

Universidade Estadual de Ponta Grossa
Programa de Pós-Graduação em Ciências
Área de Concentração: Física

Wellington Claiton Leite

**Qualidade do Refinamento do Método de Rietveld em
Amostras de Solo**

Ponta Grossa
2012

Wellington Claiton Leite

Qualidade do Refinamento do Método de Rietveld em Amostras de Solo

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Ciências, Área de Concentração: Física, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientador Prof. Dr. Sérgio da Costa Saab

Ponta Grossa
2012

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

L533q Leite, Wellington Claiton
Qualidade do refinamento do Método de Rietveld em amostras de solo / Wellington Claiton Leite. Ponta Grossa, 2012.
112f.

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

Orientador: Prof. Dr . Sérgio da Costa Saab

1.Difração de Raios X. 2. Fluorescência de Raios X. 3. Análise
Multivariada. 4. Fração Silte do solo. I. Saab, Sérgio da Costa. II.T.

CDD: 548.83

TERMO DE APROVAÇÃO

WELLINGTON CLAITON LEITE

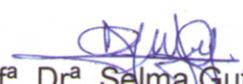
"QUALIDADE DO REFINAMENTO DO MÉTODO DE RIETVELD EM AMOSTRAS DE SOLO"

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. Sergio da Costa Saab
Departamento de Física, UEPG/PR


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


Prof.ª Dr.ª Selma Gutierrez Antonio
Departamento de Física, UNESP/ARARAQUARA/SP

Ponta Grossa, 02 de março de 2012.

Dedico A minha mãe, Neide Venâncio Martins

Agradecimentos

- *Primeiramente a Deus pelas oportunidades e iluminação durante a execução desse trabalho.*
- *Ao meu Orientador Prof. Dr. Sérgio da Costa Saab, pelos bons momentos vividos durante sete anos de trabalhos, incluindo dois de mestrado, por ser muita vezes mais um Pai do que um Orientador, obrigado pela ajuda financeira nos momentos difíceis. E por ser descontraído mesmo quando a água estava batendo no pescoço, e sempre sorrindo.*
- *Ao Prof. Dr. André Maurício Brinatti, mesmo não oficialmente Coorientador, muitas das idéias amadureceram após nossas conversas. Obrigado também pela ajuda financeira e pelos conhecimentos transmitidos, principalmente de Cristalografia.*
- *Aos Professores Dr. André Vitor Chavez de Andrade, Dr. Luiz Fernando Pires e Dr. Fábio Augusto de Meira Cássaro, pelas discussões e ideias para o trabalho.*
- *Aos amigos do Lab. de Física Aplicada a Solos e Ciências Ambientais, pelos bons momentos vividos, obrigado Sabrina, Fabiano, Prandel, Renato, Jaqueline, Wellington Luis, Carla e todos os demais, se esqueci de algum, desculpe-me! Todos foram ótimas companhias durante todo esse tempo de mestrado.*
- *As pessoas importantes na minha vida, pelas quais criei um afeto inestimável, essas pessoas me proporcionaram ótimos momentos durante a realização dessa dissertação, obrigados pelos risos e ótima companhia Marlon, Jessica, Talita, Fabiane e Maciel...*
- *A Josecler, muito obrigado por tudo, sem você nossa vida de mestrando seria infinitamente complicada, você é demais!*

- *Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para esse trabalho, espero que Deus possa lhes dar infinitamente mais do que me foi dado.*
- *Aos amigos e Professores da Universidade Federal Tecnológica do Paraná, foram dois anos de muito aprendizado!*
- *A agência financiadora Capes, pela bolsa de mestrado concedida.*

Resumo

O Método de Rietveld (MR) é uma ferramenta comumente utilizada no estudo de materiais policristalinos. Esse método aliado aos dados de difração de raios X (DRX), tem-se mostrado eficaz no estudo qualitativo e quantitativo de diversos tipos de amostras. Existem na literatura diversos programas computacionais que executam o algoritmo do método, no entanto, cada programa possui implementado diferentes funções de ajustes dos dados, entre elas, a função de perfil. Uma questão a ser levada em consideração em refinamentos pelo MR são as estruturas propostas para o padrão de DRX, modelos estruturais adequados são desejáveis para a descrição correta do padrão total de difração e de forma mais realística a amostra estudada. No que se refere à qualidade dos ajustes, utiliza-se índices de discordâncias (Índices R), esses são utilizados para avaliar a qualidade final do refinamento bem como sua convergência. Entretanto, sua forte dependência com a qualidade do equipamento utilizado e de características de preparação da amostra, tornam o principal desses índices (Índice S) duvidoso quanto a qualidade do refinamento. O Objetivo desse trabalho foi comparar os resultados do refinamento dos programas DBWS e GSAS, a partir desses resultados comparar os ajustes da estrutura cristalina realizada pelo dois programas e a adequação estrutural dessa as amostras estudadas. E também propor uma nova forma de análise da qualidade do refinamento, independente das condições de coleta de dados, para amostras de solo. Foram caracterizadas amostras da fração silte (partículas de tamanho entre 2-20 μm) de um Latossolo Vermelho distrófico, submetido aos sistemas de manejos: Plantio Convencional (PC), Plantio Direto (PD) e Preparo Mínimo (PM). A DRX revelou a presença dos minerais Gibbsita, Quartzo, Caulinita, Halosita, Goethita, Anatásio, Hematita, Muscovita e Vermiculita. Para quantificação de fases pelo MR, os programas concordam para as fases majoritárias. No DBWS não foi possível refinar as estruturas por completo, os índices de discordância convergiram para valores insatisfatórios. Com a função de perfil utilizada neste programa, não se conseguiu ajustar os alargamentos de picos de fases em baixa concentração, porém apresentou um bom ajuste das fases majoritárias. No GSAS, foi possível refinar todas as variáveis. Para o refinamento do GSAS os índices de discordância R foram comparados aos índices gerados pelo DBWS, no GSAS esses índices foram mais satisfatórios. A partir dessas informações a curva de diferença foi analisada, verificou-se que a mesma segue uma distribuição Gaussiana. A média e a *fwhm* dessa, serviram como parâmetros para avaliar a qualidade do refinamento. A técnica de Fluorescência de Raios X indicou a presença dos óxidos de Al, Si, Fe, Ti, K, Mg, Mn, P, Ca e Na citado aqui em ordem decrescente de concentração. Cálculos realizados para a concentração dos óxidos mostraram que entre os resultados do DBWS e do GSAS quando comparados a FRX, mostram que o GSAS apresenta os resultados mais similares da FRX. Uma ferramenta utilizada dentro do estudo estatístico de dados multivariados é a Análise das Componentes Principais, ela capacita a verificação do grau de correlações entre as amostras, utilizando-se dessa técnica foi possível verificar que as amostras diferem entre si devido a sua composição química.

Palavras-chave: Difração de Raios X, Fluorescência de Raios X, Análise Multivariada, Fração Silte do solo

Abstract

The Rietveld Method (RM) is a tool commonly used in the study of polycrystalline material. This method coupled with data from X-ray diffraction (XRD) has been shown to be effective in the qualitative and quantitative study of various samples. In the literature there are several computer programs that perform the algorithm of the method, however, each program has implemented different functions fits the data, including the profile function. One issue to be considered in the refinements MR structures are proposed for the XRD pattern, appropriate structural models are desirable for the correct description of the total diffraction pattern, more realistically describing the study sample. With regard to the quality of settings, using indices of disagreements (index R), these are used to evaluate the quality of the final refinement as well as their convergence. However, its strong dependence on the quality of equipment used and the characteristics of sample preparation, these become the major indexes (index S) doubtful about the quality of refinement. The objective of this study was to compare the results of the refinement program GSAS and DBWS, from these results to compare the crystal structure of the adjustments made by the two programs and structural adequacy of the samples studied. And also propose a new way of assessing the quality of refinement, independent of data collection for soil samples. Samples were characterized from silt (particle size between 2-20 μm) of a Dystrophic Red Latosol submitted to management systems: conventional tillage (CT), no-tillage (NT) and minimum tillage (MT). The XRD revealed the presence of the minerals gibbsite, quartz, kaolinite, halloysite, goethite, anatase, hematite, muscovite and vermiculite. For quantification by RM phase, the programs agree to the majority phase. In DBWS was not possible to refine the structures completely, the rates of disagreement values converged to unsatisfactory. The profile function used in this program, failed to adjust the enlargements of peaks of phases at low concentration and presents a good fit of the majority phases. In GSAS, it was possible to refine all variables. For the GSAS refinement of the levels of disagreement were compared to R indices generated by DBWS in GSAS these indices were more satisfactory. From this information the difference curve was analyzed, it was found that it follows a Gaussian distribution. The mean and *fwhm* of the Gaussian distribution, were used as parameters for evaluating the quality of refinement. The technique of X-ray fluorescence indicated the presence of oxides of Al, Si, Fe, Ti, K, Mg, Mn, P, Ca and Na in order of decreasing concentration. Calculations performed concentration of oxides showed that among the results of the GSAS and DBWS compared with XRF show that the GSAS presents the results more similar than FRX. A tool used in the statistical analysis of multivariate data is the Principal Components Analysis, it is able to check the degree of correlation between samples, using this technique was verified that the samples differ due to their chemical composition.

Key-words: X-Ray Diffraction, X-Ray Fluorescence and Multivariate Analysis, silt soil.

Lista de Figuras

2.1	Simulação da forma do pico de difração, para ($\eta = 0,5$).	32
3.1	Mesa adaptada com tubos de PVC utilizados no fracionamento físico das amostras de solo.	48
3.2	Utilização dos modelos disponíveis para o ajuste da FWHM no perfil de difração, sendo um isotrópico, e outro anisotrópico, onde esse considera efeitos de microdeformações presentes nos cristais.	57
4.1	Gráfico de Rietveld para o refinamento das amostras na profundidade de 0 - 20 cm. A Radiação de fundo foi ajustada por interpolação linear no DBWS (figuras a, c, e) e no GSAS (figuras b, d, f) pela parte cossenoidal da Série de Fourier. A curva vermelha na parte inferior do gráfico é a diferença entre o padrão observado ($y_{obs.}$) e o calculado ($y_{calc.}$).	62
4.2	Gráfico de Rietveld para o refinamento das amostras na profundidade de 20-40 cm. A Radiação de fundo foi ajustada por interpolação linear no DBWS (figuras a, c, e) e no GSAS (figuras b, d, f) pela parte cossenoidal da Série de Fourier. A curva vermelha na parte inferior do gráfico é a diferença entre o padrão observado ($y_{obs.}$) e o calculado ($y_{calc.}$).	63

4.3	Gráfico de Rietveld para o refinamento das amostras na profundidade de 40-60 cm. A Radiação de fundo foi ajustada por interpolação linear no DBWS (figuras a, c, e) e no GSAS (figuras b, d, f) pela parte cossenoidal da Série de Fourier. A curva vermelha na parte inferior do gráfico é a diferença entre o padrão observado ($y_{obs.}$) e o calculado ($y_{calc.}$).	64
4.4	Modelo estrutural da Gibbsita, grupo espacial $P2_1/n$. Em (a) é apresentado o modelo proposto no refinamento do DBWS, onde a estrutura foi parcialmente refinada e em (b) modelo obtido após o refinamento da estrutura completa no GSAS.	67
4.5	Valores de R_B obtidos pelo refinamento no DBWS, no gráfico são apresentados esses valores para cada fase (mineral) e para todas as amostras. . . .	68
4.6	Valores de R_F obtidos pelo refinamento no DBWS, no gráfico são apresentados esses valores para cada fase mineral e para todas as amostras. . . .	69
4.7	Ajuste da FWHM realizada pelo DBWS e pelo GSAS para o Quartzo na amostra PC 0020.	71
4.8	Ajuste do perfil de difração para o Quartzo no plano (101). Onde o seguimento pontilhado representa as intensidades observadas e o contínuo as intensidades calculadas, abaixo deles a curva de diferença entre eles.	72
4.9	Ajuste da FWHM realizada pelo DBWS e pelo GSAS para a Gibbsita na amostra PC 0020.	72
4.10	Ajuste do perfil de difração para o Gibbsita da amostra PC 0020 no plano (002). Onde o seguimento pontilhado representa as intensidades observadas e o contínuo as intensidades calculadas, abaixo deles a curva de diferença entre eles.	73
4.11	Ajuste da FWHM realizada pelo DBWS e pelo GSAS para a Caulinita na amostra PC 0020.	74
4.12	Ajuste do perfil de difração para a Caulinita da amostra PC 0020 no plano (002).	74

4.13	Índices R_P , R_{WP} e S de qualidade de refinamento para o perfil, a concordância entre o padrão observado e o calculado implica que esses valores venham a convergir para 1 %.	76
4.14	Histogramas da curva de diferença $(y_{obs.} - y_{calc.})$.	78
4.15	Distribuição da curva de diferença para amostra Y_2O_3 , disponível junto ao GSAS, <i>ffd</i> apresenta a tendência da distribuição ser gaussiana.	81
4.16	Razão $(y_{obs.} - y_{calc.})/y_{obs.}$ para (a) Y_2O_3 e (b) PC 0020, observa-se que os pontos estão distribuídos em função de 2θ em torno de um ponto médio, determinado pela média μ .	82
4.17	Histograma da curva de diferença normalizada pela intensidade observada para a amostra Y_2O_3 do GSAS, $(y_{obs.} - y_{calc.})/y_{obs.}$, na figura também é mostrado a <i>fwhm</i> da distribuição e a sua média para o ajuste gaussiano.	82
4.18	Evolução da FWHM para a razão $(y_{obs.} - y_{calc.}) / y_{obs.}$ da amostra PC 0020, em função do número de pontos coletados. Na figura também é mostrado intervalos regulares em 2θ , correspondendo a cada parcela onde a FWHM foi avaliada.	83
4.19	Histogramas da curva de diferença normalizada pela intensidade observada, $(y_{obs.} - y_{calc.})/y_{obs.}$.	84
4.20	Porcentagem em massa para casa fase (mineral) nas amostras, na profundidade de 0 - 20 cm e nos três sistemas de manejo PC, PM e PD, o desvio padrão é indicado pela barra de erro.	86
4.21	Porcentagem em massa para casa fase (mineral) nas amostras, na profundidade de 20 - 40 cm e nos três sistemas de manejo PC, PM e PD, o desvio padrão é indicado pela barra de erro.	87
4.22	Porcentagem em massa para casa fase (mineral) nas amostras, na profundidade de 40 - 60 cm e nos três sistemas de manejo PC, PM e PD, o desvio padrão é indicado pela barra de erro.	88

4.23	Gráfico da comparação dos teores de óxidos constituintes da amostra na profundidade de 0 - 20 cm, obtidos do refinamento pelo GSAS, DBWS e FRX quantitativa.	90
4.24	Gráfico da comparação dos teores de óxidos constituintes da amostra na profundidade de 20 - 40 cm, obtidos do refinamento pelo GSAS, DBWS, FRX quantitativa.	91
4.25	Gráfico da comparação dos teores de óxidos constituintes da amostra na profundidade de 40 - 60 cm, obtidos do refinamento pelo GSAS , DBWS e FRX quantitativa.	92
4.26	PCA realizada para as amostras na profundidade de 0 - 20 cm, (a) ACP para FRX quantitativa, matriz de dados (3x9), correspondente a 3 amostras e 9 óxidos; (b) FRX semi-quantitativa, matriz de dados (9x9), correspondendo a 3 amostras (três repetições de medidas) e 9 elementos, Em (c) Combinações lineares das componentes principais obtidas pela FRX quantitativa para representar os óxidos. Os Óxidos de Ti, Si, K, Mg e Na influenciam a amostra PC 0020 e óxidos de Al, Fe, Mn e P influenciam as amostras PM 0020 e PD 0020.	95
4.27	PCA realizada para as amostras na profundidade de 0 - 20 cm, (a) ACP para FRX quantitativa, matriz de dados (3x9), correspondente a 3 amostras e 9 óxidos; (b) FRX semi-quantitativa, matriz de dados (9x9), correspondendo a 3 amostras (três repetições de medidas) e 9 elementos, Em (c) Combinações lineares das componentes principais obtidas pela FRX quantitativa para representar os óxidos. Os óxidos de Al e Na, estão diferenciando as amostras PD 2040 e Pm 2040, os demais óxidos distinguem a amostra PC 2040.	96

4.28 PCA realizada para as amostras na profundidade de 40 - 60 cm, (a) PCA para FRX quantitativa, matriz de dados (3x9), correspondente a 3 amostras e 9 óxidos; (b) FRX semi-quantitativa, matriz de dados (9x9), correspondendo a 3 amostras (três repetições de medidas) e 9 elementos, Em (c) Combinações lineares das componentes principais obtidas pela FRX quantitativa para representar os óxidos. Os óxidos de Al e Na, estão diferenciando as amostras PD 2040 e Pm 2040, os demais óxidos distinguem a amostra PC 2040. 97

Lista de Tabelas

3.1	Nomenclatura da amostra, sistema de manejo empregado e profundidade	47
3.2	Informações sobre o mineral Quartzo utilizado nas análises do MR	50
3.3	Informações sobre o mineral Gibbsita utilizado nas análises do MR.	51
3.4	Informações sobre o mineral Hematita utilizado nas análises do MR.	51
3.5	Informações sobre o mineral Rutílio utilizado nas análises do MR.	52
3.6	Informações sobre o mineral Goethita utilizado nas análises do MR.	52
3.7	Informações sobre o mineral Caulinita utilizado nas análises do MR.	53
3.8	Informações sobre o mineral Habilita utilizado nas análises do MR.	54
3.9	Informações sobre o mineral Muscovita utilizado nas análises do MR.	55
3.10	Informações sobre o mineral Vermiculita utilizado nas análises do MR.	56
4.1	Concentração de óxidos determinados pela FRX quantitativa nas amostras, as concentrações são expressas em gKg^{-1}	60
4.2	Estrutura do mineral Gibbsita da amostra PC 0020, refinada no DBWS.	66
4.3	Estrutura do mineral Gibbsita da amostra PC 0020 refinada no GSAS. O desviou padrão é indicado entre parênteses.	66

Lista de Abreviaturas e Símbolos

EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy;</i>
FWHM	<i>Full width at half maximum ;</i>
<i>fwhm</i>	Adotou-se em minúsculo para largura a meia altura da curva de distribuição das diferenças;
DRX	Difração de Raios X;
FRX	Fluorescência de Raios X;
PCA	<i>Principal Component Analysis;</i>
MR	Método de Rietveld;
fd	Fator de Forma da Distribuição.
<i>y_{obs.}</i>	Intensidade observada no i-ésimo passo;
<i>y_{calc.}</i>	Intensidade calculada no i-ésimo passo;
S_R	Rugosidade de superfície;
S_p	Fator de escala;
Ab	Fator de absorção;
$F(hkl)$	Fator de estrutura;
$\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$	Função de perfil que aproxima os efeitos das características instrumentais e da amostra;
As	Assimetria de perfil;
L_k	Fator de Lorentz, polarização e multiplicidade;
P_k	Orientação preferencial;

y_{bi}	Contribuição de radiação de fundo;
G	Função Gaussiana;
L	Função Lorentziana;
η	Parâmetro de mistura da função Pseudo-Voigt;
H_k	Largura total a meia altura;
θ_k	Ângulo de difração de Bragg ;
$2\theta'$	Deslocamento angular ;
T_s	Transparência;
S_s	Posição da amostra em relação a fonte de raios X e o detector;
Φ_m	Função Pseudo-Voigt modificada;
Γ	Alargamento total do perfil;
Γ_g	Alargamento Gaussiano ;
Γ_L	Alargamento Lorentziano;
Γ_m	Alargamento total do perfil considerando microdeformação;
Γ_{gm}	Alargamento Gaussiano por microdeformação ;
Γ_{Lm}	Alargamento Lorentziano por microdeformação;
σ_s	Peso do alargamento Gaussiano por microdeformação;
γ_s	Peso do alargamento Lorentziano por microdeformação;
Γ_s	Parâmetro que fornece o peso de σ_s e γ_s ;
$\sigma[y_{obs.}]$	Incerteza padrão;
S	Parâmetro que avalia a qualidade do refinamento;
x_{ij}	Matriz de dados multivariados;
r_{ik}	Matriz de correlação;
η_{vis}	Viscosidade;
D	Tamanho médio de partícula.

Sumário

Lista de Figuras	9
Lista de Tabelas	14
Lista de Abreviaturas e Símbolos	15
Sumário	17
1 Introdução	19
2 Métodos de Análise - Método de Rietveld e Análise Estatística Multi- variada	27
2.1 Introdução	27
2.1.1 Método de Rietveld	27
2.1.2 Cálculo da Intensidade dos Picos de Difração	28
2.1.3 Descrição dos Termos do Cálculo de Intensidade	29
2.2 Análise Estatística Multivariada	40
3 Material e Métodos	46
3.1 Introdução	46
3.2 Materiais	46
3.2.1 Amostras	46
3.3 Métodos	47
3.3.1 Obtenção da Amostra	47

3.4	Condição de Coleta e Análises dos Dados	49
3.4.1	Fluorescência de Raios X	49
3.4.2	Difração de Raios X	49
3.4.3	Programas Computacionais Utilizados	50
3.5	Estruturas Cristalinas Propostas	50
3.6	Propostas para o Cálculo da FWHM	56
3.6.1	FWHM no DBWS	57
3.7	Quantificação de Fases	57
4	Resultados e Discussões	59
4.1	Introdução	59
4.2	Fluorescência de Raios X	60
4.3	Difração de Raios X e Método de Rietveld	60
4.3.1	Refinamento pelo Método de Rietveld	61
4.3.2	Análise Estatística Multivariada	93
4.4	Considerações Gerais	98
5	Conclusão e Trabalhos Futuros	102
	Referências Bibliográficas	104

Capítulo 1

Introdução

O Método de Rietveld (MR) é uma ferramenta comumente utilizada no estudo de materiais policristalinos. O método baseia-se na aproximação de parâmetros instrumentais e da amostra, obtidos por meio de modelos matemáticos, afim de descrever a forma do padrão total de difração, esse coletado a partir do método do pó (RIETVELD, 1967, 1969).

