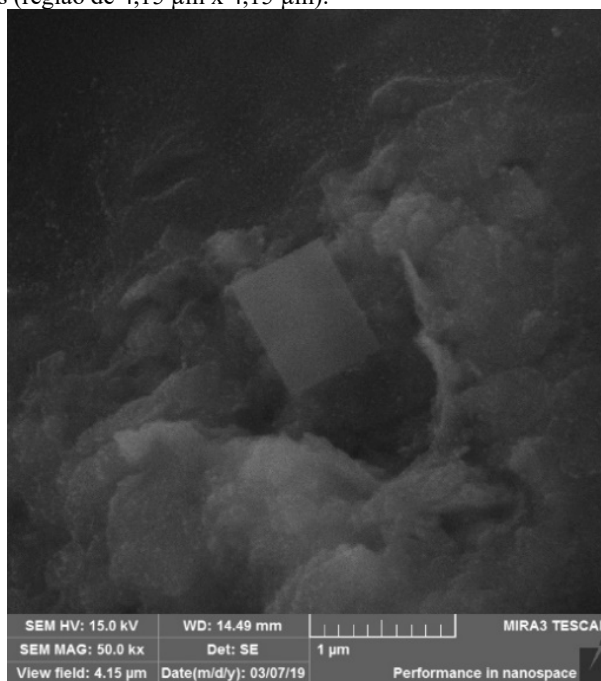
Fonte: O autor.



Pelo MR-DRX foi observada a predominância dos minerais calcita e caulinita de, respectivamente, 81,96% e 15,3%. Sabe-se que o mineral caulinita tende a apresentar forma hexagonal, como verificado em diversos resultados, porém, isto não foi observado nas Figura 5.23 (a) e (b), o que dá indícios de que são parte do mineral calcita. Também foram observadas partículas com diâmetro em torno de 50 nm. Esse resultado pode ser comparado com a micrografia do AFM, Figura 5.18, que também mostrou a distribuição de partículas com diâmetro em torno de 50 nm.

A Figura 5.24, mostra uma segunda região analisada por MEV-FEG para a fração argila do horizonte C3 e na mesma amostra. Nesta segunda região foi verificada uma forma retangular, que é uma das possíveis vistas a partir de uma das faces do mineral calcita que possui forma romboédrica (UNESP, 2019).

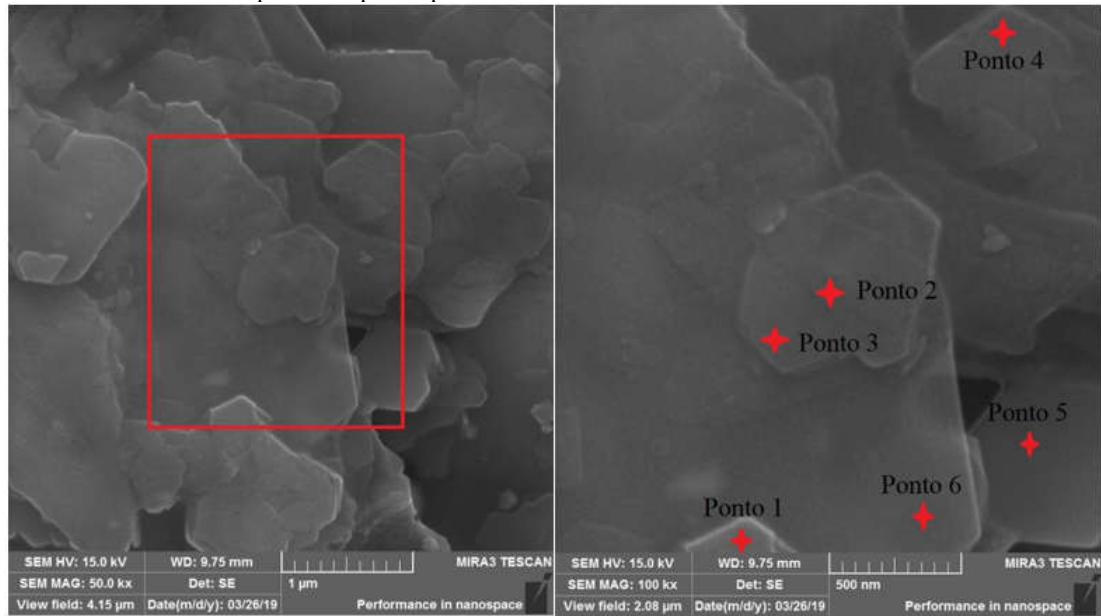
Figura 5.24 – Micrografia do MEV-FEG na fração argila do horizonte C3, de uma segunda região na resolução de 50.000 vezes (região de 4,15  $\mu\text{m}$  x 4,15  $\mu\text{m}$ ).



Fonte: O autor.