Rietveld (1967) propôs inicialmente para a função de perfil ¹ uma distribuição Gaussiana com FWHM ² descrita por Caglioti, Paoletti e Ricci (1958). A partir da FWHM é possível descrever propriedades físicas da amostra, como por exemplo, tamanho médio de cristalito (PATTERSON, 1939).

A evolução do método levou a descrição do pico para uma função de distribuição do tipo Pseudo-Voigt, combinação linear de uma função Gaussiana e Lorentziana, onde a contribuição da distribuição de Gauss e de Lorentz é função linear em 2θ , no entanto existem diversos formalismos de descrição, como pode ser verificado em Young (2002).

Thompson et al. (1987) e Stephens (1999) descrevem a FWHM em termos de modelos isotrópicos e anisotropias, respectivamente, no qual é levado em consideração propriedades físicas da amostra. A FWHM nesses formalismos é separada de acordo com sua função distribuição, Gaussiana ou Lorentziana, e a combinação não linear dessas fornece a FWHM total do pico.

¹Função que descreve a forma do pico de difração.

²Largura total a meia altura, do inglês *full width at half maximum*.

E a porção Gaussiana e Lorentziana do pico de difração também é modificada, sendo definida em termos de um acoplamento de alargamentos, Gaussianos e Lorentzianos (THOMPSON et al., 1987).

Outra informação importante que o MR fornece é a quantificação de fases, expressa por meio da concentração em massa para uma determinada fase presente na amostra, quando há uma mistura de componentes (HILL; HOWARD, 1987).

Para acompanhar a convergência e qualidade do refinamento são definidos índices de discordâncias, denominados índices R (JANSEN; SCHÄFER; WILL, 1994; MCCUSKER et al., 1999; YOUNG, 1995, 2002). Esses definidos a partir das intensidade calculadas ($y_{Calc.}$) e observadas ($y_{Obs.}$) e devem convergir a 1 no final do refinamento, quando o padrão de difração calculado se ajusta de forma ideal ao observado.

Há na literatura diversos programas computacionais para o refinamento pelo MR, entre eles o FullProf (RODRIGUEZ-CARVAJAL, 1993), Rietan (IZUMI; IKEDA, 2000), DBWS (WILES; YOUNG, 1981; YOUNG et al., 1995; BLEICHER et al., 2000), GSAS (LARSON; DREELE, 1994; TOBY, 2001).

O DBWS foi criado e aprimorado por Wiles e Young (1981) e Bleicher et al. (2000), respectivamente. Atualmente, é pouco utilizado, devido as facilidades de operação e aprimoramentos que os outros programas possuem.

O GSAS foi desenvolvido por Larson e Dreele (1994), esse pode ser acessada por meio da interface EXPGUI, desenvolvida por Toby (2001), o que o torna mais amigável, além de possuir funções de ajuste mais sofisticadas que o DBWS, como por exemplo a correção de orientação preferencial por harmônicos esféricos descritos por Popa (1992).

O uso dos dados de difração de raios X (DRX) de análises de amostras naturais, essas incluindo solos, com o MR, é relatado na literatura, nos trabalhos de Eberl et al. (1990), Weidler et al. (1998), Belovitskaya, Pekov e Kabalov (2000), Srodon et al. (2001), Brinatti (2001), Fernandes-Machado e Miotto-Bigatão (2007), Ferrari, Toledo e Atencio (2007), Alves et al. (2007), Gonçalves (2007), Alves et al. (2008), Brinatti et al. (2010) e Leite (2008), e esses mostram o potencial da aplicação dessa técnica e método,

para fornecer informação a respeito de características físicas e químicas, para amostras naturais, cuja desordem estrutural é considerável.

Weidler et al. (1998) utilizam o MR para caracterização e quantificação de minerais de um solo proveniente da República do Mali. O programa utilizado para refinamento foi o *Rietveld software package WYRIET*. Nessas análises foram aplicadas as funções de perfil de Lorentz Modificada e Pseudo-Voigt, a FWHM foi modelada utilizando uma função quadrática em $\tan\theta$ descrita por Caglioti, Paoletti e Ricci (1958).

O solo estudado foi separado na profundidade de (0,20 - 0,45 m) e (1,35 - 1,60 m). Eles constataram que para a amostra na profundidade de (0,20 - 0,45 m), $59,0 \pm 1,5$ % do porcentual em massa consiste de Quartzo; $28,9 \pm 1,7$ % de Caulinita; $6,2 \pm 0,8$ % de Goethita; $5,2 \pm 0,5$ % de Hematita e $0,7 \pm 0,3$ % de Anátasio.

Para avaliar a qualidade do refinamento Weidler et al. (1998) utilizaram o índice de discordância R_{wp} , este índice convergiu para 5,3 %, o valor estatisticamente esperado R_{esp} para esse índice é de 2,5 %, e o fator de qualidade S , convergiu para 2,1. Esses resultados mostram a boa qualidade do refinamento, um refinamento é considerado satisfatório quando se é atingindo baixos índices de discordâncias, em especial o fator S , definido como a razão R_{wp}/R_{esp} .

Weidler et al. (1998) relataram que somente nas fases Hematita, Goethita e Quartzo as coordenadas atômicas foram refinadas, para Caulinita e Anátasio essas permaneceram inalteradas. Por fim, os autores concluíram que a quantificação poderia ser melhorada se as estruturas cristalográficas propostas fossem bem definidas para o tipo de solo estudado.

O estudo de solos Alves et al. (2007), apresenta resultados da quantificação mineralógica para doze Latossolos brasileiros, as amostras foram desferrificadas para os procedimentos de DRX. O programa utilizado no trabalho acima citado, foi o SIROQUANTTM (TAYLOR, 1991), este possui modelos estruturais de partida mais adequados a amostras naturais, no entanto é de uso comercial. A função de perfil utilizada é a de Person VII (YOUNG; WILES, 1982a), onde a FWHM é a mesma descrita por Caglioti,

Paoletti e Ricci (1958).

A quantificação pelo MR indicou que as amostras possuem percentual em massa de 21 - 88 % de Caulinita; 10 - 75 % de Gibbsita; 6 - 1,2 % de Anátasio e quantidades inferiores a 1% de Rutilio. Os autores relatam que não foi realizado o refinamento completo das estruturas, apenas uma parcela dessa, que se trata dos parâmetros dos rede.

Alves et al. (2007) não apresenta os valores de R_{wp} e R_{esp} , no entanto a qualidade do refinamento no referido trabalho foi avaliada pela estatística χ^2 , a qual corresponde ao valor de S pela relação $S = \sqrt{\chi^2}$, o índice S para as doze amostras ficou compreendido entre 1,65 - 2,04, indicando uma boa qualidade do refinamento.

Alves et al. (2008) efetuaram a comparação dos teores de Gibbsita e Caulinita, obtidos por meio do MR, Fluorescência de Raios X (FRX) e Calorimetria Exploratória. Utilizando o programa SIROQUANTTM (TAYLOR, 1991), versão 3.0 . Os resultados dos diferentes procedimentos de quantificação foram comparados por meio de análise de regressão linear simples. Das três técnicas comparadas a FRX e MR mostraram, por meio coeficiente de correlação, serem compatíveis na determinação dos teores dos dois minerais estudados.

No referido trabalho o autor relata que mesmo para a Caulinita seria necessário uma estrutura mais desordenada do ponto de vista cristalográfico, para que se pudesse descrever com mais precisão o padrão de difração obtido.

Gonçalves (2007) aplica o MR e DRX, juntamente com outras técnicas com o objetivo de caracterizar e quantificar minerais em partículas $< 2 \mu m$ (Fração Argila) e do solo inteiro de um Latossolo Vermelho distrófico da região de Ponta Grossa, Paraná, Brasil.

O programa utilizado por Gonçalves (2007) foi o DBWS e a função de perfil utilizada foi a Pseudo-Voigt, com o ajuste da FWHM também descrita por Caglioti, Paoletti e Ricci (1958). Foram analisadas amostras em três sistemas de manejo diferenciados: Plantio Convencional (PC), Preparo Mínimo (PM) e Plantio Direto (PD). As amostras foram coletadas nas profundidades (0 - 0,2 m), (0,2 - 0,4 m) e (0,4 - 0,6

m).

Para as partículas $< 2 \mu m$ coletadas no PC e na profundidade (0 - 0,2 m), a quantificação pelo MR revelou que $24,0 \pm 0,7 \%$ do percentual em massa corresponde ao mineral Gibbsita; $18 \pm 1 \%$ de Caulinita; $14 \pm 3 \%$ de Halosita; $11 \pm 2 \%$ de Hematita; $9 \pm 2 \%$ Anátasio; $7 \pm 1 \%$ Goethita; $5 \pm 2 \%$ Magnetita; $5 \pm 2 \%$ Quartzo e em quantidades inferiores a 3 % Vermiculita, Calcita e Rutílio. Gonçalves (2007) também relata que nos refinamento realizados as estruturas não foram completamente refinadas, apenas parâmetros de rede e fatores de deslocamento atômico geral.

Nessa amostra o índice de discordância R_{wp} convergiu para 8,39 %, o valor esperado era de 1,66 %, e o fator S para essa amostra foi de 5,05, mostrando que o refinamento convergiu para valores satisfatórios nos cálculos das intensidades.

Brinatti (2001) e Brinatti et al. (2010) relatam que a caracterização de solos brasileiros pelo MR ainda é pouco comum. O MR foi aplicado em um Latossolo Vermelho ácido da região de Ponta Grossa, Paraná, Brasil. Também foram aplicadas as técnicas de FRX, Espectroscopia de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Induzido, Espectroscopia de Infravermelho e Espectroscopia Mössbauer para auxiliar na identificação e quantificação dos minerais. A delimitação da profundidade de estudo não foi realizada em escala métrica, mas sim em termos de horizontes, sendo eles A , AB e B_3 .

O programa utilizado por Brinatti (2001) e Brinatti et al. (2010) também foi o DBWS, a função de perfil Pseudo-Voigt e a FWHM foi utilizada a descrição de Caglioti, Paoletti e Ricci (1958).

A seguir é apresentado a composição mineralogia das partículas compreendidas entre 2 - 20 μm (Fração Silte), determinadas pelo MR, no horizonte A , sendo essa fração silte semelhante a estudada nesse trabalho. Nessa amostra, $23,0 \pm 1,0 \%$ do percentual em massa correspondente a Gibbsita, $18,6 \pm 0,8 \%$ de Quartzo, $17,0 \pm 2,0 \%$ de Caulinita, $21,0 \pm 3,0 \%$ de Halosita, $14,0 \pm 2,0 \%$ de Goethita, $4,0 \pm 3,0 \%$ de Hematita e $2,0 \pm 5,0 \%$ de Rutílio.

O índice R_{wp} para essa amostra convergiu para 10,01 %, e seu valor esperado era

de 2,42 %, o que leva a convergência de S para 4,12. Brinatti (2001) e Brinatti et al. (2010) refinaram parcialmente as estruturas propostas. Foram refinados, parâmetros de rede e deslocamento térmico geral.

E corroborando com os trabalhos encontradas na literatura, os mesmos apresentam na conclusão que estruturas mais adequadas forneceriam resultados mais satisfatórios, pois as estruturas presentes e tais amostras não são de alta cristalinidade.

Leite (2008) utilizando o DBWS e a função de perfil Pseudo-Voigt convencional, verifica a diferença na quantificação de fases para a fração silte de um Latossolo Vermelho Distrófico, quando é realizado o refinamento pelo MR de duas formas: a primeira é um ajuste da radiação de fundo por um polinômio de 5° ordem e segunda por interpolação linear. Leite (2008) destaca que não existem diferenças significativas para a quantificação de fases, quando a radiação de fundo é ajustada das duas formas propostas.

O índice de discordância R_{esp} para a amostra analisada foi de 1,64, onde R_{wp} convergiu para os valores de 10,28 e 9,67 %, S para os valores de 6,26 e 5,91, para o ajuste da radiação de fundo por: um polinômio de 5° ordem e por interpolação linear, respectivamente. O valor de R_{esp} é baixo, devido a qualidade de coleta de dados, esse discutido posteriormente, dificultando a obtenção de valores baixos de S .

Leite (2008) relata a presença dos minerais Quartzo, Gibbsita, Anátasio, Hematita, Goethita, Caulinita, Halosita e Vermiculita, na fração silte do latossolo estudado, no entanto conclui que são necessários estudos mais precisos para confirmar a presença desses minerais no tipo de solo estudado.

Martins (2010) também utilizou o MR com o objetivo de caracterizar os minerais da fração argila, do horizonte diagnóstico, Bi, de sete Cambissolos da região de Irati, Paraná. Neste solos foi realizada a quantificação das fases cristalinas apenas na fração argila. A técnica de FRX foi utilizada como análise elementar, para comparar com os resultados obtidos com o MR. Na fração argila a Caulinita, Muscovita e Quartzo, são as fases majoritárias e em algumas amostras também a Ilita e em menor quantidade Hematita, Goethita, Gibbsita, Lepidocrocita e Calcita.

Diferenciando-se dos demais trabalhos anteriormente citados, Martins (2010) utilizou o programa GSAS, a função de perfil utilizada também foi a Pseudo-Voigt, porém na versão modificada por Thompson et al. (1987) e considerando efeitos de microdeformação descritos por Stephens (1999).

Martins (2010) utilizou a estatística χ^2 , convertendo esses valores para S a partir da relação apresentada anteriormente, esse ficou compreendido entre 1,24 a 2,50, mostrando que o refinamento apresentou um bom ajuste.

A fim de verificar a confiabilidade dos resultados de quantificação pelo MR, foi adotada a técnica de FRX, para fins comparativos, os trabalhos acima citados também utilizaram essa técnica como meio de comparação.

Outra ferramenta utilizada foi a Análise Estatística Multivariada, por meio da Análise de Componentes principais (PCA) *Principal Component Analysis*. , essa técnica permite visualizar graficamente a similaridade que as amostras possuem em termos de parâmetros físicos e químicos, Valladares et al. (2009) aplicou essa técnica diretamente em solos, e obteve a distinção de amostras submetidas a diferentes tratamentos químicos.

Neste trabalho explorou-se os modelos disponíveis no GSAS e no DBWS. A função de perfil escolhida foi a Pseudo-Voigt. No entanto a FWHM variou de acordo com o programa utilizado, sendo aplicada a FWHM descrita por Caglioti, Paoletti e Ricci (1958) no DBWS e no GSAS as descrições de Thompson et al. (1987) e Stephens (1999).

A proposta foi de explorar os modelos disponíveis no GSAS e no DBWS para o refinamento pelo MR, e comparar os resultados de cada programa, para o ajuste da FWHM, refinamento da estrutura, índices de discordância R e quantificação de fases. Para tal propósito, foram utilizadas amostras de solo, fracionadas fisicamente, partículas de 2 - 20 μm de diâmetro (fração Silte), essas amostras são provenientes do estudo realizado por Leite (2008).

Assim, verificar se o GSAS, devido as variáveis adicionais implementadas, fornece melhores resultados no refinamento do que o DBWS, para amostras de solo. Para essa verificação, foram utilizados os índices R para avaliar a qualidade do refinamento obtido

pelos programas. No entanto, levando em consideração que o fator de qualidade S , originado dos índices R , apresenta discordâncias, pois esse sofre influências devido às condições de coleta de dados (JANSEN; SCHÄFER; WILL, 1994; MCCUSKER et al., 1999).

E também, propor uma nova forma de análise de qualidade de refinamento. Uma vez que nos trabalhos citados anteriormente observa-se que R_{esp} varia de 1,6 - 2,5. Se acaso a coleta de dados fosse refeita em outro equipamento de difração e mantida a mesma amostra, nas mesmas condições de preparo, poderia ter-se, valores distintos para R_{esp} . Na condição que os mesmos valores de R_{wp} fossem alcançados, e os novos valores de R_{esp} duplicados, observaria-se que os valores de S seriam a metade daqueles que são observados. McCusker et al. (1999) relata um problema referente à este fator, baixos valores de R_{esp} , provenientes de uma boa coleta de dados, podem superestimar valores de S , e o contrário também ocorre, altos valores de R_{esp} implicam em baixos valores para S .

O novo método de análise da qualidade do refinamento, pode ser considerada independente da qualidade da coleta de dados, nesse método de análise tem-se como base a informação da qualidade do refinamento contida na curva de diferença e os histogramas da curva de diferença, avaliados por meio da sua FWHM e média, podendo fornecer a qualidade do refinamento.

O solo estudado é um Latossolo Vermelho distrófico, cuja obtenção da fração de estudo é proveniente do mesmo fracionamento físico realizado por Gonçalves (2007). O solo é um meio poroso (objeto de estudo), que possui partículas cuja complexidade de forma, tamanho e estruturas cristalográficas (minerais) o tornam um excelente meio para aplicação e criação de modelos físicos em sistemas naturais em nível microscópico.

Capítulo 2

Métodos de Análise - Método de Rietveld e Análise Estatística Multivariada

2.1 Introdução

Apresenta-se neste capítulo os principais conceitos envolvidos no MR e no Método de Análise Multivariada.

2.1.1 Método de Rietveld

O MR foi desenvolvido pelo físico holandês Hugo M. Rietveld, primeiramente, usado para o refinamento de estruturas cristalinas a partir de dados de difração de nêutrons (RIETVELD, 1967, 1969). E ao publicar dois artigos nos anos 1967 e 1969 torna o método de conhecimento público.

Aspectos Matemáticos do Método de Rietveld

O MR consiste em um ajuste do padrão de difração teórico, calculado a partir de informações cristalográficas, com seu padrão de difração medido experimentalmente.

Este ajuste é realizado por meio da minimização da soma dos quadrados das diferenças entre as intensidades de difração calculadas e observadas, métodos de mínimos quadrados, expresso na equação 2.1.

$$S_y = \sum_i w_i (y_{obs.} - y_{calc.})^2 \quad (2.1)$$

onde

- $w_i = 1/\sqrt{y_{obs.}}$, função peso;
- $y_{obs.}$ é a intensidade observada no i-ésimo passo;
- $y_{calc.}$ é a intensidade calculada no i-ésimo passo.

2.1.2 Cálculo da Intensidade dos Picos de Difração

A quantidade $y_{obs.}$ é obtida diretamente a partir dos dados coletados no difratômetro. A quantidade $y_{calc.}$ é fornecida pela equação (2.2) (YOUNG, 1995).

$$y_{calc.} = S_R \sum_p S_p \mathbf{Ab} \sum_K |F(hkl)|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) \mathbf{As} L_k P_k + y_{bi} \quad (2.2)$$

onde

- S_R é uma função para ajustar os efeitos de rugosidade de superfície, pois essa se trata de uma característica da amostra e não de cada fase e está fora do somatório;
- S_p é o fator de escala para a fase p , $y_{obs.}$ é proporcional a $y_{calc.}$, sendo a constante de proporcionalidade S_p , a relação entre $y_{obs.}$ e $y_{calc.}$, pode ser observada na equação (2.3) ;

$$y_{calc.} = S_p y_{obs.} \quad (2.3)$$

- \mathbf{Ab} é um fator de absorção;

- $F(hkl)$ é o fator de estrutura;
- $\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ é a função de perfil que aproxima os efeitos das características instrumentais e da amostra;
- **As** é uma função de assimetria de perfil;
- L_k contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade;
- P_k é uma função de orientação preferencial;
- y_{bi} é a contribuição de radiação de fundo.

2.1.3 Descrição dos Termos do Cálculo de Intensidade

Rugosidade de Superfície - S_R

A rugosidade da superfície pode reduzir fortemente a intensidade das reflexões de Bragg em baixos ângulos de espalhamento e é causado por um gradiente da densidade do material. As amostras com alta absorção são mais suscetíveis ao efeito da rugosidade da superfície, e se não for corrigida, pode gerar fatores de temperatura negativos no refinamento da estrutura cristalina.

No DBWS foi adotado o modelo de S_R proposto por Sparks et al. (1992), esse dado na equação (2.4).

$$S_R = 1 - t\left(\theta - \frac{\pi}{2}\right) \quad (2.4)$$

onde

- θ é a extensão de varredura realizada em radianos;
- t é o parâmetro refinável.

No GSAS foi utilizado o modelo proposto por Pitschke et al. (1993b, 1993a), esse dado pela equação (2.5).

$$S_{R_{gsas}} = \frac{1 - A_{B_1}(\text{sen}(\theta)^{-1} - A_{B_2}\text{sen}(\theta)^{-2})}{1 - A_{B_1} + A_{B_1}A_{B_2}} \quad (2.5)$$

onde

- A_{B_1} e A_{B_2} são os parâmetros refináveis.

Fator de Absorção - Ab

No programa DBWS, o fator é fixado como 1 pois não está implementado (YOUNG et al., 1995). No GSAS este fator esta implementado em uma função que descreve o deslocamento angular dos picos $2\theta'$, em função de 2θ , por meio da equação (2.6).

$$(2\theta)' = 2\theta + \sum_i \frac{f_i A_s}{\text{tg}(2\theta)} + S_s \cos(\theta) + T_s \text{sen}(2\theta) \quad (2.6)$$

onde o fator de absorção é refinado no termo T_s de transparência, relacionada a absorção efetiva da amostra μ_{ef} , pela equação (2.7).

$$T_s = \frac{-9000}{\pi R \mu_{ef}} \quad (2.7)$$

onde R é o raio do difratômetro; S_s é considerado para realizar uma correção da posição da amostra no porta amostra em relação a fonte de raios X e o detector. Os termos f_i e A_s serão descritos posteriormente.

Fator de Estrutura - $F(hkl)$

A onda resultante do espalhamento de raios X por toda a cela unitária é chamada de fator de estrutura $F(hkl)$. Em geral, $F(hkl)$ é um número complexo, dada pela equação (2.8)(CULLITY, 1978)

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)} \quad (2.8)$$

O módulo do fator de estrutura fornece a amplitude da onda resultante e o seu módulo ao quadrado está relacionado à intensidade dessa.

Função de Perfil - Φ

Várias funções foram propostas para a função de perfil, conforme indicado em Young (1995), entretanto, neste trabalho foi adotada a função Pseudo-Voigt dada pela equação (2.10), implementada no DBWS e no GSAS. Abaixo segue a descrição das equações utilizadas nesses dois programas.

Função de Perfil implementada no DBWS

A forma do pico de difração é coerentemente descrita por uma função de Voigt, que se trata de uma convolução de uma função de Gauss $G(2\theta)$ e uma de Lorentz $L(2\theta)$, dada pela equação (2.9).

$$\phi(2\theta) = \int G(2\theta)L(2\theta)d2\theta \quad (2.9)$$

Devido a dificuldade de implementação da equação (2.9), é utilizada uma aproximação dessa função, dada pela equação (2.10).

$$\Phi = \eta L + (1 - \eta)G \quad (2.10)$$

onde

- G representa uma função Gaussiana conforme a equação, (2.11).

$$G = \frac{\sqrt{4\ln 2}}{H_k \sqrt{\pi}} e^{-\frac{4\ln 2(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}}; \quad (2.11)$$

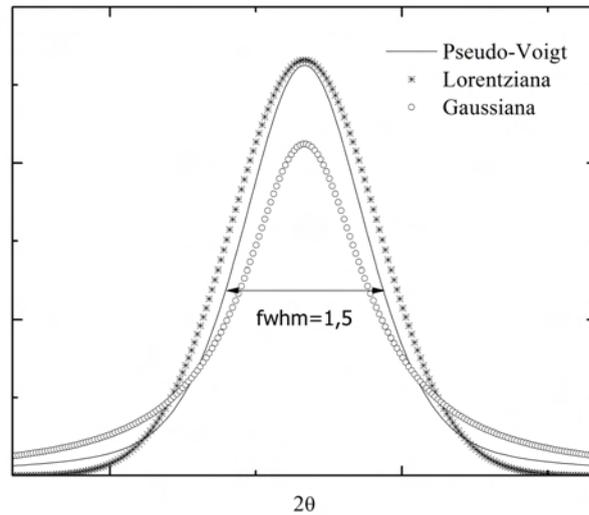
- L representa uma função Lorentziana de acordo com a equação (2.12):

$$L = \frac{2}{\pi H_k} \left[1 + \frac{4(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]^{-1}; \quad (2.12)$$

- η é um parâmetro de mistura entre G e L , também referenciado como a gaussianidade do pico de difração.

Para uma visualização do formato dessas funções a figura (2.1) mostra um perfil simulado das equações (2.10), (2.11) e (2.12).

Figura 2.1: Simulação da forma do pico de difração, para ($\eta = 0,5$).



No programa DBWS η é uma função linear de 2θ , podendo até mesmo ser uma constante se o coeficiente angular de η for nulo, este pode ser obtido pela equação (2.13).

$$\eta = Na + Nb(2\theta) \tag{2.13}$$

Na e Nb são os parâmetros refináveis (YOUNG, 1995).

Nas equações (2.11) e (2.12) H_k é uma função de ajuste a variação angular do parâmetro de largura total a meia altura do perfil de reflexão, no ângulo de difração θ , dado pela equação (2.14) (CAGLIOTI; PAOLETTI; RICCI, 1958).

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \tag{2.14}$$

onde U, V e W são os parâmetros refináveis, descritos por Caglioti, Paoletti e Ricci (1958), e são atribuídos ao alargamento óptico do equipamento e ao tamanho médio dos cristais.

Função de Perfil implementada no GSAS - Modelo Isotrópico

O GSAS utiliza a função Pseudo-Voigt modificada Φ_m , equação (2.15), é a mesma função de perfil Φ , conforme equação (2.10).

$$\Phi_m = \eta L(\Gamma) + (1 - \eta)G(\Gamma) \quad (2.15)$$

Entretanto a *FWHM* é descrita por Thompson et al. (1987), e considera alargamentos distintos para o alargamento total do perfil Γ , esse provocado por duas componentes, uma Gaussiana Γ_g e outra Lorentziana Γ_L .

O parâmetro de mistura η é modificado e passa a ser uma equação acoplada dessas componentes de alargamento total, dado pela equação (2.16).

$$\eta = 1,36603\left(\frac{\Gamma_L}{\Gamma}\right) - 0,47719\left(\frac{\Gamma_L}{\Gamma}\right)^2 + 0,11116\left(\frac{\Gamma_L}{\Gamma}\right)^3 \quad (2.16)$$

onde Γ é a FWHM total, dada na equação (2.17) e Γ_L representa a FWHM Lorentziana do perfil, obtida por meio da equação (2.18).

$$\Gamma = (\Gamma_g^5 + 2,69269\Gamma_g^4\Gamma_L + 2,42843\Gamma_g^3\Gamma_L^2 + 4,47163\Gamma_g^2\Gamma_L^3 + 0,07842\Gamma_g\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{1/5} \quad (2.17)$$

$$\Gamma_L = \frac{X}{\cos\theta} + Y\tan\theta \quad (2.18)$$

X e Y são coeficientes refináveis e descrevem contribuições para o alargamento devido ao tamanho de cristalito e microdeformações respectivamente.

A equação (2.19), fornece a descrição para o alargamento Gaussiano Γ_g da equação (2.17).

$$\Gamma_g^2 = U\tan^2\theta + V\tan\theta + W + \frac{P}{\cos^2\theta} \quad (2.19)$$

U , V e W são coeficientes descritos por Caglioti, Paoletti e Ricci (1958), e P é a modifi-

cação realizada para o alargamento Gaussiano devido ao tamanho dos cristalitos (YOUNG; WILES, 1982a).

Função de Perfil Implementada no GSAS - Modelo Anisotrópico

Outra possibilidade implementada no GSAS é o modelo de alargamento por microdeformação proposto por Stephens (1999). Neste modelo são considerados efeitos de anisotropia na qual a FWHM do pico varia em proporção à ordem de difração.

O alargamento por microdeformação é considerado um efeito de anisotropia, sua manifestação dá-se pela distribuição dos parâmetros métricos da rede, cada cristalito individual é imaginado com seu próprio conjunto de parâmetros de rede e os espaçamentos interplanares obtidos no difratograma são médias de todos os conjuntos.

A equação (2.17) permanece inalterada, as equações (2.19) e (2.18) são modificadas de forma a representarem os efeitos anisotrópicos previstos. A equação (2.17), para o alargamento total Γ é escrita na equação 2.21, é utilizado o índice m para indicar que Γ representa efeitos de microdeformações.

$$\Gamma_m = (\Gamma_{gm}^5 + 2,69269\Gamma_{gm}^4\Gamma_{Lm} + 2,42843\Gamma_{gm}^3\Gamma_{Lm}^2 + 4,47163\Gamma_{gm}^2\Gamma_{Lm}^3 + 0,07842\Gamma_{gm}\Gamma_{Lm}^4 + \Gamma_{Lm}^5)^{1/5} \quad (2.20)$$

A componente gaussiana Γ_g é modificada pela adição de um termo que varia com a $\tan^2\theta$ representado a contribuição de microdeformações da rede, a equação (2.21) mostra essa modificação.

$$\Gamma_{gm}^2 = (U + \sigma_S^2 d^4)\tan^2\theta + V\tan\theta + W + \frac{P}{\cos^2\theta} \quad (2.21)$$

onde $\sigma_S^2 d^4$ é o termo de modificação, σ_S e d representam o alargamento Gaussiano por microdeformação e o espaçamento interplanar, respectivamente. A componente Lorentziana é modificada pela substituição do parâmetro Y , por um termo que também representa

microdeformação de rede, esse apresentado na equação (2.22).

$$\Gamma_{Lm} = \frac{X}{\cos(\theta)} + \gamma_S d^2 \tan(\theta) \quad (2.22)$$

O Parâmetro γ_S fornece a proporção de alargamento Lorentziano causado por microdeformação. Esses são ponderados por um parâmetro Γ_S , próprio para cada sistema cristalino, e por um parâmetro refinável ζ que fornece a contribuição relativa dois termos.

$$\gamma_S = \zeta \Gamma_S \quad (2.23)$$

$$\sigma_S = (1 - \zeta) \Gamma_S \quad (2.24)$$

Como citado anteriormente o parâmetro Γ_S é próprio para cada sistema cristalino, esse pode ser obtido por meio da equação (2.25).

$$\Gamma_S^2 = \sum_{\mathcal{H}\mathcal{K}\mathcal{L}} S_{\mathcal{H}\mathcal{K}\mathcal{L}} h^{\mathcal{H}} k^{\mathcal{K}} l^{\mathcal{L}} \quad (2.25)$$

onde $S_{\mathcal{H}\mathcal{K}\mathcal{L}}$ é o parâmetro de deformação anisotrópica e refinado pelo método de mínimos quadrados, e o conjunto \mathcal{H}, \mathcal{K} e \mathcal{L} se limita à condição, $\mathcal{H} + \mathcal{K} + \mathcal{L} = 4$.

Para o sistema cristalino monoclinico, onde as reflexões (hkl) , $(h\bar{k}l)$, $(\bar{h}k\bar{l})$ e $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ são equivalentes, os parâmetros de deformação anisotrópica formam conjunto $(S_{400}, S_{301}, S_{220}, S_{202}, S_{121}, S_{103}, S_{040}, S_{022}, S_{004})$ de forma que o somatório pode ser escrito da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \Gamma_S^2 = & S_{400}h^4 + S_{040}k^4 + S_{004}l^4 + 3(S_{022}h^2k^2 + S_{202}h^2l^2 + S_{220}k^2l^2) + \\ & 2(S_{301}h^3l + S_{103}hl^3) + 3S_{121}hk^2l \end{aligned}$$

Assimetria de Perfil - A_s

Há algumas funções que ajustam a assimetria do pico de difração devido a aberrações instrumentais e características físicas da amostra. No DBWS foi utilizada a equação (2.26) , para o ajuste destas variáveis e, representadas por A_s .

$$A_s = 1 - \frac{A[\sin(2\theta_i - 2\theta_k)](2\theta_i - 2\theta_k)^2}{\tan \theta_k} \quad (2.26)$$

onde A é o parâmetro de assimetria que também é ajustado no procedimento de mínimos quadrados (YOUNG, 1995).

No GSAS a equação (2.6), fornece a correção devido a assimetria do perfil, dado na equação (2.27).

$$\sum_i \frac{f_i A_s}{\tan(2\theta)} \quad (2.27)$$

onde A_s é o termo refinável, o somatório dos termos f_i dependerá da magnitude da assimetria.

Fator de Lorentz, polarização e multiplicidade - L_k

O fator de Lorentz que é um fator geométrico que surge da divergência dos raios X , pode-se ser agrupado com o fator de polarização dada pela equação de Thomson que representa a intensidade da onda espalhada por um único elétron na equação (2.28).

$$L_k = p \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (2.28)$$

O fator de multiplicidade p contribui para o cálculo da intensidade como sendo a proporção relativa de planos que contribuem para a mesma reflexão de Bragg (CULLITY, 1978).

Orientação Preferencial - P_k

Em certas amostras aparece uma tendência dos cristalitos orientarem-se segundo uma ou mais direções em decorrência dos seus respectivos hábitos, ao invés de assumirem a distribuição aleatória pressuposta pelo método do pó. Há duas funções de orientação preferencial disponíveis no DBWS, e a que foi utilizada é indicada na equação (2.29) (YOUNG, 1995)

$$P_k = [G_1^2 \cos^2 \alpha_k + (\frac{1}{G_1} \text{sen}^2 \alpha_k)]^{-3/2} \quad (2.29)$$

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

No GSAS o modelo de orientação preferencial utilizado foi implementado por Dreele (1997) no GSAS, utilizando harmônicos esféricos. A equação de correção para orientação preferencial fornecida pela equação 2.30.

$$P_{k_{gsas}}(h, y) = 1 + \sum_{l=2}^N \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l C_l^{mn} Y_l^m(h) Y_l^m(y) \quad (2.30)$$

onde $P_{k_{gsas}}(h, y)$, mostra a dependência da reflexão h do cristal e da orientação y da amostra, C_l^{mn} são os coeficientes refináveis e os dois fatores harmônicos $Y_l^m(h)$ e $Y_l^m(y)$ dependem da simetria do cristal e da amostra, respectivamente.

Radiação de fundo - y_{bi}

Existem várias possibilidades de se ajustar a radiação de fundo como pode ser verificado em (YOUNG, 1995; YOUNG; WILES, 1982a). O método de interpolação linear implementado no programa DMPLOT (disponível junto com o DBWS) (YOUNG, 1995) gera um gráfico de Rietveld possibilitando a visualização do ajuste dos perfis de difração calculado e observado e a partir desse é possível construir a curva de radiação de fundo por interpolação linear.

No GSAS o modelo utilizado para ajustar y_{bi} é a parte cossenoidal de uma Série de Fourier, descrita na equação (2.31).

$$y_{bi} = a_0 + \sum_{m=1}^N a_m \cos(\alpha\{m + 1\}) \quad (2.31)$$

onde, a_0 e a_m são os termos refináveis, α é a posição do detector para cada passo.

Índices R ou Critérios de Refinamento

Em uma análise de Rietveld tem-se uma incerteza sobre $y_{obs.}$, denominada de $\sigma[y_{obs.}]$, ou incerteza padrão (SCHWARZENBACH et al., 1989). O significado de $\sigma[y_{obs.}]$ é que se pode conhecer o valor verdadeiro de intensidade, $y_{calc.}$, por uma medida realizada infinitas vezes de $y_{obs.}$, de forma que $y_{calc.} = y_{obs.} \pm \sigma[y_{obs.}]$.

Por outro lado o valor esperado de $y_{obs.}$, é dado por $\sigma^2[y_{obs.}] = \langle (y_{obs.} - \langle y_{obs.} \rangle)^2 \rangle$, onde $\langle y_{obs.} \rangle$ é o valor médio de $y_{obs.}$. Quando as intensidades são medidas diretamente por contagens de fótons individuais ou de nêutrons no detector, o valor esperado reduz-se a $\sigma^2[y_{obs.}] = y_{obs.}$, ou seja, a incerteza padrão depende da raiz quadrada da intensidade observada.

Como exposto anteriormente, a função minimização é ponderada pela função peso w_i , e a função peso nesse caso, é o inverso da incerteza padrão $w_i = 1/\sigma^2[y_{obs.}]$.

O primeiro índice R de discordância é o R_{wp} , dado pela equação (2.32), originado da função minimização e normalizado pelas intensidades observadas. Este índice avalia a qualidade do refinamento calculando a diferença percentual da intensidade calculada e observada ponto a ponto.

$$R_{wp}^2 = \frac{\sum_i w_i (y_{obs.} - y_{calc.})^2}{\sum_i w_i (y_{obs.})^2} \quad (2.32)$$

No caso de um modelo ideal o valor médio de $(y_{calc.} - y_{obs.})^2$, pode ser igual a $\sigma^2[y_{obs.}]$, e o valor esperado de $w_i (y_{obs.} - y_{obs.})^2$ é igual a um. O que se poderia obter com este modelo ideal é, portanto, o melhor valor possível que jamais pode ser obtido para um conjunto de dados reais, o melhor valor possível para R_{wp} é chamado de R - esperado, ou

simplesmente R_{esp} (YOUNG, 1995), esse dado na equação (2.33).

$$R_{esp}^2 = \frac{N}{\sum_i w_i (y_{obs.})^2} \quad (2.33)$$

onde N é o número de pontos coletados.

Das grandezas R_{wp} e R_{esp} , pode-se atribuir um fator de qualidade do refinamento, "goodness of fit", dado pela equação (2.34) (JANSEN; SCHÄFER; WILL, 1994).

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{esp}} \quad (2.34)$$

McCusker et al. (1999) relata um problema referente a este fator, baixos valores de R_{esp} , provenientes de uma boa coleta de dados, podem superestimar valores de S , e o contrário também ocorre, altos valores de R_{esp} implicam em baixos valores para S . Devido a esse problema, em geral, fica o critério da boa concordância visual entre os ajustes realizados, observando-se a curva de diferença $y_{obs.} - y_{calc.}$.

Também é definido o índice R_p , dado pela equação (2.35) - este índice avalia a qualidade do refinamento calculando a diferença percentual da intensidade calculada e observada ponto a ponto.

$$R_p = \frac{\sum |y_{obs.}(obs) - y_{obs.}(calc)|}{\sum y_{obs.}(obs)} \quad (2.35)$$

Os demais índices R são atribuídos a estrutura cristalina proposta e concordância dessa ao padrão de difração, sua descrição segue abaixo. R_F dado pela equação (2.36)- esse é relacionado com a onda espalhada pela estrutura cristalina em uma dada direção.

$$R_F = \frac{\sum |\sqrt{I_k(obs)} - \sqrt{I_k(calc)}|}{\sum \sqrt{I_k(obs)}} \quad (2.36)$$

R_B dado pela equação (2.37) - é por sua vez avalia a qualidade da estrutura proposta para o perfil de difração obtido.

$$R_B = \frac{\sum |I_k(obs) - I_k(calc)|}{\sum I_k(obs)} \quad (2.37)$$

onde I_k é Intensidade integrada (área sobre a curva) da k-ésima reflexão de Bragg.

2.2 Análise Estatística Multivariada

A compreensão de fenômenos físicos dá-se por meio de uma coleta e análise de uma grande quantidade de variáveis de acordo com uma hipótese ou medidas experimentais. Quando o conjunto de variáveis é muito grande, utiliza-se métodos estatísticos para obter informações úteis dessa grande quantidade de dados. Esses são chamados de métodos de análise multivariada e apresenta-se a seguir capítulo os principais conceitos envolvidos.

Resultados Esperados da Análise Estatística Multivariada

A análise multivariada conduz aos seguintes objetivos:

- **Simplificação Estrutural:** O fenômeno estudado deve ser representado da maneira mais simples possível, sem perder valiosas informações.
- **Ordenação e agrupamento :** Agrupamento de objetos, tratamentos, ou variáveis similares baseados em dados amostrais ou experimentais.
- **Investigação da dependência entre variáveis:** O estudo das relações estruturais entre variáveis muitas vezes é de interesse do pesquisador. Medidas de correlações são satisfatórias nestes casos.
- **Predição :** Relações entre variáveis devem ser determinadas para o propósito de predição de uma ou mais variáveis com base na observação de outras variáveis.

Organização dos Dados

Os dados multivariados são provenientes de uma pesquisa em determinada área em que são selecionadas $p \geq 1$ variáveis ou características para serem mensuradas. As me-

didadas são tomadas em cada unidade da amostra ou experimento. A representação destes dados é feita com a notação matricial x_{jk} para indicar um valor particular da j -ésima unidade amostral ou experimental e da k -ésima variável mensurada. Consequentemente, estas medidas de p variáveis em n unidades amostrais ou experimentais, podem ser representadas conforme o arranjo da matriz abaixo.

$$x_{jk} = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1k} & \cdots & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2k} & \cdots & x_{2p} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{j1} & x_{j2} & \cdots & x_{jk} & \cdots & x_{jp} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{nk} & \cdots & x_{np} \end{pmatrix}$$

Grandes conjuntos de dados dificultam a extração de informações visuais pertinentes ao fenômeno estudado. Muitas informações contidas nos dados podem ser obtidas pelo cálculo de números, esses conhecidos como estatística descritiva. Por exemplo, a média aritmética, de um valor que fornece informação de posição, isto é, representa um valor central para o conjunto de dados. Outro exemplo é a média das distâncias ao quadrado de cada dado em relação a média que fornece uma medida de dispersão ou variabilidade. Descrições formais destas medidas serão representadas a seguir.

Estatística Descritiva

Sejam $x_{11}, x_{21}, \dots, x_{j1}, \dots, x_{n1}$ as medidas sobre a primeira variável, então a média aritmética é dada por:

$$\bar{x}_k = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{jk} \quad k = 1, 2, 3, \dots, p \quad (2.38)$$

Uma medida de variação é dada pela variância amostral, definida para as n observações da i -ésima variável por:

$$S_k^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (x_{jk} - \bar{x}_k)^2 \quad k = 1, 2, \dots, p \quad (2.39)$$

A variância S_k^2 da amostra de dados é a soma dos quadrados dos desvios dos dados experimentais em relação á média calculada. Generalizando:

$$S_k^2 = S_{kk} = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (x_{jk} - \bar{x}_k)^2 \quad k = 1, 2, \dots, p \quad (2.40)$$

A raiz quadrada da variância amostral $\sqrt{S_{kk}}$, é conhecida como o desvio padrão amostral. O desvio padrão está na mesma unidade de medida das observações.

Uma medida de associação entre as observações de duas variáveis i e k , é dada pela covariância amostral:

$$S_{ik} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i) \cdot (x_{jk} - \bar{x}_k) \quad k = 1, 2, \dots, p \quad (2.41)$$

Se grandes valores de uma variável são observados em conjunto com grandes valores da outra variável, e os pequenos valores também ocorrem juntos, S_{ik} será positiva. Se grandes valores de uma variável ocorrem com pequenos valores da outra, S_{ik} será negativa. Se não há associação/correlação entre os valores das duas variáveis, S_{ik} será aproximadamente zero. Quando $i = k$, a covariância reduz-se a variância amostral. Além disso, $S_{ik} = S_{ki}$, para todo i e k .