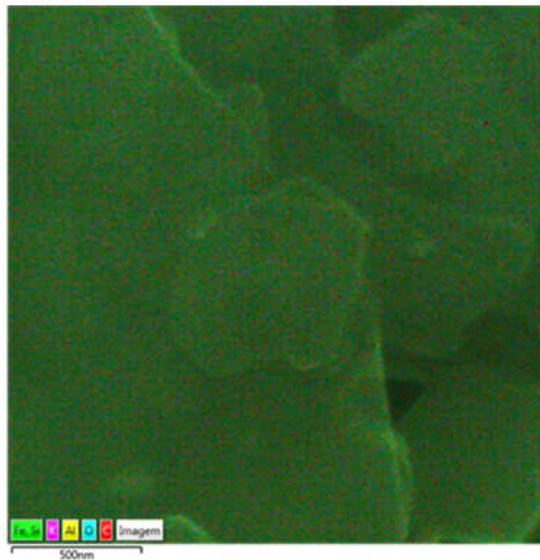
A Figura 5.25 apresenta micrografias e análise química elementar de amostra de caulinita natural. A análise foi realizada em ampliação de 50.000 e 100.000 vezes, e uma segunda ampliação, de 100.000 vezes, foi realizada EDS via MEV-FEG pontuais e por mapeamento, com resultado apresentado na Tabela 5.18.

Figura 5.25 – Micrografia do MEV-FEG de uma amostra de caulinita natural: (a) indicando a região de ampliação, (b) indicação dos pontos de análise via EDS, (c) EDS por mapeamento e (e) indicação dos elementos identificados pelo EDS por mapeamento.

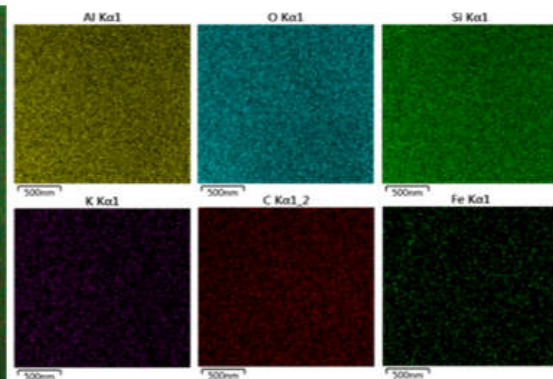


(a)

(b)



(c)



(d)

Fonte: O autor.

Tabela 5.18 – Análise química elementar EDS pontuais e por mapeamento da amostra de caulinita natural em porcentagem de massa.

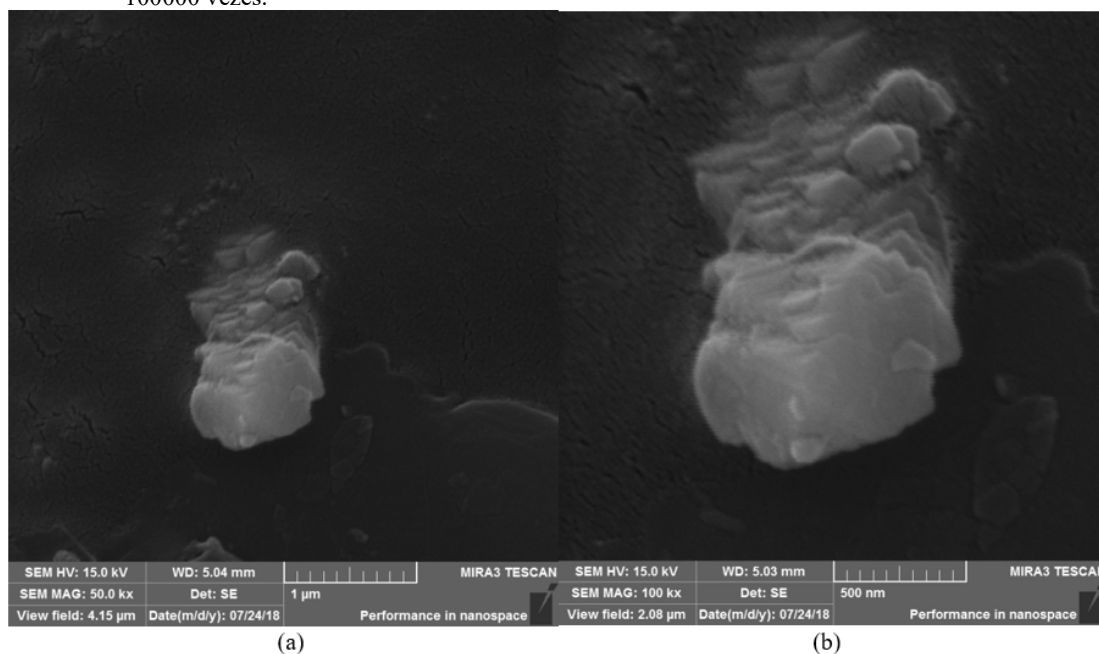
Elemento	1	2	3	4	5	6	Mapa
C	20,8(6)	22,9(5)	21,5(6)	21,0(5)	22,7(5)	23,4(5)	21,7(3)
O	53,5(5)	53,4(4)	53,9(4)	56,1(5)	53,1(4)	52,3(4)	54,6(2)
Al	11,8(1)	11,3(1)	12,0(1)	10,3(1)	11,8(1)	11,8(1)	11,44(7)
Si	11,7(1)	11,6(1)	12,0(1)	10,4(1)	11,9(1)	11,7(1)	11,60(7)
K	0,42(3)	0,42(3)	0,48(3)	0,28(3)	0,30(3)	0,36(3)	0,42(2)
Fe	0,30(6)	0,28(6)	-	0,23(6)	0,2(6)	0,31(6)	0,23(4)
Ti	-	-	0,21(4)	-	-	0,13(6)	-
N	1,5(4)	-	-	1,7(4)	-	-	-
Si/Al	0,99	1,03	1,00	1,01	1,01	0,99	1,01

Fonte: O autor.