A última estatística descritiva a ser considerada é o coeficiente de correlação amostral ou coeficiente de Person - r . Esta medida de associação linear entre duas variáveis não depende da unidade de mensuração o coeficiente de correlação amostral para i -ésima e k -ésima variável, é definido por:

$$r_{ik} = \frac{S_{ik}}{\sqrt{S_{ii}}\sqrt{S_{kk}}} = \frac{\sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)(x_{jk} - \bar{x}_k)}{\sqrt{\sum_{j=1}^n (x_{ji} - \bar{x}_i)^2} \sqrt{\sum_{j=1}^n (x_{jk} - \bar{x}_k)^2}} \quad (2.42)$$

O coeficiente de correlação é a versão padronizada da covariância amostral, onde o produto das raízes das variâncias das amostras fornece a padronização.

Propriedades de r :

- Os valores de r devem ficar entre, ± 1 ;

- Se $r = 0$, implica em inexistência de associação linear entre as variáveis. Por outro lado, o sinal de r , indica a direção da associação: Se $r < 0$ há uma tendência de um dos valores do par ser maior que sua média, quando o outro for menor do que a sua média, e $r > 0$ indica que quando um valor do par for grande o outro também o será, além de ambos valores tender a serem pequenos juntos;
- Os valores de r_{ik} não se alteram com a alteração da escala de uma das variáveis.

Análise das Componentes Principais - PCA

A PCA teve seu início com trabalhos de Hotelling (1933) e Pearson (1901), trabalhando independentemente chegaram a resultados semelhantes para a redução de um número significativo de informações que poderiam ser representadas em um espaço n -dimensional, reduzindo ao máximo possível essas informações a um espaço bidimensional.

Na literatura existem diversos trabalhos que demonstram como se determinar as Componentes Principais ($CP's$) de um conjunto de dados, baseado em Massy (1965) e Jolliffe (2002), segue a demonstração para determinação das $CP's$.

O cálculo das $PC's$ se baseia em encontrar os autovalores e os autovetores ortonormalizados das matrizes r_{ik} ou S_{ik} . A matriz de correlação r_{ik} , pode ser definida pela matriz abaixo, de forma similar pode-se construir a matriz de covariância S_{ik} .

$$r_{ik} = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & \cdots & r_{1k} & \cdots & r_{1p} \\ r_{21} & r_{22} & \cdots & r_{2k} & \cdots & r_{2p} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ r_{p1} & r_{p2} & \cdots & r_{pk} & \cdots & r_{jp} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ r_{p1} & r_{p2} & \cdots & r_{pk} & \cdots & r_{pp} \end{pmatrix}$$

$$k = i = 1, 2, 3, \dots$$

O escalar a_i é definido como sendo um autovalor e $|A_i\rangle$ um autovetor de r_{ik} . Se a_i é o autovalor de r_{ik} , então ele obedece a seguinte equação.

$$r_{ik}|A_i\rangle = a_i|A_i\rangle \quad (2.43)$$

Seja r_{ik} a matriz de correlação quadrada pxp , e \mathbf{I} a matriz identidade de ordem pxp , então os escalares $a_1, a_2, a_3 \dots a_p$, satisfazem simultaneamente a equação polinomial (2.44) de ordem p , dada por:

$$|r_{ik} - a_i\mathbf{I}| = 0 \quad (2.44)$$

Sejam $a_1, a_2, a_3 \dots a_p$ as p raízes/soluções da equação (2.44), tem-se para cada a_i um autovetor característico $|A_i\rangle$, dado por:

$$|A_i\rangle = \begin{pmatrix} c_{1i} \\ c_{2i} \\ c_{3i} \\ \vdots \\ c_{pi} \end{pmatrix}$$

com a condição de normalização e ortogonalidade, dada pelas relações abaixo, respectivamente.

$$\sum_{j=1}^p c_{ij}^2 = 1$$

$$\sum_{j=1}^p \langle A_j | A_i \rangle = \begin{cases} 1 & \text{se } i = j \\ 0 & \text{se } i \neq j \end{cases}$$

A normalidade é a primeira restrição feita para que o sistema tenha solução única, e a segunda restrição é a ortogonalidade, que garante que as componentes principais são independentes.

Tomando a projeção da matriz de dados x_{ik} sobre cada autovetor da matriz de correlação r_{ik} , tem-se as $|z_i\rangle$ componentes principais, dada pela projeção de x_{ik} sobre $|A_i\rangle$ e essa representada pela equação (2.45)

$$|z_i\rangle = x_{ik}|A_i\rangle \quad (2.45)$$

$$|z_i\rangle = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1k} & \cdots & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2k} & \cdots & x_{2p} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{j1} & x_{j2} & \cdots & x_{jk} & \cdots & x_{jp} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{nk} & \cdots & x_{np} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1i} \\ c_{2i} \\ \vdots \\ c_{ni} \\ \vdots \\ c_{pi} \end{pmatrix}$$

Cada $CP |z_i\rangle$, é medida em termos de variância. Logo, tem-se que o quociente é expresso em porcentagem:

$$\frac{a_i}{\sum_i a_i}(100) = \frac{\sum_i a_i}{TR(r_{ik})}(100) = a_i(\%) \quad (2.46)$$

onde a equação acima representa a proporção da variância explicada pela componente $|z_i\rangle$, ou seja é uma medida da representatividade desta componente.

Capítulo 3

Material e Métodos

3.1 Introdução

Quando inicia-se uma pesquisa sobre solos, várias são as possibilidades de se pesquisar o mesmo. Muitos trabalhos não requerem o solo na forma de frações granulométricas. Porém, alguns estudos são mais interessantes quando é possível obter o solo em faixas de tamanhos, ou seja, estudá-lo em determinada granulometria.

Este capítulo abordará a forma como se obteve a fração silte e os métodos necessários para a análise de DRX e FRX e posteriormente aplicar a análise estatística multivariada.

3.2 Materiais

3.2.1 Amostras

O solo analisado neste trabalho é um Latossolo Vermelho distrófico proveniente da Estação Experimental do Instituto Agronômico do Paraná (IAPAR) - Pólo Regional de Pesquisa de Ponta Grossa, e cujas as coordenadas geográficas da região são: latitude $25^{\circ}13'S$, longitude $50^{\circ}01'W$, altitude 875 m .

As amostras foram designadas de acordo com o manejo empregado e a

profundidade, conforme mostra a tabela (3.1). A fração de interesse neste trabalho foi a fração silte compreendida entre 2 - 20 μm de diâmetro. Essa foi obtida juntamente com as frações analisadas por Gonçalves (2007), via fracionamento físico, (método que será abordado na seção 3.3, e mantida a nomenclatura conforme apresentado na tabela (3.1).

Tabela 3.1: Nomenclatura da amostra, sistema de manejo empregado e profundidade

Amostra	Sistema de Manejo	Profundidade (cm)
PC 0020	Plantio Convencional	0,0- 20
PC 2040	Plantio Convencional	20 - 40
PC 4060	Plantio Convencional	40 - 60
PM 0020	Preparo Mínimo	0,0 - 20
PM 2040	Preparo Mínimo	20 - 40
PM 4060	Preparo Mínimo	40 - 60
PD 0020	Plantio Direto	0,0 - 20
PD 2040	Plantio Direto	20 - 40
PD 4060	Plantio Direto	40 - 60

3.3 Métodos

3.3.1 Obtenção da Amostra

Fracionamento Físico

As partículas de argila e silte são obtidas via decantação utilizando a Lei de Stokes (CHRISTENSEN, 2001; LIMA; LUZ, 2001; MARTINS et al., 2011). O procedimento é descrito abaixo:

- A amostra foi previamente seca a temperatura de 70 °C durante 48 horas, de modo que ocorre-se a máxima perda de água.
- Posteriormente, a amostra de solo intacto foi peneirada em malha de 1 mm(16 mesh) para retirada de raízes e pedregulhos.
- Em seguida, foi preparada uma solução contendo 10 mL de $NaOH$ - 1 mol/L, 200 mL de água destilada e 20 g de cada amostra onde permaneceram por 24 horas. A

solução de $NaOH$ auxilia no processo de separação das partículas maiores que estão agregadas umas as outras (GONÇALVES, 2007).

- A amostra foi colocada em uma lavadora ultrassônica por 20 minutos, com objetivo de auxiliar a desagregação das partículas iniciada pela solução de $NaOH$.
- Em seguida, a amostra foi tamisada novamente em peneira de $53 \mu m$ (270 mesh), onde se obtém a fração areia grossa.
- As amostras foram depositadas em tubos de (PVC) figura (3.1), de modo que as frações argila e silte pudessem ser coletadas.

Figura 3.1: Mesa adaptada com tubos de PVC utilizados no fracionamento físico das amostras de solo.



O tempo de coleta de cada fração é indicado de acordo com a Lei de Stokes, equação (3.1) (LIMA; LUZ, 2001).

$$t = \frac{18\eta_{vis}h}{gD^2(d_p - d_l)} \quad (3.1)$$

onde

- η_{vis} é a viscosidade no fluido a temperatura em que o experimento foi realizado.
- g é a aceleração da gravidade;
- D é o tamanho de partícula e refere-se ao tamanho médio das partículas, fração silte 2 - $20 \mu m$;
- d_p e d_l são as densidades de partícula e do líquido respectivamente, $d_p = 2,53g/cm^3$, determinada pelo Método do Picnômetro (GONÇALVES, 2007; LEITE, 2008).

3.4 Condição de Coleta e Análises dos Dados

- Para coleta dos dados, as amostras foram moídas e peneiradas em uma malha de $53 \mu\text{m}$. A finalidade deste procedimento foi garantir uma amostra homogênea em termos de tamanho de partícula e distribuição uniforme de diferentes minerais e também obter a amostra na forma de pó.

3.4.1 Fluorescência de Raios X

FRX - Modo Quantitativo

- As amostras foram fundidas em uma pastilha e analisadas pela técnica de FRX pela técnica de dispersão por comprimento de onda, no espectromêtro Philips PW2400 FRX; A metodologia detalhada empregada para a manufatura de pastilhas e a análise é descrita por Mori et al. (1999), sendo que está fornece informações quantitativas em relação a concentração dos elementos.

FRX - Modo Semi-quantitativo

- As amostras foram analisadas por FRX na técnica de dispersão por energia, utilizando o espectromêtro: *Shimadzu Energy-dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer EDX-720*, operando com 50 kV no tubo de raios X, alvo de Rh, 10 mA , colimador de 10 mm , detector: cristal semicondutor Si(Li), resolução de energia de aproximadamente 155 keV , e tempo de análise de 100 s .

3.4.2 Difração de Raios X

- Para coleta de dados para DRX foi utilizado o difratômetro *Rigaku Rotaflex*, operando no modo varredura passo a passo, no intervalo de $5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$, passo de $0,02^\circ$, tempo de contagem de 5 s . Radiação utilizada foi a $\text{CuK}\alpha$, com uma tensão no tubo de 50 kV , uma corrente de 100 mA , fenda de divergência (DS): 1° , fenda de recepção (RS): $0,30^\circ$ e a de espalhamento (SS) 1 mm .

3.4.3 Programas Computacionais Utilizados

Para comparação de resultados do refinamento de Rietveld dos dados coletados da DRX, foram utilizados dois programas computacionais:

- DBWS-9807a, DMPLOT e M4; disponível em uma suite acessada pelo M4, este de uso livre (YOUNG et al., 1995; BLEICHER et al., 2000; UTUNI et al., 2001).
- GSAS (*General Structure Analysis System*), acessado por meio da interface EXPGUI, uso livre para academia (LARSON; DREELE, 1994; TOBY, 2001).

3.5 Estruturas Cristalinas Propostas

O refinamento de Rietveld parte de proposição de uma estrutura cristalina conhecida. Neste trabalho foram propostas nove estruturas para o ajuste do padrão total de difração, essas possuindo fórmula estequiométrica ideal. A seguir segue a descrição de cada uma delas.

Quartzo - SiO₂

Esta estrutura foi proposta por Levien, Prewitt e Weidner (1980), em um estudo do Quartzo submetido a diferentes condições de pressão, para este estudo a estrutura escolhida foi proposta por Levien, Prewitt e Weidner (1980) na condição de 1 atm. A tabela 3.2 mostra as informações cristalográficas desse mineral.

Tabela 3.2: Informações sobre o mineral Quartzo utilizado nas análises do MR

Quartzo - SiO ₂					
Qtd. átomos	Número de moléculas		Grupo Espacial		
2	3		P 3 ₂ 2 1 (154)		
Átomo	Wyckoff	Valência	x	y	z
Si1	3a	Si ⁺⁴	0,46905	0,00000	0,66667
O1	6c	O ⁻²	0,41346	0,25850	0,78606

Gibbsita - $\text{Al}(\text{OH})_3$

A estrutura proposta para a Gibbsita foi refinada a partir de dados de DRX por Saalfeld e Wedde (1974), a tabela 3.3 mostra as informações cristalográficas desse mineral.

Tabela 3.3: Informações sobre o mineral Gibbsita utilizado nas análises do MR.

Gibbsita - $\text{Al}(\text{OH})_3$					
Qtd. átomos	Número de moléculas		Grupo Espacial		
8	8		P $2_1/n(14)$		
Átomo	Wycoff	Valência	x	y	z
Al1	4e	Al^{+3}	0,16790	0,52950	-0,00230
Al2	4e	Al^{+3}	0,33440	0,02360	-0,00240
O1	4e	O^{-2}	0,17790	0,21830	-0,11150
O2	4e	O^{-2}	0,66920	0,65580	-0,10230
O3	4e	O^{-2}	0,49840	0,13150	-0,10440
O4	4e	O^{-2}	-0,02050	0,62930	-0,10680
O5	4e	O^{-2}	0,29710	0,71780	-0,10520
O6	4e	O^{-2}	0,81940	0,14910	-0,10150

Hematita - FeO_2

A estrutura proposta para a Hematita foi refinada a partir de dados de DRX por Blake et al. (1966), a tabela 3.4 mostra as informações cristalográficas desse mineral.

Tabela 3.4: Informações sobre o mineral Hematita utilizado nas análises do MR.

Hematita- FeO_2					
Qtd. átomos	Número de moléculas		Grupo Espacial		
2	6		R $\bar{3}C(167)$		
Átomo	Wycoff	Valência	x	y	z
Fe	12c	Fe^{+3}	0,00000	0,00000	0,35530
O	18d	O^{-2}	0,30590	0,00000	0,25000

Rutílio - TiO₂

A estrutura proposta para o Rutílio foi refinada a partir de dados de DRX e difração de Neutrões por Swope, Smyth e Larson (1995), a tabela 3.5 mostra as informações cristalográficas desse mineral.

Tabela 3.5: Informações sobre o mineral Rutílio utilizado nas análises do MR.

Rutílio - TiO ₂					
Qtd. átomos	Número de moléculas		Grupo Espacial		
2	2		P 4 ₂ /m n m (136)		
Átomo	Wycoff	Valência	x	y	z
Ti	2a	Ti ⁺³	0,0000	0,0000	0,0000
O	4f	O ⁻²	0,30496	0,30496	0,0000

Goethita - FeO(OH)

A estrutura proposta para a Goethita é proveniente de um estudo de Gualtieri e Venturelli (1999), utilizando radiação síncrotron, onde esse induz a transformação de fase Goethita-Hematita por variação de temperatura. A tabela 3.6 mostra as informações cristalográficas desse mineral.

Tabela 3.6: Informações sobre o mineral Goethita utilizado nas análises do MR.

Goethita - FeO(OH)					
Qtd. átomos	Número de moléculas		Grupo Espacial		
4	4		P b n m (62)		
Átomo	Wycoff	Valência	x	y	z
Fe	4b	Fe ⁺³	0,04770	.0,85390	0,25000
Fe	4b	Fe ⁺³	0,04770	.0,85390	0,25000
O	4b	O ⁻²	0,70800	0,19960	0,25000
OH1	4b	O ⁻²	0,20400	0,05310	0,25000

Caulinita - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

A estrutura desse mineral foi proposta por Bish e Dreele (1989), refinada a partir de dados de DRX aliado ao MR. A tabela 3.7 mostra as informações cristalográficas desse mineral.

Tabela 3.7: Informações sobre o mineral Caulinita utilizado nas análises do MR.

Caulinita - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$					
Qtd. átomos	Número de moléculas		Grupo Espacial		
13	2		C 1(1)		
Átomo	Wyckoff	Valência	x	y	z
Si1	2b	Si^{+4}	0,99420	0,33930	0,09090
Si2	2b	Si^{+4}	0,50640	0,16650	0,09130
Al1	1a	Al^{+3}	0,29710	0,49570	0,47210
Al2	1a	Al^{+3}	0,79260	0,33000	0,46990
O1	1a	O^{-2}	0,05010	0,35390	0,31700
O2	1a	O^{-2}	0,12140	0,66040	0,31750
O3	1a	O^{-2}	0,00000	0,50000	0,00000
O4	1a	O^{-2}	0,20850	0,23050	0,02470
O5	1a	O^{-2}	0,20120	0,76570	0,00320
OH1	1a	O^{-2}	0,05100	0,96980	0,32200
OH2	1a	O^{-2}	0,96490	0,16650	0,60510
OH3	1a	O^{-2}	0,03480	0,47690	0,60800
OH4	1a	O^{-2}	0,03340	0,85700	0,60940

Haloisita - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

A Haloisita a é similar a Caulinita, essa possui a mesma composição estequiométrica com pequenas variações estruturais em relação a Caulinita, sua estrutura foi determinada por Mehmel (1935), a tabela 3.8 mostra as informações cristalográficas desse

mineral.

Tabela 3.8: Informações sobre o mineral Habilita utilizado nas análises do MR.

Habilita - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$					
Qtd. átomos	Número de moléculas		Grupo Espacial		
8	2		C m (8)		
Átomo	Wycoff	Valência	x	y	z
Al1	4b	Al^{+3}	0,25000	0,16700	0,00000
Si1	4b	Si^{+4}	0,00800	0,16700	0,43300
OH1	2a	O^{-2}	-0,04600	0,00000	0,15900
OH2	4b	O^{-2}	-0,04600	-0,16700	-0,15900
OH3	2a	O^{-2}	-0,04600	0,00000	-0,15900
O1	2a	O^{-2}	0,28300	0,00000	-0,45800
O2	4b	O^{-2}	0,03300	0,25000	-0,45800
O3	4b	O^{-2}	-0,04600	-0,16700	0,15900

Muscovita - $\text{KSi}_3\text{Al}_3\text{O}_{12}\text{H}_{0,8}$

A estrutura da Muscovita utilizada foi a mesma estudada por Steven e James (1982), no qual esse mineral foi contaminado com Fe^{3+} e Mn^{3+} .

Tabela 3.9: Informações sobre o mineral Muscovita utilizado nas análises do MR.

Muscovita - $KSi_3Al_3O_{12}H_{0.8}$					
Qtd. átomos	Número de moléculas		Grupo Espacial		
8	2		C 2/c (15)		
Átomo	Wycoff	Valência	x	y	z
K	4e	K	0,0000	0,0992	0,2500
Si1	8f	Si^{+4}	0,4500	0,2587	0,1355
Al1	8f	Al^{+3}	0,4500	0,2587	0,1355
Si2	8f	Si^{+4}	0,0354	0,4298	0,3646
Al3	8f	Al^{+3}	0,0354	0,4298	0,3646
O1	8f	O^{-2}	0,3872	0,2525	0,0543
O2	8f	O^{-2}	0,3660	0,4431	0,4459
O3	8f	O^{-2}	0,4178	0,9310	0,1685
O4	8f	O^{-2}	0,2475	0,3712	0,1685
O5	8f	O^{-2}	0,2509	0,3132	0,3424
OH6	8f	O^{-2}	0,0422	0,0622	0,4492

Vermiculita - $(Mg,Fe^{++},Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$

Esta estrutura é a última estrutura proposta para o padrão de difração, trata-se da Vermiculita e foi obtida por Gruner (1934). A tabela (3.10) mostra as informações cristalográficas desse mineral.

Tabela 3.10: Informações sobre o mineral Vermiculita utilizado nas análises do MR.

Vermiculita - $(\text{Mg,Fe}^{++},\text{Al})_3(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$					
Qtd. átomos	Número de moléculas		Grupo Espacial		
8	2		C 2/c (15)		
Átomo	Wycoff	Valência	x	y	z
Mg1	4e	Mg^{+2}	0,00000	0,16380	0,25000
Mg2	4e	Mg^{+2}	0,00000	0,49970	0,25000
Mg3	4e	Mg^{+2}	0,00000	0,83320	0,25000
Mg4	4e	Mg^{+2}	0,00000	0,00000	0,00000
Si1	8f	Si^{+4}	0,10420	0,99970	0,15450
Al1	8f	Al^{+3}	0,10420	0,99970	0,15450
Si2	8f	Si^{+4}	0,10260	0,66470	0,15470
Al2	8f	Al^{+3}	0,10260	0,66470	0,15470
O1	8f	O^{-2}	0,14240	0,00390	0,21320
O2	8f	O^{-2}	0,14100	0,66830	0,21130
O3	8f	O^{-2}	0,14200	0,33800	0,21290
O4	8f	O^{-2}	0,35290	0,59640	0,13460
O5	8f	O^{-2}	0,55930	0,33160	0,13390
O6	8f	O^{-2}	0,33630	0,97360	0,03970
O7	8f	O^{-2}	0,35150	0,32740	0,04120
O8	8f	O^{-2}	0,38320	0,65200	0,04140

3.6 Propostas para o Cálculo da FWHM

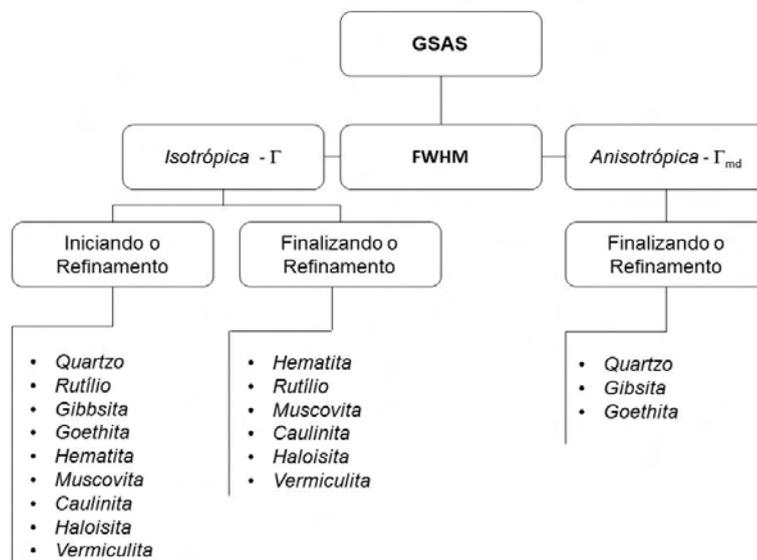
Foram utilizados três ajustes para a FWHM, descritas anteriormente no Capítulo 2, no GSAS estão disponíveis duas dessas e o DBWS possui implementada a terceira proposta.

FWHM no Programa GSAS

No GSAS iniciou-se o refinamento utilizando a equação (2.17), proposta por Thompson et al. (1987), para todas as fases. Quando os índices de discordância estavam estabilizados, foi alterado o ajuste da FWHM, para o Quartzo, Gibbsita e Goethita, onde utilizou-se a equação (2.21), proposta por Stephens (1999). O motivo de escolher somente essas três fases é que elas já indicavam ser as fases majoritárias e constituídas dos principais óxidos indicados pela FRX.

O diagrama da figura (3.2), mostra a utilização dessas duas equações no refinamento pelo MR.

Figura 3.2: Utilização dos modelos disponíveis para o ajuste da FWHM no perfil de difração, sendo um isotrópico, e outro anisotrópico, onde esse considera efeitos de microdeformações presentes nos cristais.



3.6.1 FWHM no DBWS

Neste programa foi utilizada a equação (2.14), proposta por Caglioti, Paoletti e Ricci (1958), em todas as fases propostas.

3.7 Quantificação de Fases

A quantificação de fases pode ser obtida por meio do refinamento do fator de escala S_p , esse é proporcional a quantidade em massa de cada fase de uma mistura de multicomponentes, a equação (3.2) foi determinada por Hill e Howard (1987) para prever essa quantificação.

$$W_p = S_p \frac{(ZMV)_p}{\sum_i S_i (ZMV)_i} \quad (3.2)$$

onde S , Z , M e V são, respectivamente, fator de escala, números de moléculas por cela unitária, massa molecular e volume da cela unitária.

Para verificar a confiabilidade dos resultados da quantificação realizada por

meio do MR, os óxidos mais abundantes determinados pela FRX quantitativa foram comparados as quantidades determinadas pelo MR. Nesse calculo levou-se em consideração a fórmula estequiométrica ideal das fases propostas, onde para o Quartz (SiO_2): 100,00% (SiO_2); Gibbsita [$Al(OH)_3$]: 65,36% (Al_2O_3); Rutílio (TiO_2): 100,00% (TiO_2); Hematita (Fe_2O_3): 100,00% (Fe_2O_3); Goethita [$FeO(OH)$]: 89,86% (Fe_2O_3); Caulinita e Halloisita: [$Al_2Si_2O_5(OH)_4$] : 39,50% (Al_2O_3) e 46,55% (SiO_2), Muscovita $KA_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$: 11,81% (K_2O), 38,36% (Al_2O_3) e 45,21% (SiO_2) e a Vermiculita (Mg, Fe^{2+}, Al)₃(Al, Si)₄ $O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$: 14,39% (MgO), 43,48% (Al_2O_3), 12,82% (FeO), 11,92% (SiO_2).

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Introdução

Este capítulo apresenta os resultados da caracterização da amostra por meio das técnicas citadas anteriormente, e a análise desses, comparando as concentrações de elementos obtidos por FRX e a quantificação pelo MR. As amostras foram refinadas em dois programas de cálculo para o MR. O primeiro programa utilizado foi o DBWS e posteriormente o GSAS. Os resultados para: Refinamento das estruturas propostas, ajustes da FWHM, índices de discordância R e quantificação de fases, foram comparados afim de se verificar a concordância dos dois programas.

A curva de diferença entre as intensidades calculadas e observadas foram avaliadas, os histogramas de frequências gerados a partir dessa, fornece a informação a respeito da qualidade do refinamento.

Por fim, utilizando análise estatística multivariada, por meio da técnica de Análise das Componentes Principais (PCA) *Principal Component Analysis*, para verificar a correlação entre das concentrações de óxidos obtidos pela FRX quantitativa e pelos elementos químicos indicados pela FRX semi-quantitativa.

4.2 Fluorescência de Raios X

A tabela (4.1) apresenta os teores de óxidos determinados a partir da FRX quantitativa para as amostras analisadas.

Tabela 4.1: Concentração de óxidos determinados pela FRX quantitativa nas amostras, as concentrações são expressas em gKg^{-1} .

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O	MgO	CaO
PC 0020	370,1	264,5	118	46,23	9	3,1	2,2
PM 0020	289,6	313,9	126	34,5	5,3	2,8	2,6
PD 0020	317,6	301,8	121,8	39,8	6	2,7	2,4
PC 2040	334,3	304,2	136,5	42,44	8	3,1	2,2
PM 2040	307,8	316,5	123,9	35,75	5,1	2,4	1,8
PD 2040	328,7	308,4	122,6	41,05	6,3	2,8	2
PC 4060	527,9	182,2	93,6	66,11	12,7	3,7	1,6
PM 4060	334,7	307,2	124,2	42,98	5,3	2,5	1,7
PD 4060	439,7	230,4	105	59,21	8,2	3,1	1,8
LD	0,3	0,2	0,1	0,03	0,1	0,1	0,1

L.D. Limite de detecção.

A FRX também indicou a presença de P_2O_5 , Na_2O e MnO , esses foram omitidos na tabela pois suas concentrações são inferiores a $2 g.kg^{-1}$, e próximos ao limite de detecção.

Os óxidos indicados pela FRX mostram que o Latossolo estudado possui composição química similar aos demais Latossolos Brasileiros (SCHAEFER; FABRIS; KER, 2008a).

4.3 Difração de Raios X e Método de Rietveld

A DRX foi realizada para identificar os minerais contidos nas amostras. Essa indicou a partir das intensidades e posição dos picos em 2θ quais são estes possíveis

minerais. Em uma primeira análise indicou-se a presença do Quartzo, Gibbsita, Goethita, Rutílio, Hematita, Muscovita, Caulinita, Halloisita e a Vermiculita.

A partir dos dados coletados da DRX utilizou-se o MR para ajuste do padrão de difração coletado para cada amostra. Em uma primeira análise apresenta-se os resultados gerais do refinamento de Rietveld para as nove amostras, comparando os resultados obtidos pelo DBWS e GSAS.

4.3.1 Refinamento pelo Método de Rietveld

Refinamento das Estruturas Cristalinas no DBWS e no GSAS

As figuras (4.1), (4.2) e (4.3) mostram o padrão de difração Observado ($y_{obs.}$), coletado para as nove amostras analisadas.

Observando os padrões de difração obtidos, o pico localizado em $26,65^\circ$, pertencente ao Quartzo, está bem definido, representando um bom grau de cristalinidade deste mineral. Em acordo com o trabalho de Fernandes-Machado e Miotto-Bigatão (2007), esse mineral é de comum ocorrência em latossolos.

Ressalta-se também que alguns picos de difração estão sobrepostos, como por exemplo os picos da Caulinita e Halloisita. Ambas possuem a mesma composição estequiométrica com pequenas variações estruturais. Um dos picos de difração característico da Caulinita é em $12,41^\circ$ (BISH; DREELE, 1989).

Em solos altamente intemperizados ¹ de regiões tropicais e subtropicais, notadamente os Latossolos, Goethita e Hematita são os óxidos de ferro dominantes e relacionados com a evolução desses solos (JUNIOR; KAMPF, 2005; MUGGLER et al., 2001). A Goethita é considerada a forma mais estável desses óxidos, encontrada em diferentes sistemas e aparece predominantemente em latossolos (SCHAEFER; FABRIS; KER, 2008b).

Na literatura a Gibbsita é descrita como um mineral predominante em partículas menores que $2 \mu\text{m}$ (HSU, 1989; GONÇALVES et al., 2008). Entretanto, sua presença pode ser verificada pela DRX no pico observado em $18,25^\circ$ (LEVIEN; PREWITT; WEIDNER, 1980).

¹Intemperismo - Modificação física e química do material rochoso presente na superfície da Terra

Figura 4.1: Gráfico de Rietveld para o refinamento das amostras na profundidade de 0 - 20 cm. A Radiação de fundo foi ajustada por interpolação linear no DBWS (figuras a, c, e) e no GSAS (figuras b, d, f) pela parte cossenoidal da Série de Fourier. A curva vermelha na parte inferior do gráfico é a diferença entre o padrão observado ($y_{obs.}$) e o calculado ($y_{calc.}$).

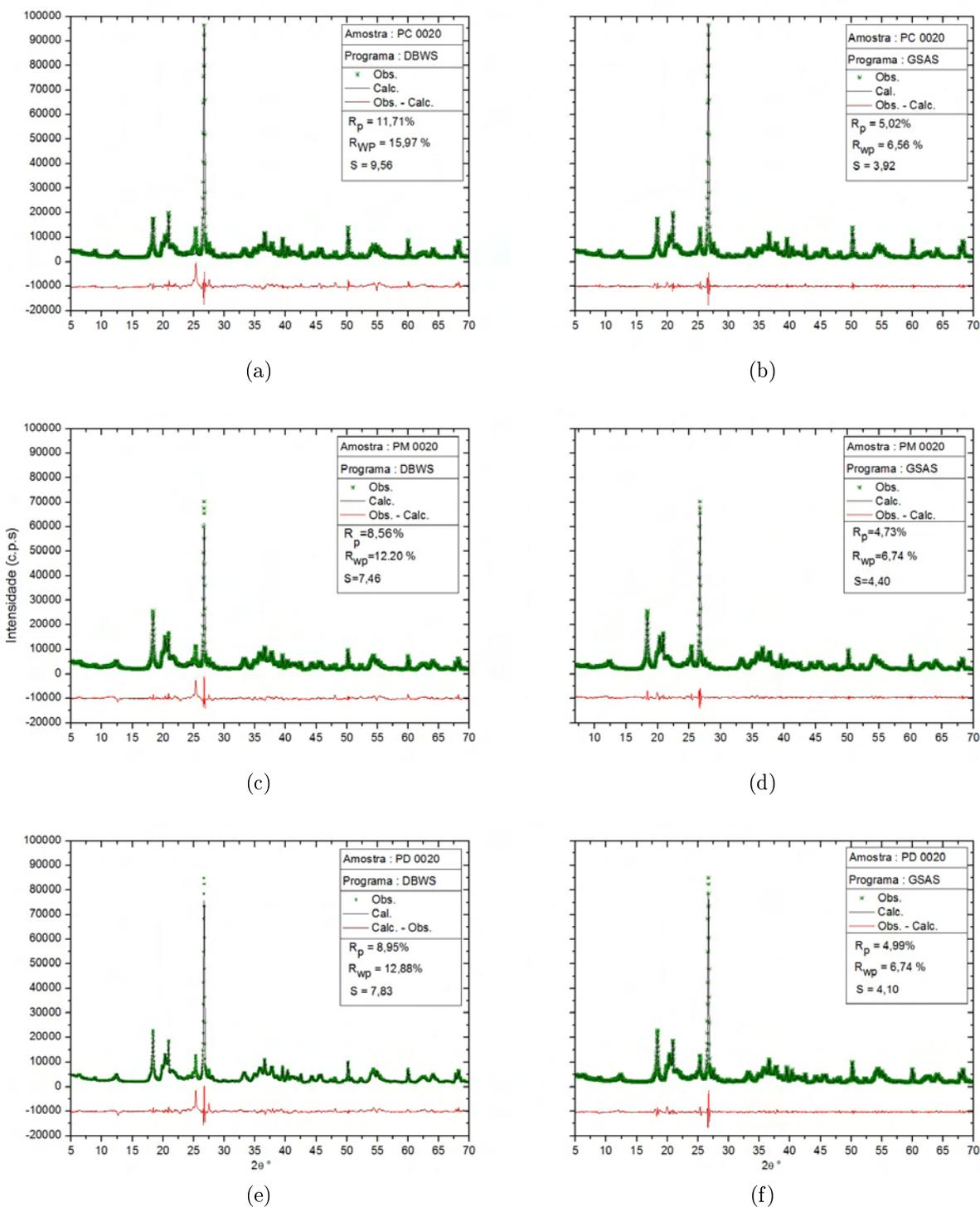


Figura 4.2: Gráfico de Rietveld para o refinamento das amostras na profundidade de 20-40 cm. A Radiação de fundo foi ajustada por interpolação linear no DBWS (figuras a, c, e) e no GSAS (figuras b, d, f) pela parte cossenoidal da Série de Fourier. A curva vermelha na parte inferior do gráfico é a diferença entre o padrão observado ($y_{obs.}$) e o calculado ($y_{calc.}$).

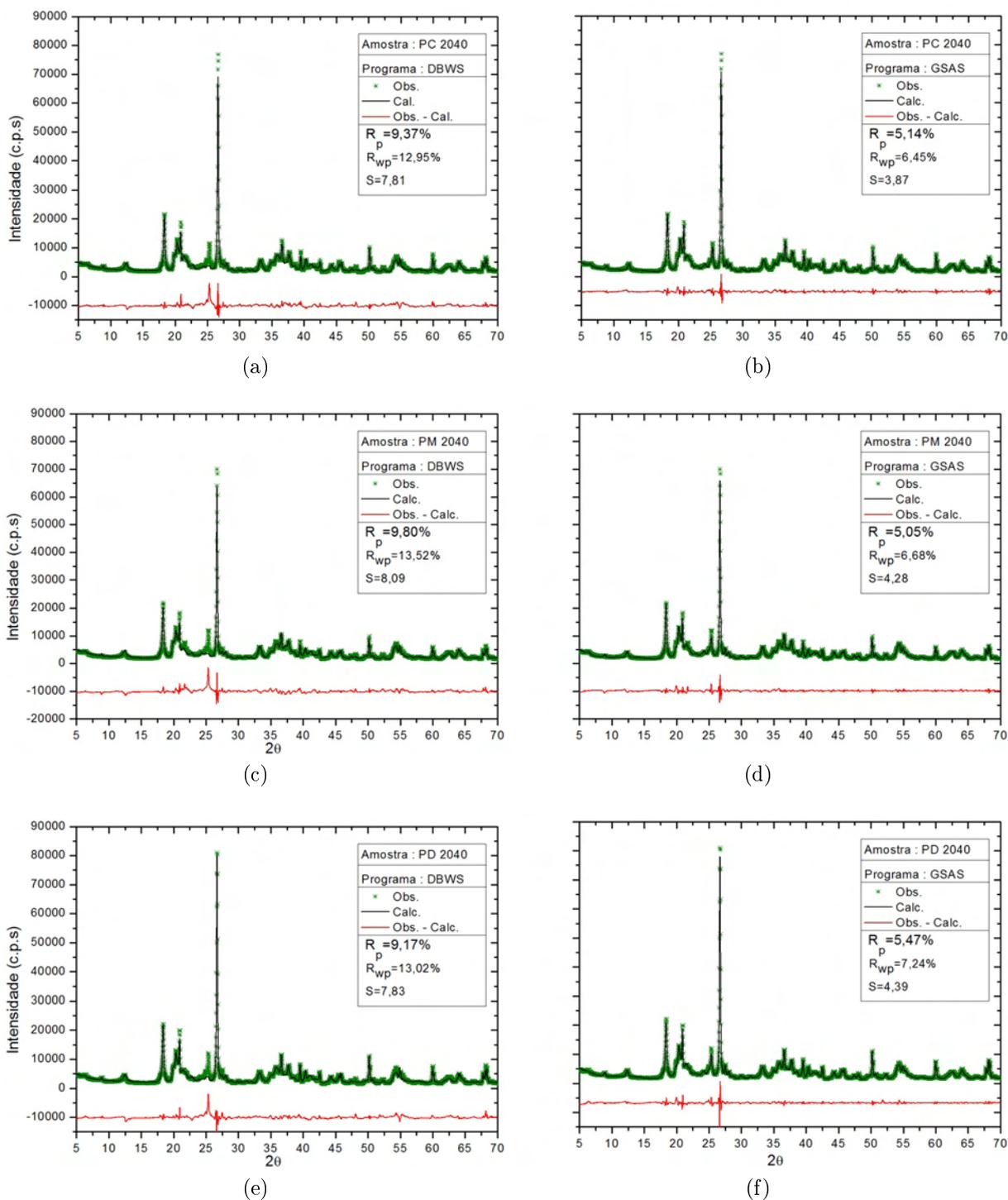
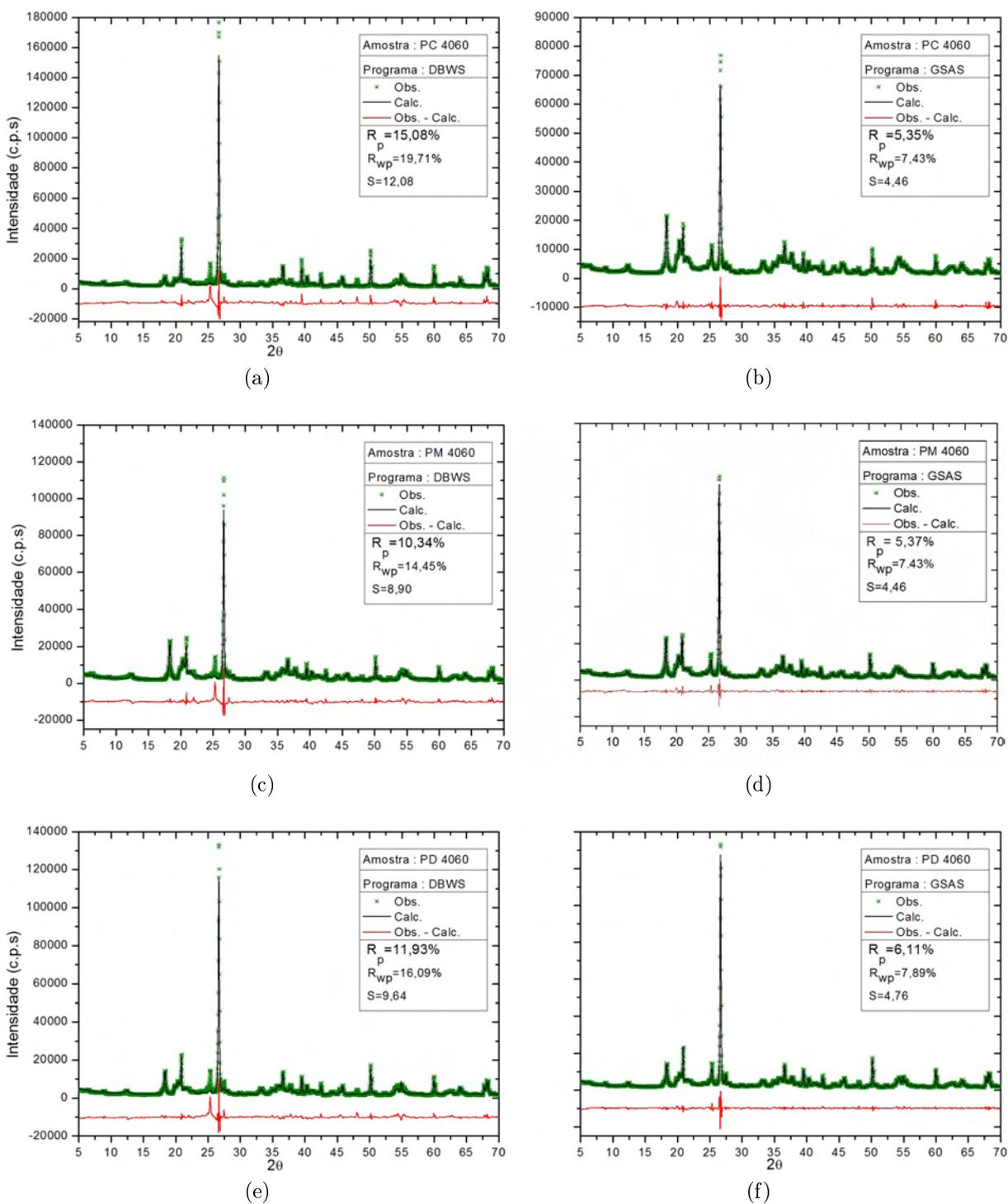


Figura 4.3: Gráfico de Rietveld para o refinamento das amostras na profundidade de 40-60 cm. A Radiação de fundo foi ajustada por interpolação linear no DBWS (figuras a, c, e) e no GSAS (figuras b, d, f) pela parte cossenoidal da Série de Fourier. A curva vermelha na parte inferior do gráfico é a diferença entre o padrão observado ($y_{obs.}$) e o calculado ($y_{calc.}$).