Como pode ser visto, a análise do mineral caulinita natural apresentou a mesma proporção nas análises pontuais e por mapeamento, isto é, trata-se de concentrações iguais dos elementos Al e Si, em torno de 11,5% e de uma proporção de 1:1, Tabela 5.17, distribuído ao longo de toda superfície, conforme Figura 5.25.

Também foi realizada análise em uma segunda região da mesma amostra, e cuja micrografias estão apresentadas na Figura 5.26 para a esta região e sua respectiva ampliação. E em acordo com a literatura (COELHO; VIDAL-TORRADO, 2003, LUZ et al., 2008; SCHARDOSIN, 2018), a análise da amostra do mineral caulinita apresentou formatos hexagonais, hábito lamelar e a forma de “sanfona”.

Figura 5.26 – Micrografia do MEV-FEG de uma amostra de caulinita natural, com ampliação de (a) 50000 e (b) 100000 vezes.

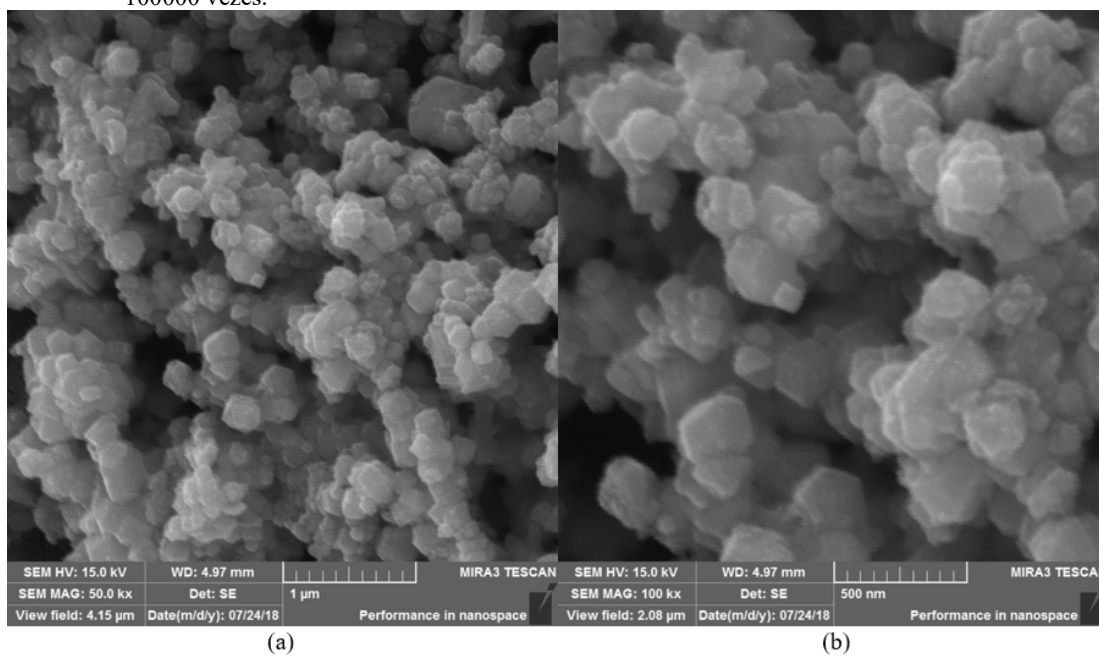


Fonte: O autor.

Com objetivo de interpretar as micrografias das amostras da fração argila dos horizontes A, C1, C2 e C3, também foram realizadas MEV-FEG de amostra natural de magnetita e rutilo, conforme apresentados nas Figuras 5.27 e 5.28.