Por fim, é possível observar a presença da Vermiculita e Muscovita no solo estudado. A Vermiculita possui a capacidade de expansão e contração, confere elevada plasticidade e pegajosidade no ambiente em que é encontrada (BARNHISEL; BERTSCH, 1989).

A muscovita é pouco relatada em latossolos, entretanto, verifica-se sua presença por meio de dois picos, o primeiro em $8,88^\circ$ e o segundo um ombro $17,83^\circ$, esse resultado corrobora com o estudo de RICH (1956) e Feret e Roy (2002), onde os mesmos relatam pela técnica de DRX a ocorrência desse mineral em latossolo.

As figuras (4.1), (4.2) e (4.3) também mostram o padrão de difração Calculado ($y_{calc.}$) e a curva diferença entre eles ($y_{obs.} - y_{calc.}$), refinadas utilizando os programas DBWS e GSAS.

Pelas figuras (4.2a) a (4.4f), observa-se, de forma qualitativa, que a curva de diferença ($y_{obs.} - y_{calc.}$), para as amostras analisadas são semelhantes quando refinadas por meio do DBWS e do GSAS. A região de 15 a 30° em 2θ é a que possui maior diferença entre os padrões.

No programa DBWS, não foi possível refinar as posições atômicas x , y e z e fatores de deslocamento atômico B de cada átomo individualmente, somente foi refinado o fator de deslocamento geral da estrutura B_0 e os respectivos parâmetros de rede a , b , c , α , β e γ .

No GSAS, parâmetros de rede, fatores de deslocamento atômico e posições atômicas foram refinadas para cada átomo para oito fases propostas, e somente para fase Vermiculita foi refinado parcialmente a estrutura.

Para comparação do refinamento das estruturas selecionou-se o mineral Gibbsita da amostra PC 0020, os resultados obtidos após o refinamento estão apresentados nas tabelas (4.2) e (4.3), e para melhor visualização as figuras (4.5a) e (4.5b), mostram o desenho esquemático das estruturas para esse mineral no DBWS e GSAS respectivamente. Na tabela (4.2) e na figura (4.5a) é apresentado o modelo de partida tanto para o DBWS quanto para o GSAS. Os átomos de H desse mineral foram omitidos nas duas tabelas pois

suas posições atômicas permaneceram fixas nos dois programas.

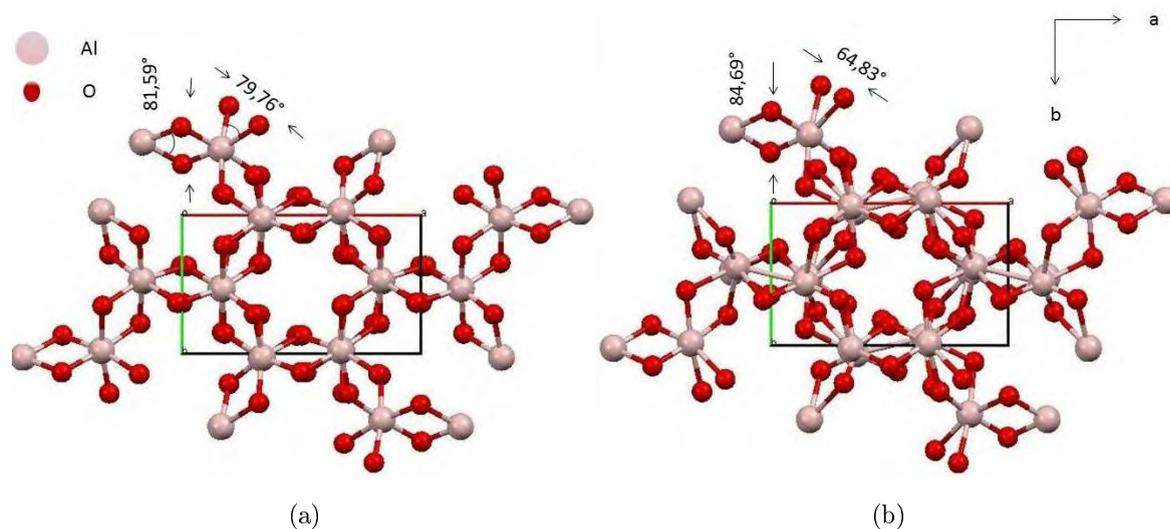
Tabela 4.2: Estrutura do mineral Gibbsite da amostra PC 0020, refinada no DBWS.

Amostra : PC 0020 - Mineral Gibbsite $Al_2(OH)_3$ - (Refinamento - DBWS)							
a	b	c	Átomos	x	y	z	B
8,687	5,075	9,746	Al1	0,168	0,529	-0,002	2,5
α	β	γ	Al2	0,334	0,024	-0,002	2,5
90,00	94,34	90,00	O1	0,178	0,218	-0,111	2,5
	B_0		O2	0,669	0,656	-0,102	2,5
	5,7		O3	0,498	0,132	-0,104	2,5
			O4	-0,020	0,629	-0,107	2,5
			O5	0,297	0,718	-0,105	2,5
			O6	0,819	0,149	-0,102	2,5

Tabela 4.3: Estrutura do mineral Gibbsite da amostra PC 0020 refinada no GSAS. O desvio padrão é indicado entre parênteses.

Amostra : PC 0020 - Mineral Gibbsite $Al_2(OH)_3$ - (Refinamento - GSAS)							
a	b	c	Átomos	x	y	z	B
8,649(1)	5,0630(8)	9,6891(7)	Al1	0,148(3)	0,551(4)	-0,020(2)	2,7(4)
α	β	γ	Al2	0,332(2)	0,015(4)	0,008(2)	2,7(4)
90,0000	94,38(0)	90,0000	O1	0,173(4)	0,227(7)	-0,142(4)	0,7(4)
	B_0		O2	0,647(2)	0,613(5)	-0,063(4)	0,7(4)
	- - -		O3	0,507(5)	0,138(5)	-0,107(5)	0,7(4)
			O4	-0,040(8)	0,676(9)	-0,142(9)	0,7(4)
			O5	0,291(4)	0,673(6)	-0,082(3)	0,7(4)
			O6	0,815(4)	0,243(6)	-0,104(4)	0,7(4)

Figura 4.4: Modelo estrutural da Gibbsita, grupo espacial $P2_1/n$. Em (a) é apresentado o modelo proposto no refinamento do DBWS, onde a estrutura foi parcialmente refinada e em (b) modelo obtido após o refinamento da estrutura completa no GSAS.



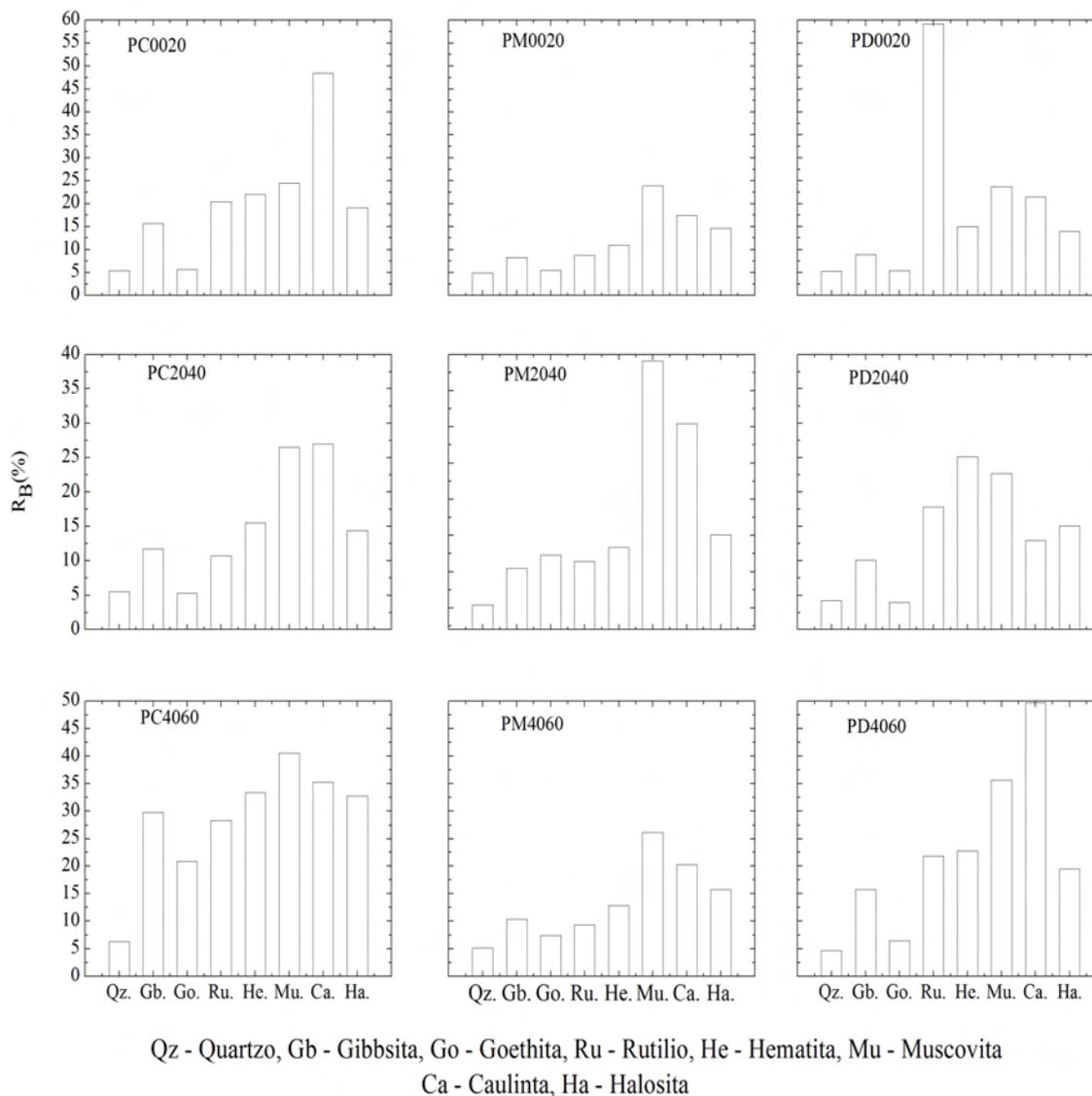
Na figura (4.5b) é indicado quando o ângulo de ligação entre dois átomos de O se afastam e outros dois se aproximam, diferenciando-se essa estrutura da inicialmente proposta, por mudanças nos ângulos de ligação e um reposicionamento dos átomos dentro da cela unitária, as mudanças são de aproximadamente 3,66 % e 23,03 %, para os ângulos de 81,59° e 79,76°, respectivamente. Ressalta-se que as estruturas foram parcialmente refinadas no DBWS e no GSAS essa foram completamente refinadas.

As estruturas cristalinas presentes nas amostras fazem parte de um sistema natural (solo), possuindo uma série de defeitos e características desse tipo de material, como por exemplo, desordem estrutural, substituições isomórficas, vacâncias de átomos, entre outros (PLANCON; ZACHARIE, 1990; MELO et al., 2001; GIAROLA et al., 2009). A presença desses defeitos dificultam o refinamento de estruturas cristalinas em amostras desta natureza.

No MR a verificação da concordância das estruturas propostas ao padrão de difração, é realizado pela análise dos índices de discordância R_B e R_F , relacionados a estrutura e ao fator de estrutura respectivamente, onde ($R_B > R_F$) para possuir significado físico do acordo da estrutura proposta ao perfil (YOUNG, 2002).

A figura (4.5) apresenta os valores de R_B para todas as fases e amostras analisadas.

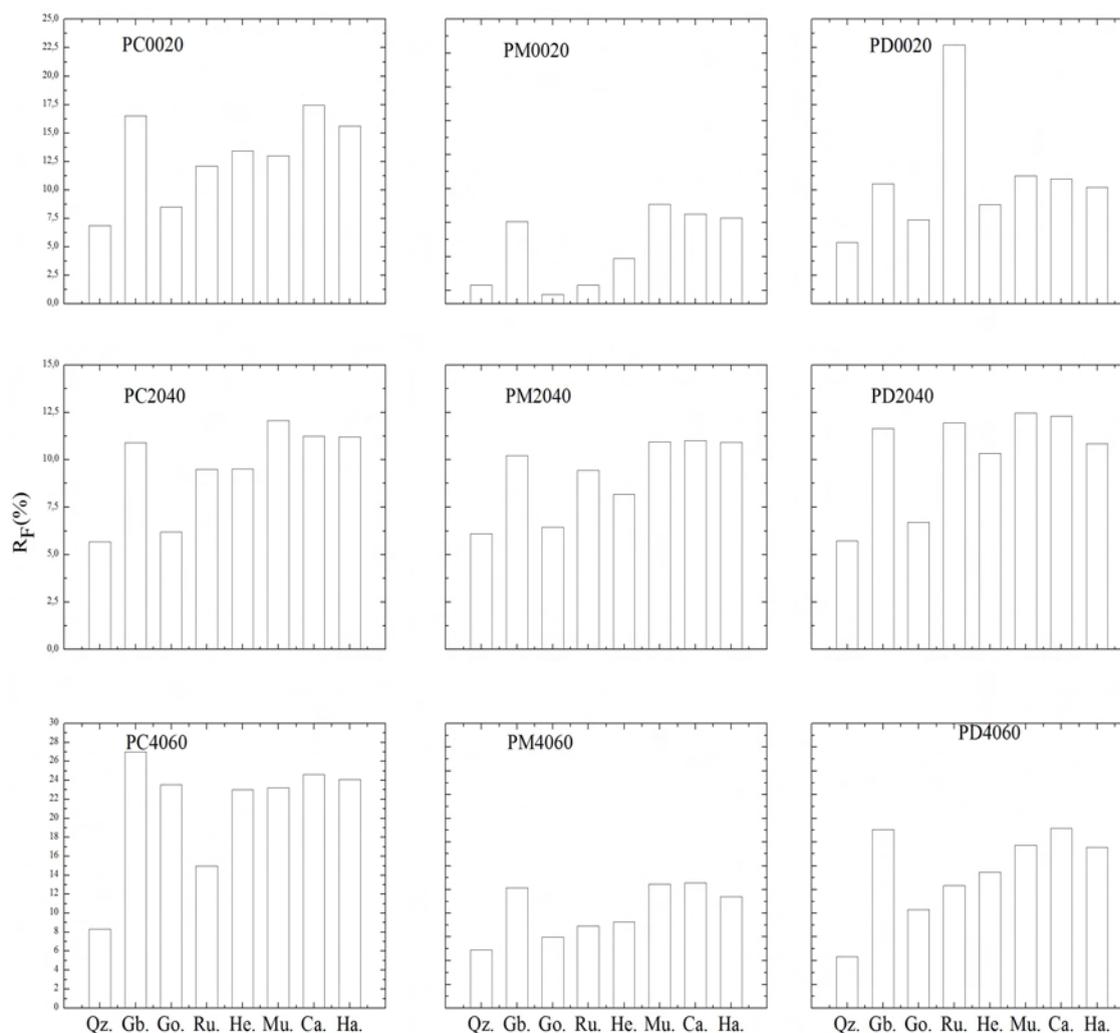
Figura 4.5: Valores de R_B obtidos pelo refinamento no DBWS, no gráfico são apresentados esses valores para cada fase (mineral) e para todas as amostras.



Analisando a figura (4.5), o Rutílio na amostra PD 0020, possui um dos valores mais altos para R_B - 59,22 % , e o Quartzo possui os menores valores para todas as amostras. Na figura (4.5) também observa-se que a amostra PC 4060 possui os valores mais elevados para este índice de discordância em todas as fases e a amostra PM 0020 apresenta os resultados mais satisfatórios, ressaltando que o ideal para esse índice é que ele esteja próximo de 1 %.

De forma similar a figura (4.6) mostra os índices de discordância R_F , para todas as fases e amostras estudadas.

Figura 4.6: Valores de R_F obtidos pelo refinamento no DBWS, no gráfico são apresentados esses valores para cada fase mineral e para todas as amostras.



Qz - Quartzo, Gb - Gibbsita, Go - Goethita, Ru - Rutilio, He - Hematita, Mu - Muscovita
Ca - Caulinta, Ha - Halosita

Pela análise da figura (4.6) o Quartzo possui os valores mais adequados para o índice R_F , em todas as amostras, esse também deve tender a 1% ao final do refinamento.

O comportamento deste índice é ser menor em magnitude quando comparado ao índice R_B , seguindo regra ($R_B > R_F$). Entretanto, não houve o ajuste completo da estrutura no DBWS, o que justifica os resultados apresentados, esses por sua vez corroboram aos obtidos por Gonçalves et al. (2008) com mesmo solo e fração diferente e Brinatti et al. (2010) no estudo de solo com mineralogia similar. Esses não refinaram por completo as estruturas dos minerais presentes e obtiveram resultados satisfatórios no

refinamento.

No GSAS é fornecido o índice R_F^2 para avaliar a qualidade geral das estruturas propostas, similar ao R_B utilizado no DBWS. Para as amostras refinadas no GSAS esse ficou compreendido entre 2,97 e 3,00 %, mostrando que as estruturas após o refinamento se ajustaram àquelas que deram origem ao padrão de difração observado, representando de forma adequada as estruturas presentes nas amostras. Entretanto, para a amostra PC 4060 este índice foi de 5,96 %, sendo o mais discrepante de todas as amostras, resultado que corrobora com aquele obtido no DBWS, onde essa amostra apresentou os maiores índices de discordância para R_B e R_F em toda as fases.

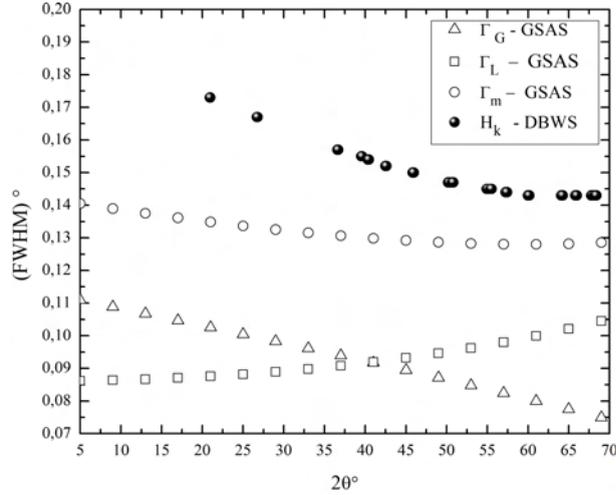
A primeira amostra a ser refinada no GSAS foi a amostra PC 0020, as estruturas obtidas ao final desse refinamento para os nove minerais foram utilizadas no arquivo de entrada de informações cristalográficas para o refinamento das demais amostras, e por isso, justifica-se os valores obtidos pelo GSAS para o R_F são tão próximos. Futuras discussões realizadas neste trabalho também serão sobre essa amostra.

Refinamento do Perfil de Difração

Como citado anteriormente no Capítulo 3 foram utilizados três ajustes diferentes para o cálculo da FWHM no perfil de difração, aplicadas de forma distinta para cada fase nos dois programas utilizados.

A figura (4.7) mostra os ajustes da FWHM para o Quartzo na amostra PC 0020 realizados pelo DBWS e GSAS.

Figura 4.7: Ajuste da FWHM realizada pelo DBWS e pelo GSAS para o Quartzo na amostra PC 0020.



Na figura (4.7) observa-se que a FWHM ajustada pelo GSAS tem predominância Gaussiana de 5° a 35° , essa obtida pelo refinamento dos parâmetros da função Γ_{gm} , equação (2.21). E de 30° a 70° , a componente predominante é Lorentziana γ_{Lm} , equação (2.22). O acoplamento dessas duas, levando em considerações efeitos de anisotropia, forma a FWHM total Γ_m do perfil, essa dada pela equação (2.21) ².

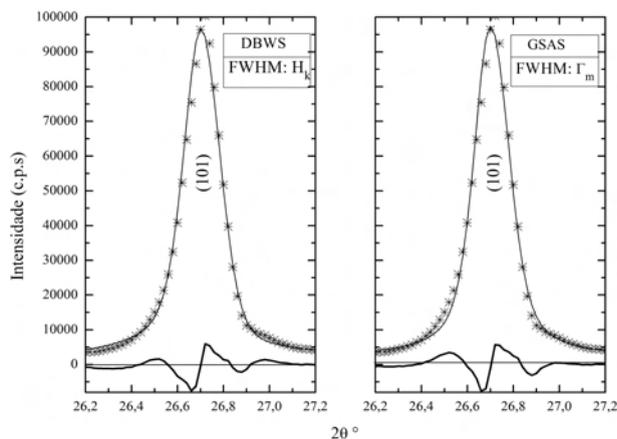
No DBWS observa-se que a FWHM é estimada em valores superiores as do GSAS, a equação (2.14) ³ fornece o alargamento no padrão de difração para o DBWS, essa por sua vez é utilizada tanto para a componente Gaussiana e Lorentziana da função Pseudo-Voigt.

Na figura (4.8) mostra o ajuste do perfil para o Quartzo no plano (101), esse plano corresponde a reflexão de maior intensidade para essa fase.

$${}^2\Gamma_m = (\Gamma_{gm}^5 + 2,69269\Gamma_{gm}^4\Gamma_{Lm} + 2,42843\Gamma_{gm}^3\Gamma_{Lm}^2 + 4,47163\Gamma_{gm}^2\Gamma_{Lm}^3 + 0,07842\Gamma_{gm}\Gamma_{Lm}^4 + \gamma_m^5)^{1/5}$$

$${}^3H_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + w$$

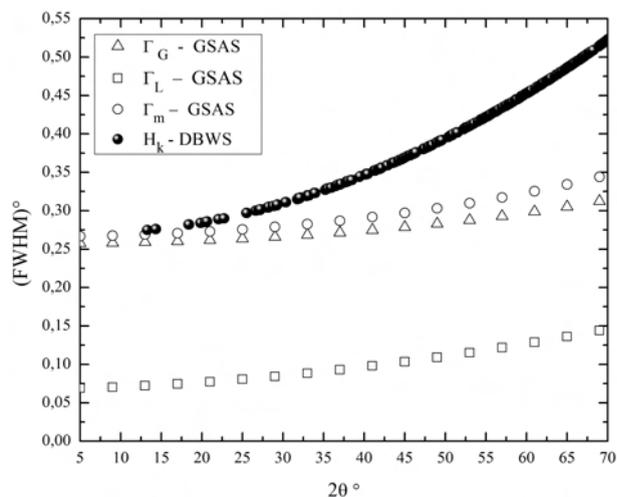
Figura 4.8: Ajuste do perfil de difração para o Quartzo no plano (101). Onde o seguimento pontilhado representa as intensidades observadas e o contínuo as intensidades calculadas, abaixo deles a curva de diferença entre eles.



Observa-se que mesmo utilizando diferentes ajustes para o cálculo da FWHM os dois programas obtiveram resultados semelhantes no ajuste deste pico. Nos trabalhos de Katsumasa, Yoshitake e Akira (1998) e (WEIDLER et al., 1998) utilizaram a equação (2.14). Os materiais estudados nesses trabalhos são diferentes, no entanto, apresentam um formato similar para o ajuste do pico nessa mesma região.

A figura (4.9) mostra a variação em 2θ da FWHM para a Gibbsita e a figura (4.10) mostra o perfil de difração para esse mineral no plano (002).

Figura 4.9: Ajuste da FWHM realizada pelo DBWS e pelo GSAS para a Gibbsita na amostra PC 0020.

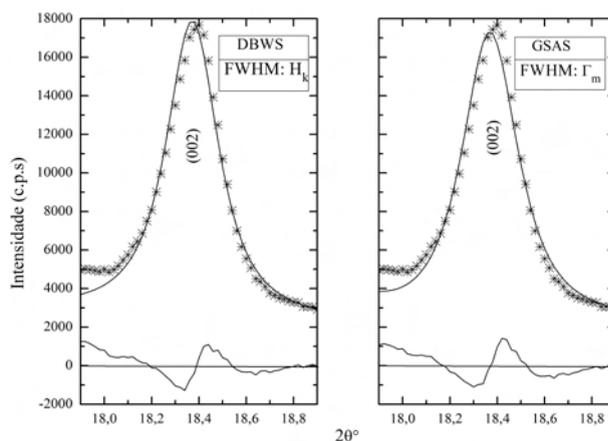


Pela figura (4.9) observa-se que os dois programas possuem concordância no ajuste da FWHM apenas em baixos ângulos e a altos ângulos o DBWS apresenta maiores valores

para a FWHM.

A figura (4.10) mostra o ajuste desse mineral no plano (002), sendo esse pico o mais intenso para o mesmo no padrão de difração.

Figura 4.10: Ajuste do perfil de difração para o Gibbsita da amostra PC 0020 no plano (002). Onde o seguimento pontilhado representa as intensidades observadas e o contínuo as intensidades calculadas, abaixo deles a curva de diferença entre eles.



O ajuste do pico para a Gibbsita mostrado na figura (4.10) encontra-se na região de concordância das duas FWHM, justificando a semelhança nos ajustes. Também observa-se pelo ajuste do GSAS que o padrão de difração da Gibbsita tem predominância gaussiana.

A figura (4.11) mostra o ajuste da FWHM pela equação (2.17) e pela equação (2.14) utilizadas para o refinamento do mineral Caulinita no GSAS e no DBWS respectivamente. E na figura (4.12) é mostrado o ajuste para esse mineral no plano (001), o pico mostrado possui baixa sobreposição dos outros minerais, nessa região a Halosita possui reflexão muito próxima a da Caulinita a baixos ângulos.

Figura 4.11: Ajuste da FWHM realizada pelo DBWS e pelo GSAS para a Caulinita na amostra PC 0020.

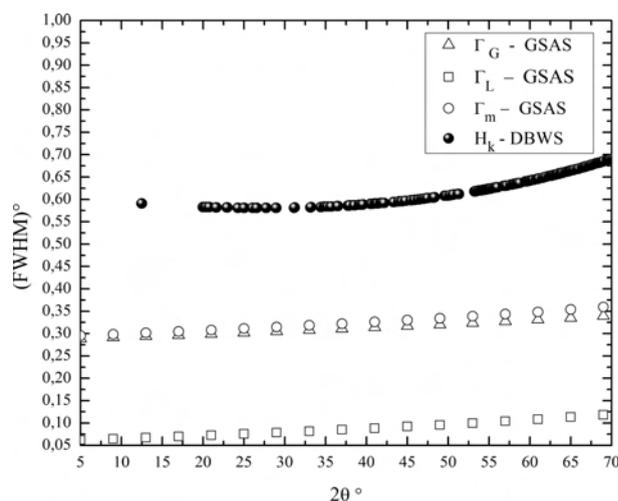
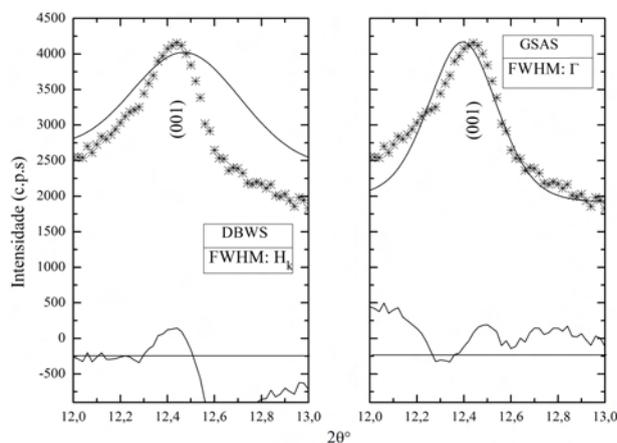


Figura 4.12: Ajuste do perfil de difração para a Caulinita da amostra PC 0020 no plano (002).



Observando o ajuste da FWHM e do perfil para a Caulinita no plano (001), figuras (4.11) e (4.12), vê-se que o DBWS superestima a FWHM em todo o difratograma, isso também é verificado no ajuste do perfil, onde a curva calculada está extremamente alargada. O GSAS melhora este ajuste, no entanto, ainda estima uma FWHM maior que o pico observado.

De uma forma geral vê-se que no DBWS a FWHM aumenta muito rapidamente em 2θ , enquanto no GSAS este comportamento é mais linear. No DBWS o ajuste contém pouca informação a respeito das características físicas da amostra, de forma contrária o GSAS possui equações para o ajuste da FWHM que levam em considerações propriedades

físicas da amostra, como por exemplo, tamanho de cristalito e microdeformação da rede, fornecendo assim resultados mais satisfatórios.

A FWHM no DBWS é utilizada para definir o alargamento do pico na região na qual a fase possui reflexão, e essa é utilizada pela função Pseudo-Voigt na equação Gaussiana e a Lorentziana na mesma proporção.

No DBWS ela é importante pois pode fornecer o tamanho médio dos cristais da amostra, se acaso o alargamento ótico do equipamento for conhecido.

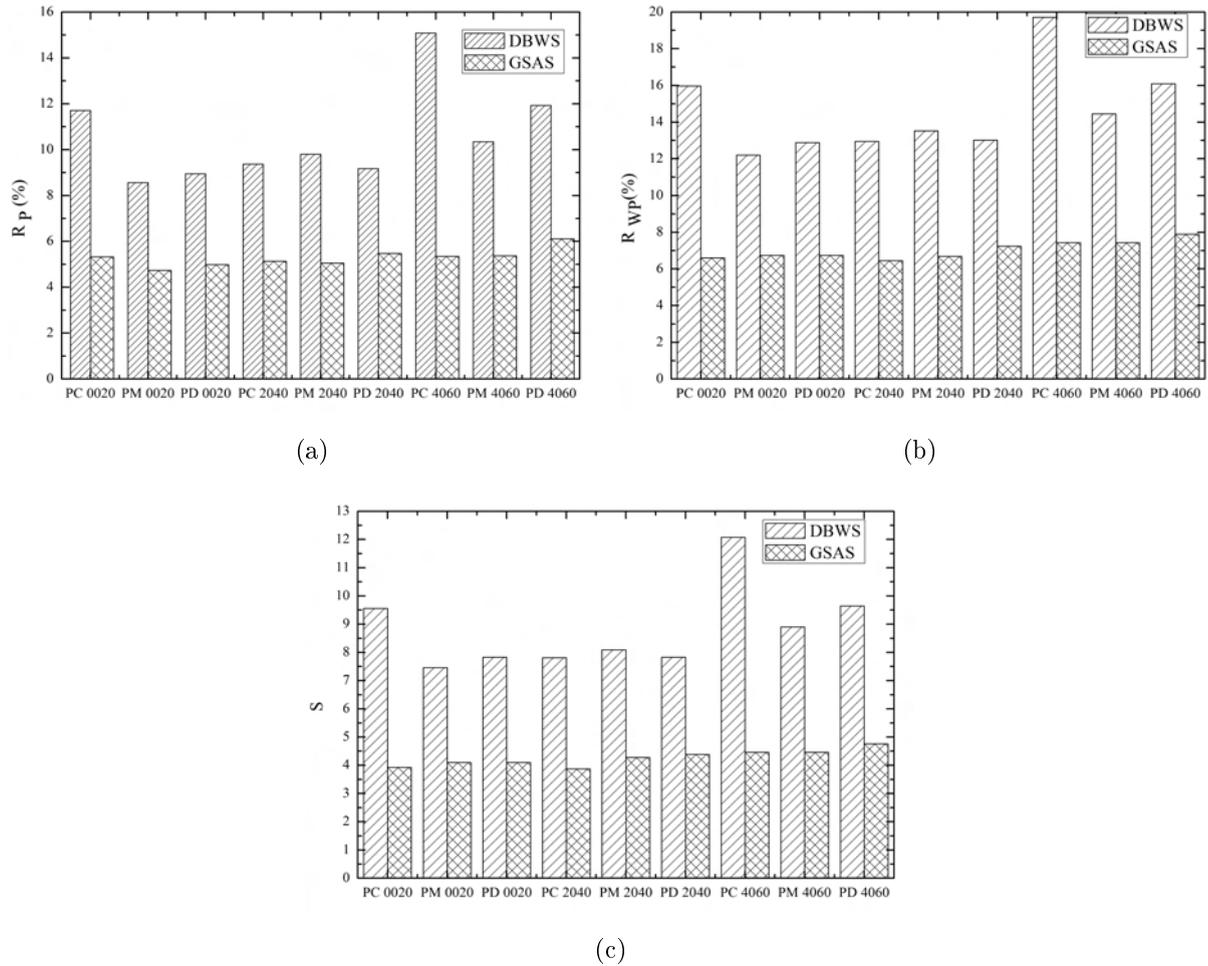
No caso do GSAS as equações implementadas para a FWHM são utilizadas para definir a contribuição do alargamento Gaussiano e Lorentziano separadamente, e um acoplamento dessas duas é utilizado para definir o parâmetro de mistura η do perfil Gaussiano e Lorentziano ponto a ponto no difratograma, além de que essa também pode fornecer o tamanho médio dos cristais e microdeformação da rede.

Para acompanhar o refinamento do perfil e decidir se as variáveis estão convergindo pelo ajuste dos mínimos quadrado, e avaliar a qualidade do ajuste, os índices de discordância R_{wp} e R_p são utilizados. Esses devem tender a 1% para um ajuste satisfatório.

Entretanto, o principal índice para avaliar a qualidade do refinamento é o índice S , definido como a razão entre R_{wp} e o R_{esp} . Esse último índice depende da estatística da coleta de dados e do número de observações e da contagem observada no padrão de difração, altas contagens geram baixos valores de R_{esp} (MCCUSKER et al., 1999).

As figuras (4.14a), (4.14b) e (4.14c) mostram a comparação desses índices para os dois programas utilizados.

Figura 4.13: Índices R_P , R_{WP} e S de qualidade de refinamento para o perfil, a concordância entre o padrão observado e o calculado implica que esses valores venham a convergir para 1 %.

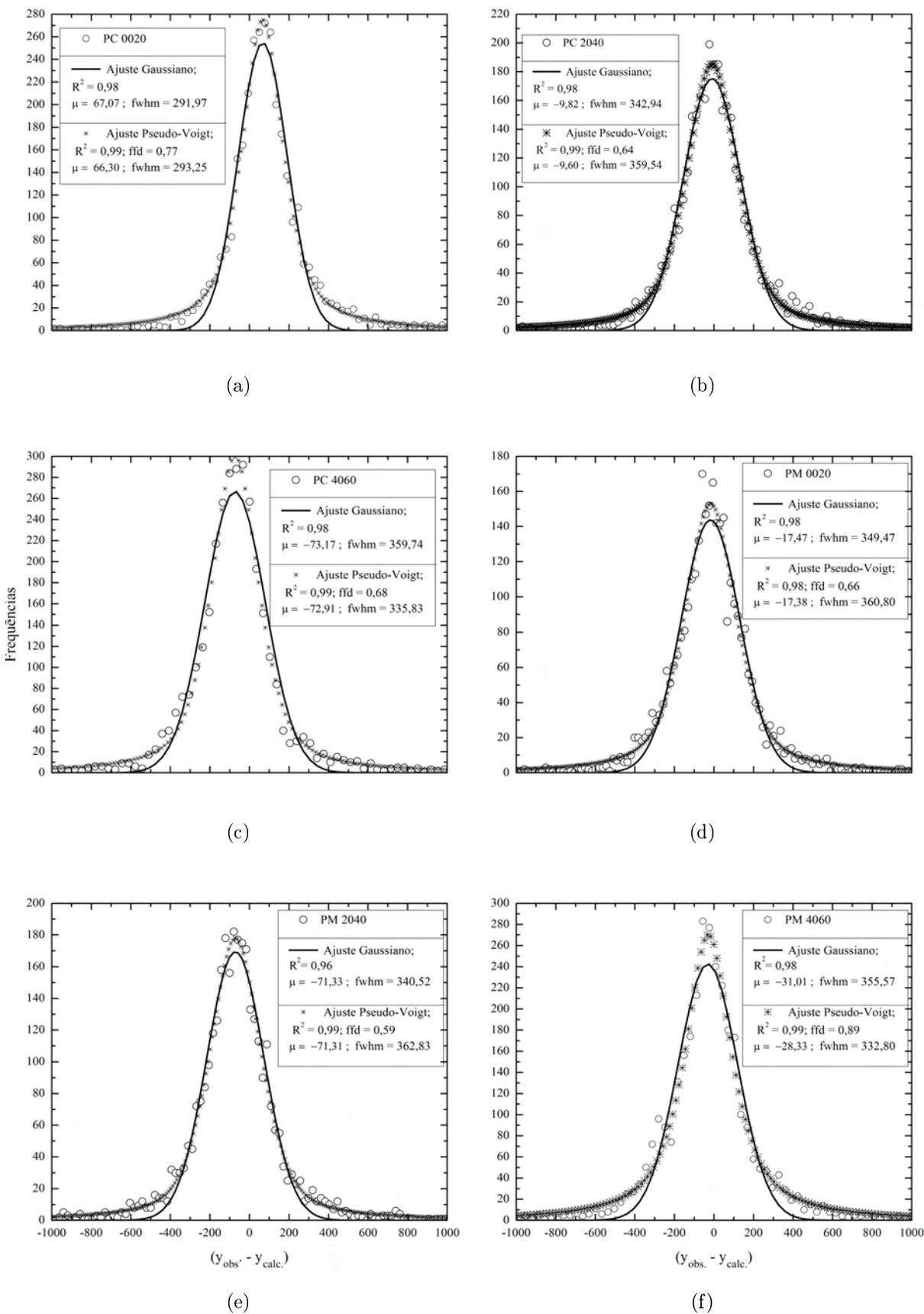


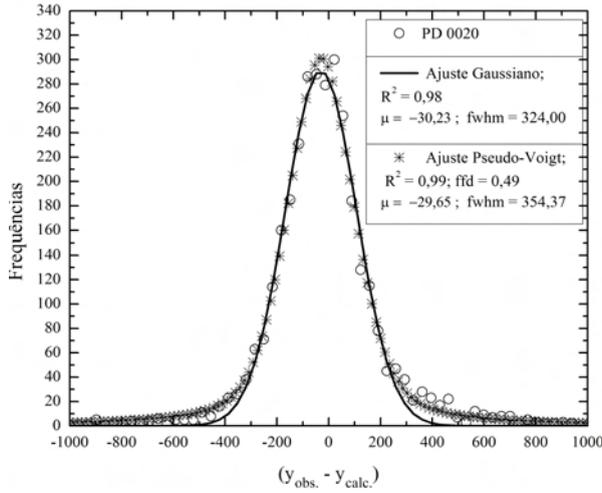
As figuras (4.14a), (4.14b) e (4.14c) indicam que no DBWS os índices de discordância convergiram para valores maiores que no GSAS. Os programas utilizam diferentes modelos matemáticos, os modelos utilizados no GSAS são mais sofisticados, o que favorece a obtenção de baixos índices de discordância.

Entretanto, os índices de discordâncias são comparados a um valor de R estatisticamente esperado - R_{esp} (MCCUSKER et al., 1999), no presente trabalho (R_{esp}) variou de 1,53 - 1,68 , quando esse valor tende a ser muito pequeno, resultado de uma boa coleta de dados na DRX, com altas contagens, o fator de discordância S tende a valores grandes, e quando R_{esp} é muito grande, resultados provenientes de coleta de baixas contagens na DRX, S tende a valores pequenos.

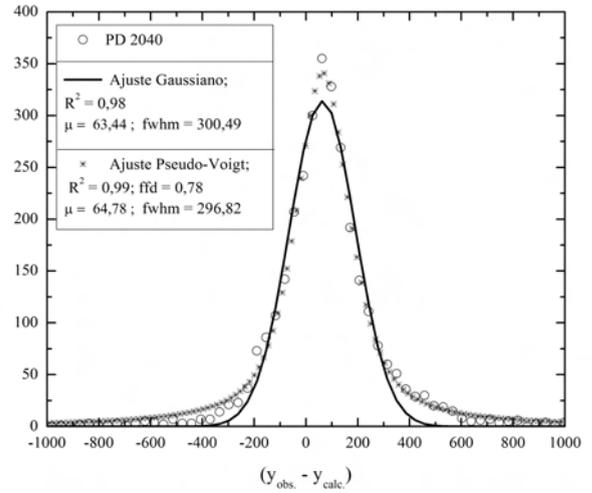
A fim de se obter outro meio de avaliar a qualidade do ajuste, foram realizados histogramas de frequências da curva de diferença, onde neles foram avaliados as médias e a *fwhm* da distribuição. Esses resultados são apresentados na figura (4.14), e análise somente foi realizada para o refinamento do GSAS pois o mesmo apresentou os resultados mais satisfatórios.

Figura 4.14: Histogramas da curva de diferença ($y_{obs.} - y_{calc.}$).

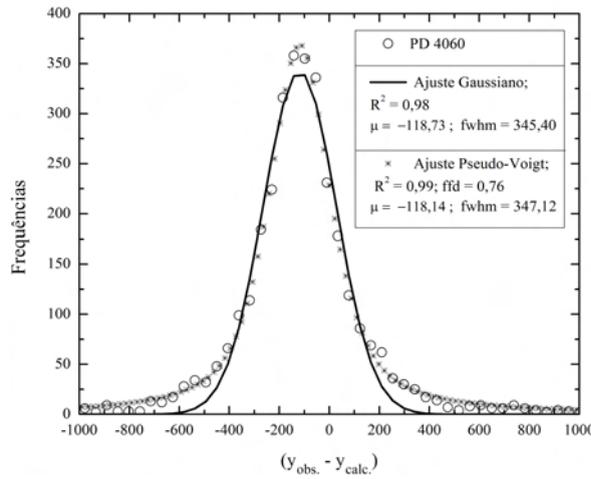




(g)



(h)



(i)

De acordo com as figuras (4.15a) - (4.15i) o coeficiente de correlação R^2 apresentou valores entre 0,96 - 0,99 tanto para o ajuste Gaussiano e Pseudo-Voigt. No que diz respeito ao ajuste Gaussiano, a probabilidade de encontrar um dado ponto na curva diferença $(y_{obs.} - y_{calc.})$, com $(y_{obs.} - y_{calc.}) > 0$ e $(y_{obs.} - y_{calc.}) < 0$, são simétricos e centrados em torno da média, essa distribuição pode ser representada pela equação (4.1).

$$f(y_{obs.} - y_{calc.}) = \frac{\sqrt{2}A}{\sqrt{\pi\omega^2}} e^{-2\frac{[(y_{obs.} - y_{calc.}) - \mu]^2}{\omega^2}} \quad (4.1)$$

o parâmetro A corresponde à área sob a curva, μ a média da curva de distribuição e ω é um parâmetro que pode se relacionar a $fwhm$ da distribuição pela relação $fwhm = (\ln 4)^{1/2}\omega$.

De acordo com o ajuste pela Pseudo-Voigt, a distribuição é dada pela aproximação da função de Voigt já discutida no Capítulo 2, para a função de perfil do pico de difração, para a distribuição da curva de diferença, essa é dada pela equação (4.2).

$$f(y_{obs.} - y_{calc.}) = [ffd]L(y_{obs.} - y_{calc.}) + [1 - ffd]G(y_{obs.} - y_{calc.}) \quad (4.2)$$

onde o fator de forma da distribuição - ffd , representa a sua gaussianidade, onde $0 \leq ffd \leq 1$, quanto menor for o valor para o ffd , maior a tendência dessa ser gaussiana .