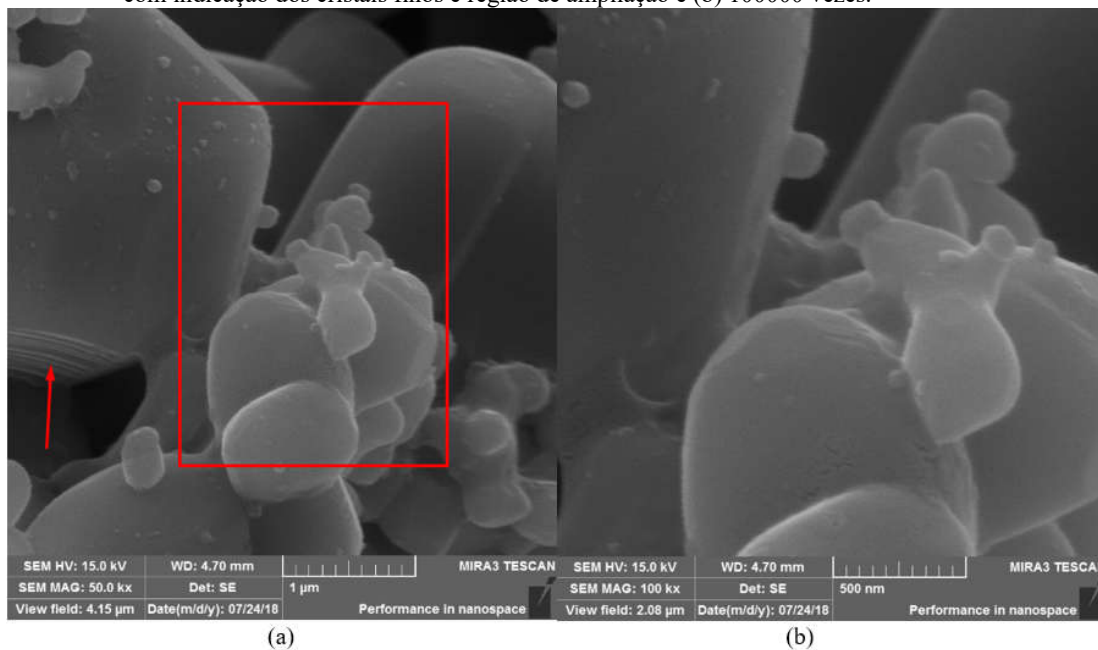
As amostras naturais de magnetita e rutilo são descritas como partículas inferiores a 5  $\mu\text{m}$ , porém as partículas observadas apresentaram tamanhos inferiores a 1  $\mu\text{m}$ , a magnetita apresentou tamanhos em torno de 250 nm; e o rutilo apresentou alguns tamanhos superiores a 2  $\mu\text{m}$ . Estas são informações complementares que pode explicar o maior teor de Fe na fração argila, observado no EDS e WDS, que é o principal elemento da magnetita observada nas frações argila pelo FTIR e pelo MEV-FEG que indicam predominar na fração argila; para o rutilo, as análises realizadas de EDS e WDS apresentaram maior teor de Ti na fração silte, e que os maiores picos de difração deste mineral no DRX coincidem com alguns picos de menores intensidade do quartzo.

Figura 5.27 – Micrografia do MEV-FEG de uma amostra de magnetita natural, com ampliação de (a) 50000 e (b) 100000 vezes.



Fonte: O autor.

Figura 5.28 – Micrografia do MEV-FEG de uma amostra de rutilio natural, com ampliação de (a) 50000 vezes com indicação dos cristais finos e região de ampliação e (b) 100000 vezes.



Fonte: O autor.

Portanto podendo, ser atribuído a identificação do rutilio no DRX da fração silte. Além disso, isto é, pela análise de MEV-FEG indicar que o rutilio tendem a ter tamanhos maiores que 2  $\mu\text{m}$ , ainda pode ser atribuído a sua dureza na escala de Mohs que é semelhante ao quartzo.

Ainda, pela análise de MEV-FEG, na amostra de rutilio natural, Figura 5.28, foi observado o hábito granular, tamanhos menores que 1  $\mu\text{m}$ , e prisma formado por cristais finos, com tamanhos superiores a 1  $\mu\text{m}$ , conforme apresentado na Figura 5.28 (a) indicado pela seta.

Portanto, com as análises de MEV-FEG foi possível relacionar as diversas formas que os minerais apresentam e suas respectivas composições químicas.

## 6 CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

Nas análises físicas, a densidade de partículas do horizonte A,  $2,615 \text{ g/cm}^3$ , do Neossolo Flúvico permitiu verificar o seu caráter flúvico, isto é, solo transportado, apresentando densidade de partículas bastante próximo do Neossolo Quartzarênico situado a montante da mesma topossequência do solo estudado. O horizonte C3, que possui cor clara, apresentou valor de densidade de partículas,  $2,64 \text{ g/cm}^3$ , bastante próximo dos encontrados na literatura para o quartzo, e que este mesmo horizonte apresentou alto teor de areia, 88%, e a classificação textural de areia. E considerando os valores de densidade de partículas e análise textural encontrados também para os horizontes C1, e C2:  $2,55 \text{ g/cm}^3$  de textura franco arenosa e  $2,49 \text{ g/cm}^3$  de textura franco arenosa; pode-se dizer que, de forma geral, o perfil apresenta textura arenosa.

Na fração argila foi realizada a análise dos tamanhos de partículas e os resultados indicaram tamanho de partículas inferiores a  $1 \mu\text{m}$ . Nesta técnica foram realizadas análises de DLS em diferentes concentrações, cujo resultados apresentaram as mesmas tendências, indicando apenas diferentes índices de polidispersividade.

As análises elementares realizadas por EDS e WDS indicaram o predomínio dos mesmos elementos, como Si, Al, Fe, K, Ti, S e Ca, exceto Mg que foi identificado pelo WDS. Também foi observado que o EDS tende a identificar Al em maior quantidade que o WDS, e o Ca é o elemento de maior imprecisão, para as duas técnicas, pois pode ser de origem externa uma vez que é utilizado para obter a fração argila.

A partir das análises qualitativas pelo FTIR e DRX, e com base na literatura que apresenta os possíveis minerais em Neossolos Flúvicos, as informações convergiram, confirmando a presença de minerais como caulinita, calcita, gibbsita, ilita, magnetita, montmorilonita, muscovita, quartzo e rutilio na TFSA e nas frações. Os resultados mostraram a compatibilidade entre os horizontes A, C1 e C2, sendo que estes dois últimos mostraram ser mais semelhantes, e os três apresentaram os mesmos minerais, exceto o horizonte C3 que apresentou número reduzido de diversidade de minerais.

Pelo MR-DRX, utilizando os softwares GSAS+ExpGUI, foi realizada a quantificação mineralógica da fração argila de cada horizonte, confirmando a presença dos minerais identificados na análise qualitativa. Nos horizontes A, C1 e C2, houve predomínio dos minerais: caulinita, valores entre 44,60 e 65,80% e de forma crescente de A para C2, gibbsita, entre 16,9 e 18,2%, com valor menor para C1 e ilita entre 4,5 e 13,8% com o menor valor para C2. E para o horizonte C3 há predomínio do mineral calcita no valor de 81,96%. Assim, a quantificação

mineral reforça os resultados qualitativos das análises de FTIR e DRX, ou seja, há compatibilidade entre os horizontes A, C1 e C2, uma vez que os três apresentam os mesmos minerais em sua constituição e, ainda, os horizontes C1 e C2 apresentam composição semelhante, e o horizonte C3 que apresentou número reduzido de diversidade de minerais e, portanto uma composição mineral distinta.

Nas técnicas de microscopias foram verificadas algumas das possíveis formas conhecidas dos minerais e seus tamanhos na fração argila. Pelo AFM foi observado melhor os tamanhos das partículas por estarem mais distribuídas no material, enquanto no MEV-FEG apresentavam aglomerados e empilhamentos. O mineral caulinita apresentou maior facilidade na identificação pelo MEV-FEG, onde se observou a forma hexagonal e se verificou, pela análise elementar pontuais via EDS, a presença de Al e Si na proporção ideal para este mineral.

Portanto, neste trabalho foram realizadas as análises que serviram para caracterizar o Neossolo Flúvico em relação às propriedades fundamentais e de mineralogia, com foco na fração argila, identificando as formas e associando a composição química conforme exposto anteriormente.

Pretende-se em trabalhos futuros:

Quantificar mineralogicamente a TFSA, as frações silte, areia e novamente as frações argila pelo MR-DRX, acrescentando a substituição isomórfica quando for necessário.

Obter a fração argila sem utilizar flocculante por meio de centrífuga, e realizar as mesmas caracterizações deste trabalho, dando prioridade ao MR-DRX do horizonte C3, para avaliar a diferença nos resultados.

Investigar com mais detalhes e obter mais informações sobre os minerais rutilo e calcita.

Relacionar a distribuição dos tipos de minerais conforme sua presença em cada fração da TFSA.

Realizar o estudo relacionado ao potencial Zeta.

Caracterizar mineralogicamente os horizontes de outros perfis de solos classificados como Neossolo Quartzarênico e Neossolo Litólico, da mesma topossequência.

## REFERÊNCIAS

- ANJOS, L. H. C. dos; JACOMINE, P. K. T.; SANTOS, H. G. dos; OLIVEIRA, V. A.; OLIVEIRA, J. B. de. VIII – Sistema Brasileiro de Classificação do Solo. In: KER, J. C.; CURI, N.; SCHAEFER, C. E. G. F.; VIDAL-TORRADO, P. (eds.). **Pedologia: fundamentos**. 1. ed. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, p. 1-21, 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6502 - Rochas e Solos**. Rio de Janeiro: ABNT, 1995.
- ALKIMIM, A. F.; LANI, J. L.; VELOSO, G. V.; MARGINS, J. A.; DEMATTÊ, J. A. M.; BERTOLDO, M. A. **Sensoriamento Remoto aplicado à identificação de minerais no solo**. XXXIV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. Florianópolis, 2013.
- ALMEIDA, W. L. de. **Quantificação mineral das fases cristalinas de um Argissolo Amarelo pelo Método de Rietveld**. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciências – Área de concentração: Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2015.
- BALAN, E.; LAZZERI, M.; MORIN, G.; MAURI, F. First-principles study of the OH stretching modes of gibbsite. **American Mineralogist**, v. 91, p. 115-119, 2006.
- BISH, D. L.; VON DREELE, R. B. **Clays and Clay Minerals** 37. p. 289-296, Keokuk, Iowa, USA. 1989.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à Difração de Raios X em Cristais**. Universidade Federal do Ceará. 2000.
- BRADY, N. C.; WEIL, R. R. **Elementos da Natureza e Propriedades dos Solos**. Tradução de Igor Fernando Lepsch. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.
- BRUKER. **Periodic Table of Elements and X-ray Energies**. 2015.
- CAPUTO, H. P. **Mecânica dos solos e suas aplicações**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, v. 1, 1988.
- CASTRO, E. D. G. **Análise das microestruturas magnéticas em Filmes de FeNi**. 2017. Dissertação (Mestrado em Física – Área de concentração: Física da matéria condensada). Universidade de Brasília, Brasília, 2017.
- CASTRO, P. H. M. de; VENDRAME, P. R. S.; PINESE, J. P. P. Mineralogia da fração argila de solos localizados em ilhas no alto Rio Paraná, PR/MS. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**. v.35, n. 2, p. 181-188, jul./dez. 2014. DOI: 10.5433/1679-0375. 2014.
- COELHO, M. R.; VIDAL-TORRADO, P. Caracterização e gênese de perfis plínticos desenvolvidos de arenito do grupo Bauru. II - Mineralogia. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 27, p. 495-507, 2003.
- CORRÊA, M. M.; KER, J. C.; MENDONÇA, E. S.; RUIZ, H. A.; BASTOS, R. S. Seção V – Gênese, Morfologia e Classificação do Solo – Atributos físicos, químicos, e mineralógicos de solos da região das várzeas de Sousa (PB). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 311-324, 2003.



CUSTÓDIO FILHO, R. O. **Recuperação e monitoramento de voçoroca em Neossolo Quartzarênico no município de Baliza, GO**. 2011. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás, Escola de Agronomia, 2011.

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

DAMIANI, F.; TATSCH, P. J. **IE 607 – Medidas para Caracterização e Análise de Materiais**. Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Elétrica.

DANA, J. D. **Manual de Mineralogia**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, v. 1, 1981.

DONAGEMMA, G. K. Análise Granulométrica. In: **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 3. ed. rev. e aum. Brasília, DF: Embrapa, 2017.

DRITS, V. A., ZVIAGINA, B. B.; MCCARTY, D. K.; SALYN, A. L. Factors responsible for crystal-chemical variations in the solid solutions from illite to aluminoceladonite and from glauconite to celadonite. **American Mineralogist**. v. 95, p. 348-361, 2010.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 3. ed. rev. e aum. Brasília, DF: Embrapa, 2017.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 2. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212 p.

ENOKI, T. A. **Caracterização por espalhamento de luz de dispersões aquosas de agregados lipídicos anônicos**. 2010. Dissertação de Mestrado (Física), Universidade de São Paulo. São Paulo. 2010.

FERREIRA, M. M. Caracterização física do solo. In: **Física do Solo**. Editor Lier, Q. de J. van. 1 ed. Viçosa. MG: Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, 2010.

GADSDEN, J. A. **Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds**. Chichester: Butterworth, 1975. 2. ed. 77 p.

GONÇALVES, D. **Caracterização mineralógica por difração de raios X e o método de Rietveld da fração argila de um Latossolo Vermelho distrófico em três manejos diferentes**. 2018. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada), Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2018.

**Google Earth**. Disponível em: <<https://earth.google.com/web/>>. Acesso em 22 abr. 2019.

GRAF, D. L. Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates. **The American Mineralogist**. Vol. 46. November-December. Illinois State Geological Survey, Urbana, Illinois. 1961.

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

JENNY, H. **Factors of soil formation: a system of quantitative pedology**. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1941.

KÄMPF, N.; CURI, N. Conceitos de solos e sua evolução histórica. In: KER, J. C.; CURI, N.; SCHAEFER, C. E. G. R.; VIDAL-TORRADO, P. (eds.). **Pedologia: fundamentos**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, p.1-21, 2012.

KLEIN, C; DUTROW, B. **Manual de Ciência dos Minerais**. 23. ed. Bookman. Tradução de Rui Menegat, Porto Alegre, 2012.

LARSON, A. C.; VON DRELEE, R. B. **General Structure Analysis System**. Los Alamos National Laboratory, 2004. 231 p.

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

LAB WRENCH, *Quantachrome Instruments – Stereopycnometer and Multipycnometer*. Disponível em: <<http://mobile.labwrench.com/equipment/9156/>>. Acesso em 8 out. de 2018.

LEPSCH, I. F. **Formação e Conservação dos Solos**. São Paulo: Oficina de Textos, 2010.

LEITE, W. C. **Qualidade de Refinamento do Método de Rietveld em Amostras de Solo**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências – Área de concentração: Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2012.

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

LICCARDO, A.; CHODUR, N. L. **Os minerais: elementos da geodiversidade**. Ponta Grossa: Editora: UEPG, 2017.

LICCARDO, A.; GUIMARÃES G. B.; PIMENTEL, C. S. (orgs.). **Minerais - Características e Principais Propriedades**. 2. ed. Ponta Grossa: Estúdio Texto, 2016. 28 p.

LIMA, H. N.; MELLO, J. W. V.; SCHAEFER, C. E. G. R.; KER, J. C.; LIMA, A. M. N. Seção II – Química e mineralogia do solo – Mineralogia e química de três solos de uma toposequência da bacia sedimentar do Alto Solimões, Amazônia Ocidental. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, p. 59-68, 2006.

LUNA DA SILVEIRA, G. C.; ACCHAR, W.; GOMES, U. U.; LABRINCHA, J. A.; MIRANDA, C. M. P.; LUNA DA SILVEIRA, R. V. **Avaliação do mineral caulinita presente em argilas portuguesas para uso em grês porcelanato** - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016, Natal, RN, Brasil.

LUZ, A. B.; CAMPOS, A. R. de; CARVALHO, E. A. de; BERTOLINO, L. C.; SCORZELLI, R. B. Argila/Caulim. In: LUZ, A. B.; LINS, F. F. (org.). **Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações** - 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM, 2008, v. 1, p. 257-294.

MAGALHÃES, R. C.; GOMES, R. C. M. **Mineralogia e química de solo de várzea e suas susceptibilidades no processo de Terras Caídas na comunidade do Divino Espírito Santo-AM**. Soc. & Nat., Uberlândia, 25 (3): 609-621, set/dez/2013.

MANSUR, H. S.; PEREIRA, M.; ORÉFICE, R. Cap. 7 - Técnicas de Caracterização de Materiais. In: ORÉFICE, R.; MANSUR, H. S.; PEREIRA, M. (Org.). **Biomateriais: Fundamentos e Aplicação**. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora Cultura Médica, 2005, v. 1, p. 185-236.

MALVERN PANALYTICAL, 2019. Disponível em: <<https://www.malvernpanalytical.com/br>>. Acesso em 8 out. de 2018.

MATTEUCCI, C.; DINIS, A. C.; GUIMARÃES, L. Cálculo e avaliação da incerteza estimada de medição de ensaios de análise de tamanho de partículas por espalhamento dinâmico de luz (DLS). **Revista IPT | Tecnologia e Inovação** v. 1, n. 5, ago., 2017.

MEDEIROS, J. da C.; CARVALHO, M. C. S.; FERREIRA, G. B. Solos. In: José Renato Cortez Bezerra. (org.). **Cultivo do algodão irrigado**. 2. ed. Campinas, SP: Embrapa Informática Agropecuária, 2006.

**MINERALOGY Database**. Disponível em: <<http://www.webmineral.com/>>. Acesso em 8 abr. 2019.

MOURA, M. J.; FIGUEIREDO, M. M. **Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de E. globulus**. 2002.

NARDY, A. J. R. **Mineralogia Óptica**. 2010. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/igce/petrologia/nardy/T4.pdf>>. Acesso em 8 abr. 2019.

NARDY, A. J. R. **Mineralogia Óptica e-learning**. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/igce/petrologia/nardy/bdindice.html>>. Acesso em 8 abr. 2019.

NASCIMENTO-DIAS, B. L.; OLIVEIRA, D. F.; ANJOS, M. J. dos. A utilização e a relevância multidisciplinar da fluorescência de raios X. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 39, n. 4, 2017.

NUNES, R. R.; REZENDE, M. O. O. **Recurso solo: propriedades e usos**. 1. ed. São Carlos: Editora Cubo, 2015.

OLIVEIRA JR, J. M.; ANDRÉO FILHO, N.; CHAUD, M. V.; GONÇALVES, M. M.; ARANHA, N.; LIMA JR, J. R. de. **Projeto e construção de um picnômetro a ar para caracterização de insumos e produtos farmacêuticos**. Universidade de Sorocaba, Campus Sorocaba, 2010.

OLIVEIRA, A. E. S. de; **Síntese, caracterização estrutural e térmica do composto nanoestruturado Bi<sub>3</sub>Ni**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2017.

SCHARDOSIN, J. **Caracterização da matéria orgânica humificada (ácido húmico) de solo por técnicas espectroscópicas, análise térmica e microscopia eletrônica**. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciências – Área de concentração: Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2018.

PARREIRA, P. S. **Metodologia de EDXRF e aplicações com um sistema portátil**. LFNATEC - Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada, v. 10, n. 01, jun. 2006.

PINTO, E. P.; RAMOS, G. Q.; FONSECA FILHO, H. D. da. **O Microscópio de Força Atômica (AFM): importante ferramenta no estudo da morfologia de superfícies na escala nanométrica**. Macapá, v. 3, n. 2, p. 41-50, jul./dez. 2013.

PORTUGAL, A. F. **Geoambientes de terra firme e várzea da região do Juruá, noroeste do Acre**. 2019. Doutorado (Tese – Solo e Nutrição de Plantas). Viçosa, 2009.

PRADO, H do. **Atalho Pedológico: Para classificar solos no campo**. Edição do autor. Piracicaba, 2013.

PRANDEL, L. V. **Integração de métodos de caracterização mineralógica de solos caulínicos**. 2015. Tese (Doutorado em Ciências – Área de concentração: Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2015.

QUANTACHROME INSTRUMENTS. **Multipicnometer Instruments Model: MVP-D160-E Operating Manual**. Inc. Boynton Beach, FL, 2009.

QUEIROZ, A.; KUROSAWA, R.; BARRETO, R. **Difração de Raios X**. Universidade de São Paulo. Instituto de Física de São Carlos. Laboratório Avançado de Física Computacional. Universidade de São Paulo. 2019.

RIBON, A. A.; FERNANDES, K. L.; JUNIOR, J. M.; BAHIA, A. S. R. DE S. **Caracterização de hematita e goethita em solos do bioma Cerrado**. XXXV Congresso Brasileiro de Ciências do Solo. O solo e suas múltiplas funções, 2015.

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

RODRÍGUEZ, E.; O. **Movimento de partículas em fluidos. Notas de aula, TA 631 – Operações Unitárias I**, UNICAMP, 2012. Disponível em: <[www.unicamp.br/fea/ortega/aulas/aula17 MovimentoParticulas.ppt](http://www.unicamp.br/fea/ortega/aulas/aula17%20MovimentoParticulas.ppt)>. Acesso em outubro de 2018.

SALVADOR, V. L. R. **Introdução à técnica de espectrometria de fluorescência de raios X**. Shimadzu. 2007.

SAMPAIO, E. **Mineralogia do solo**. Departamento de Geociências. Universidade de Évora, 2006. Disponível em: <<http://home.dgeo.uevora.pt/~ems/files/Anexo%20B-03.pdf>>. Acesso em 8 abr. 2019.

SANTANA, O. A.; EUCINAS, J. I.; INÁCIO, E. dos S. B.; VILAVERDE, J. L. J. **Relação entre o índice de avermelhamento do solo e o estoque de carbono na biomassa aérea da vegetação de cerrado**. Ciência Florestal, Santa Maria, 2013

SANTOS, E. S.; GAMA, E. M.; FRANÇA, R. S. da; SOUZA, A. S.; MATOS, R. P. **Espectrometria de fluorescência de raios x na determinação de espécies químicas**. ENCICLOPÉDIA BIOSFERA, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v. 9, n. 17; 2013.

SANTOS, H. G.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C. dos; OLIVEIRA, V. A. de; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A. de; ARAÚJO FILHO, J. C. de; OLIVEIRA, J. B. de; CUNHA, T. J. F. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5. ed. rev. e aum. Brasília, DF: Embrapa, 2018.

SCHARDOSIN, J. **Caracterização da matéria orgânica humificada (ácido húmico) de solo por técnicas espectroscópicas, análise térmica e microscopia eletrônica**. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciências – Área de concentração: Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2018.

SIIVOLA, J.; SCHMID, R. **List of Mineral Abbreviations** (2007). Disponível em: <[https://www.bgs.ac.uk/scmr/docs/papers/paper\\_12.pdf](https://www.bgs.ac.uk/scmr/docs/papers/paper_12.pdf)>. Acesso em 8 abr. 2019.

STOKES, G. G.; **On the Effect of the Internal Friction of Fluids on the Motion of Pendulums**. Transactions of the Cambridge Philosophical Society, Cambridge, v. 9, n. 2, p. 8-106, 1851.

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.

TEIXEIRA, W.; FAIRCHILD, T. R.; TOLEDO, M. C. M. de; TAIOLI, F. **Decifrando a Terra**. 2. ed. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 2009. 623 p.

TEIXEIRA, K. de C. **Estudo das propriedades eletroluminescentes de novos complexos tetrakis beta-dicetonatos de európio utilizados em OLEDs**. 2010. Dissertação (Mestrado Física), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 2010.

TERRA, J.; SANCHES, R. O.; BUENO, M. I. M. S.; MELQUIADES, F. L. **Análise Multielementar de solos: uma proposta envolvendo equipamento portátil de fluorescência de raios X**. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 35, n. 2, p. 207-214, jul./dez. 2014.

TIECHER, T. **A Química antes da Química do Solo**. 1. ed. Frederico Westphalen, Rio Grande do Sul: Editora URI, 2015, 92 p.

TILLEY, R. J. D. **Cristalografia: Cristais e estruturas cristalinas**. Oficinas de Texto, 2014.

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

UNESP, Departamento de Petrologia e Metalogenia. **Museu de Minerais, Minérios e Rochas Heinz Ebert**. Rio Claro, SP, 2019. Disponível em: <<https://museuhe.com.br/banco-de-dados/>>. Acesso em 8 abr. 2019.

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

WHITNEY, D. L.; EVANS, B. W. Abbreviations for names of rock-forming minerals. **American Mineralogist**, v. 95, p. 185–187, 2010.

YADA JUNIOR, G. M. **Propriedades geotécnicas do solo sob o depósito de resíduos de Rolândia-PR**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2014, 60 p.

YANAGUISAWA, V. A.; PIRES, L. F.; CORRECHEL, V.; SAAB, S. C.; BRINATTI, A. M. **Análise de tamanhos de partículas das frações argilas de um Neossolo em diferentes concentrações**. XXI Semana da Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2018.

YANAGUISAWA, V. A. **Caracterização inicial de um Neossolo**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Bacharelado em Física). Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2018.

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

WECHSLER, B. A.; LINDSLEY, D. H.; PREWITT, C. T. Crystal structure and cation distribution in titanomagnetites ( $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ). **American Mineralogist**. v. 69, p. 754-770, 1984.

WYCKOFF, R. W. G. Crystal Structures 1 **American Mineralogist**. p. 239-444, 1963.