A partir dessas informações a média μ da distribuição foi avaliada. Seguem as seguintes considerações:

- Quando o histograma de freqüências apresentar $\mu = 0$, significa que a curva de diferença está distribuída uniformemente, tanto para valores positivos quanto negativos, excluindo o caso ideal, quando $f(y_{obs.} - y_{calc.}) = \delta(y_{obs.} - y_{calc.})$.
- Se $\mu < 0$, essa indica que a intensidade calculada está superestimada em média sobre a observada, e $\mu > 0$ a intensidade calculada está em média subestimada sobre a observada.

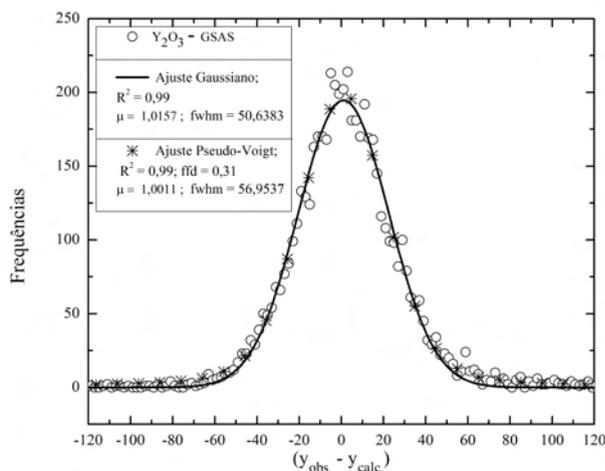
Do exposto acima as amostras PC 0020, PD 2040 apresentaram $\mu > 0$, ou seja, nessas amostras as intensidades observadas estão em média maiores que as calculadas, o cálculo das intensidades está ligado ao refinamento da estrutura, mas existem outros fatores, como por exemplo, possíveis orientações preferenciais, assimetrias e fator de escala, essas podem contribuir e favorecer superestimação das intensidades.

As demais amostras apresentaram $\mu < 0$, ou seja, as intensidades calculadas são superestimadas em média a observada. A média deve tender ao menor valor possível, no caso ideal, μ deve tender a zero.

A *fwhm* dessa distribuição mostra a dispersão da diferença entre as intensidades calculada e observada, ajustadas pelos mínimos quadrados, espera-se que ao final do refinamento essa atinga o menor valor possível.

A forma Gaussiana da curva de diferença pode representar a presença de erros sistemáticos no refinamento, para amostras que possuem uma única fase esse comportamento é preponderante. A figura (4.15) apresenta o histograma de freqüências da curva de diferença para uma amostra exemplo de Y_2O_3 , disponível no GSAS.

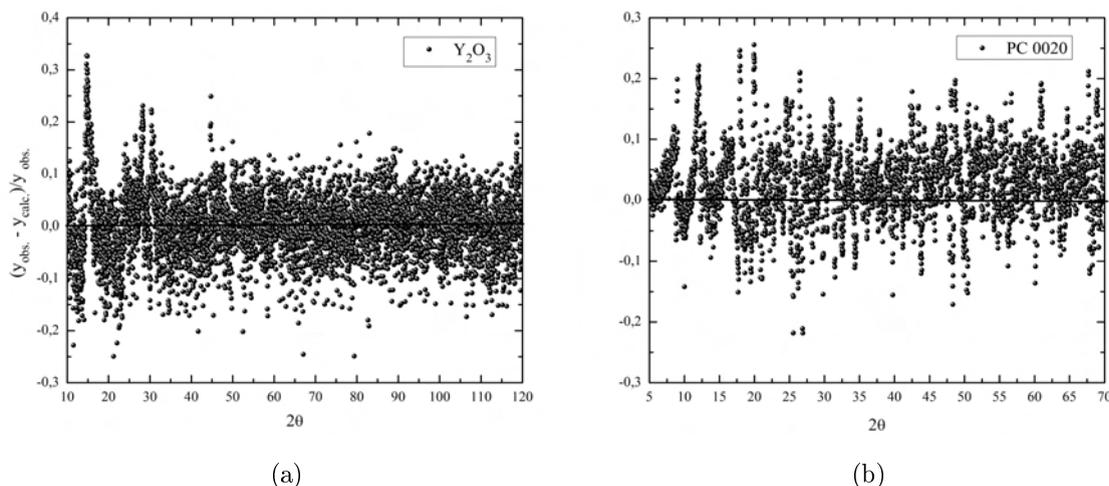
Figura 4.15: Distribuição da curva de diferença para amostra Y_2O_3 , disponível junto ao GSAS, ffd apresenta a tendência da distribuição ser gaussiana.



Observa-se que $\mu > 0$, no entanto, seu valor está próximo de zero, mostrando boa concordância entre as intensidades calculada e observada, neste caso a superestimação pode ser desconsiderada devido a aproximação de $\mu = 0$. O valor de R^2 mostra boa concordância para o ajuste Gaussiano e Pseudo-Voigt, ffd mostra que a distribuição possui maior tendência de ser Gaussiana, Schwarzenbach et al. (1989) relata que distribuições Gaussianas em ajustes de dados cristalográficos são possivelmente devido a presença de erros sistemáticos.

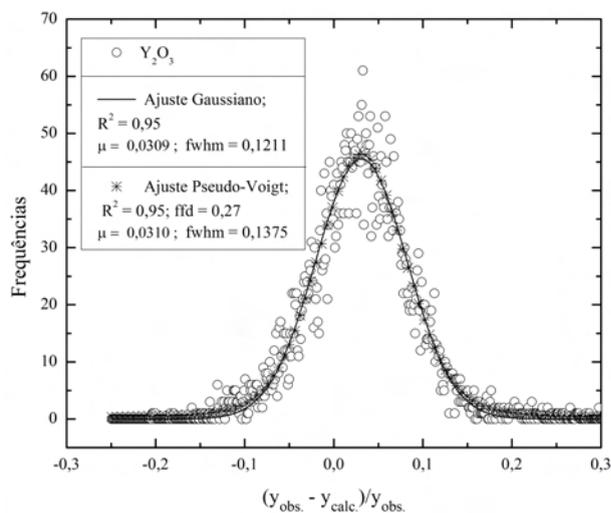
Verificou-se que a razão $(y_{obs.} - y_{calc.})/y_{obs.}$, também segue uma distribuição em torno de um ponto médio com a devida $fdwm$. A figura (4.16) mostra o gráfico dessa razão para a amostra exemplo (Y_2O_3) e PC 0020.

Figura 4.16: Razão $(y_{obs.} - y_{calc.})/y_{obs.}$ para (a) Y_2O_3 e (b) PC 0020, observa-se que os pontos estão distribuídos em função de 2θ em torno de um ponto médio, determinado pela média μ .



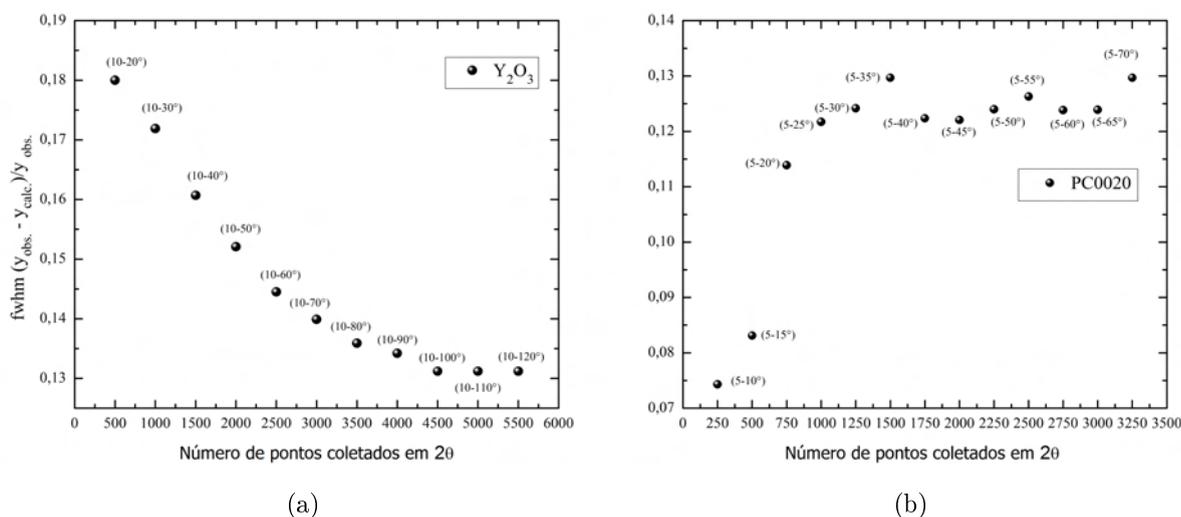
A figura (4.17) mostra a distribuição de freqüências da figura (4.17a), observa-se um comportamento semelhante ao da figura (4.15), ou seja, ambas tendem a ser gaussianas.

Figura 4.17: Histograma da curva de diferença normalizada pela intensidade observada para a amostra Y_2O_3 do GSAS, $(y_{obs.} - y_{calc.})/y_{obs.}$, na figura também é mostrado a $fwhm$ da distribuição e a sua média para o ajuste gaussiano.



Os gráficos das figuras (4.17a) e (4.17b) foram particionados em intervalos regulares, em cada intervalo foi realizado o histograma de freqüências e coletado a $fwhm$ da distribuição gerada, a figura (4.18) mostra a evolução da $fwhm$ da distribuição em função do número de pontos avaliados.

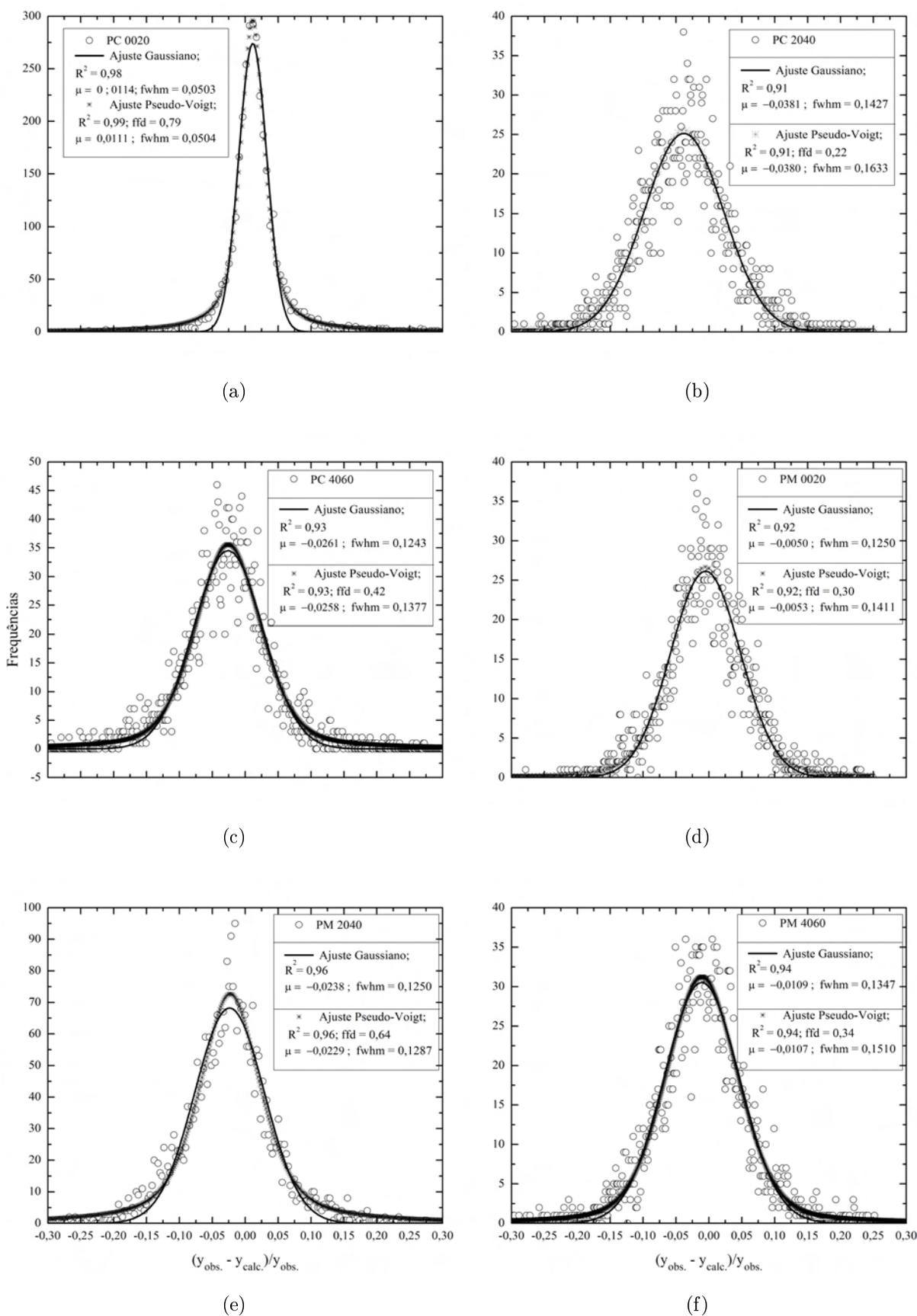
Figura 4.18: Evolução da FWHM para a razão $(y_{obs.} - y_{calc.}) / y_{obs.}$ da amostra PC 0020, em função do número de pontos coletados. Na figura também é mostrado intervalos regulares em 2θ , correspondendo a cada parcela onde a FWHM foi avaliada.

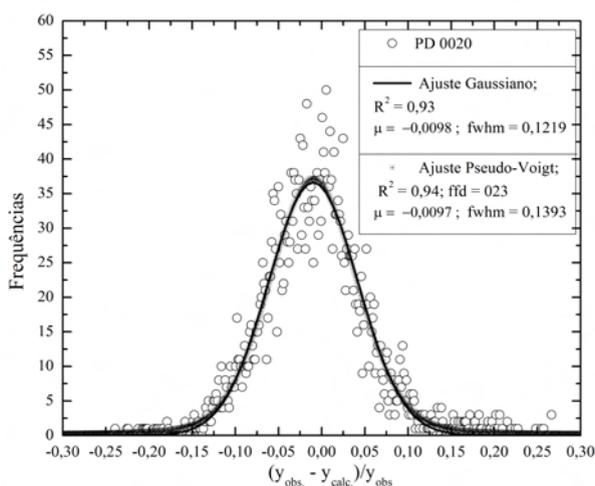


Pela figura (4.18), observa-se que os valores da $fw hm$ da razão $(y_{obs.} - y_{calc.}) / y_{obs.}$ seguem para uma assíntota, e essa se estabiliza entre aos valores de 0,12 a 0,14.

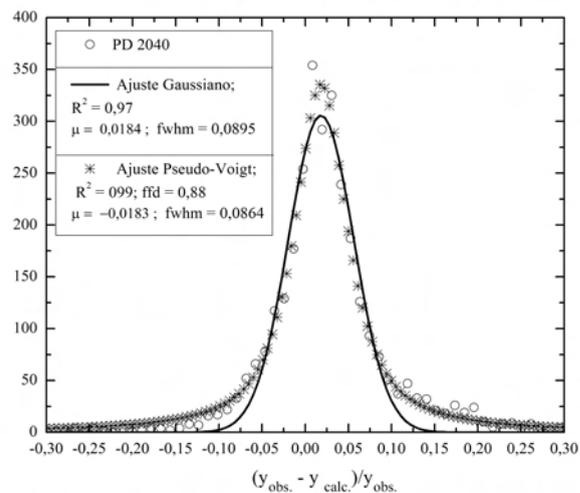
Mostra-se na figura (4.19) as distribuições para a razão $(y_{obs.} - y_{calc.}) / y_{obs.}$ em todas as amostras analisadas neste trabalho, com o número total de pontos disponíveis.

Figura 4.19: Histogramas da curva de diferença normalizada pela intensidade observada, $(y_{obs.} - y_{calc.})/y_{obs.}$.

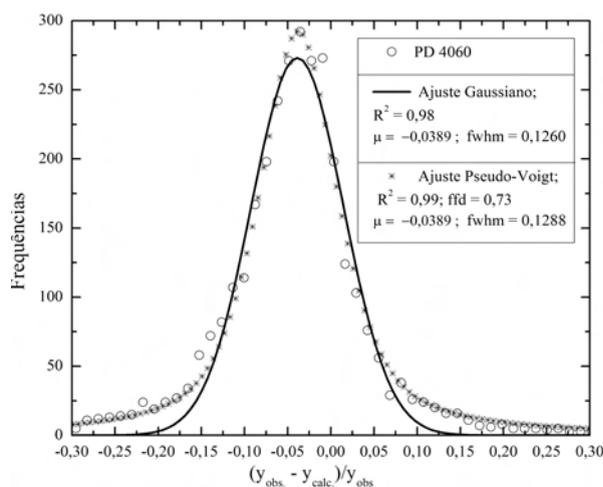




(g)



(h)



(i)

Como pode ser observado na figura (4.19) a *fwhm* da distribuição, considera a parcela de pontos na curva de diferença que são positivos e negativos, estes por sua vez distribuídos em torno da média, compreendida na faixa de 0,12 - 0,14 para todas as amostras.

A partir do exposto acima observa-se que duas condições podem ser exigidas para um refinamento de qualidade:

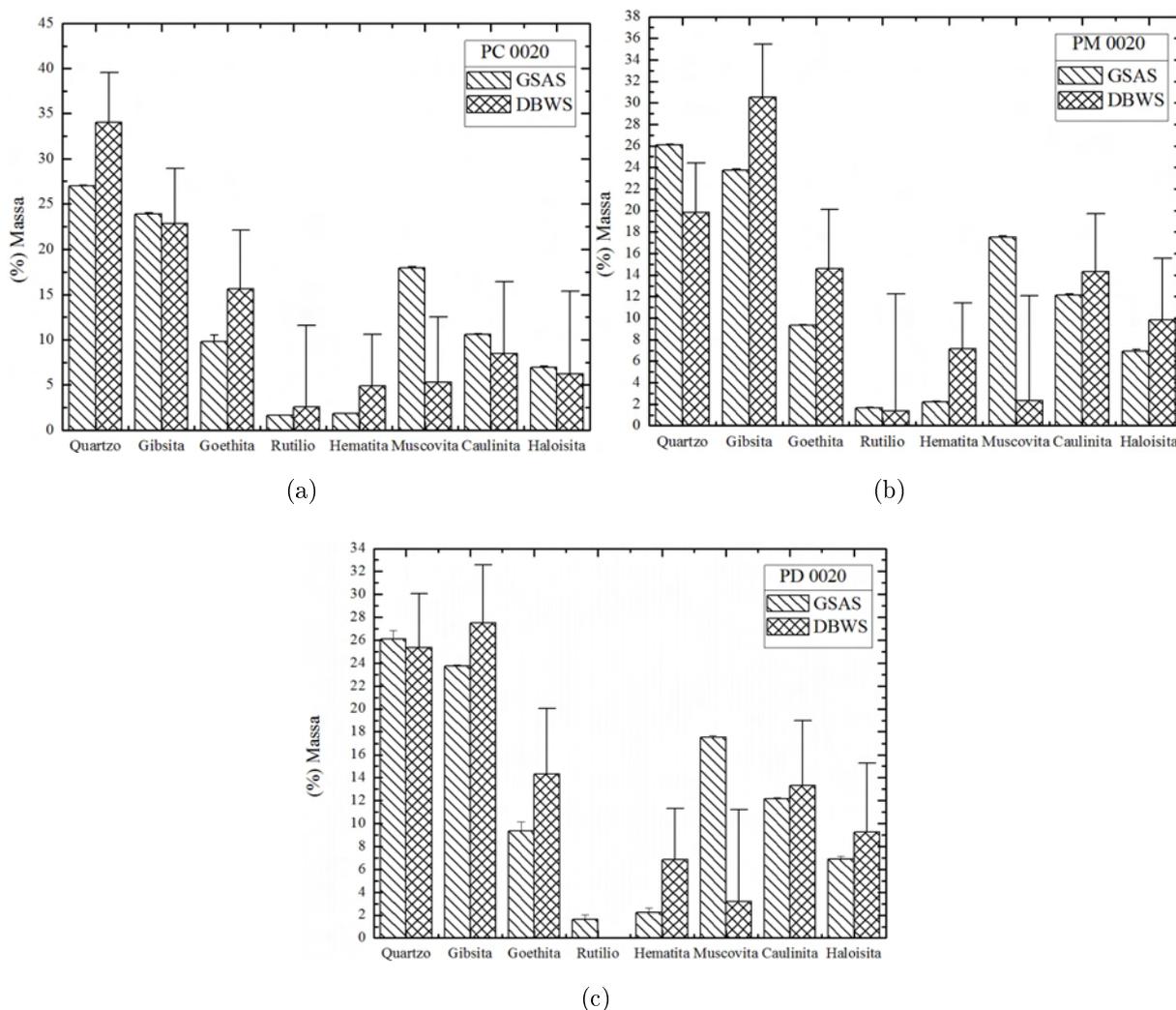
- As distribuições da curva de diferença e diferença normalizada pela intensidade observada devem ser gaussianas;

- Os respectivos valores de *fwhm* devem possuir o menor valor possível, esse estimado a partir do refinamento de um material padrão.

Quantificação de Fases

A figura (4.20) mostra o resultado da quantificação pelo MR, esses resultados são apresentados para as amostras analisadas na profundidade de 0 - 20 cm, nos três sistemas de manejos empregados ao solo.

Figura 4.20: Porcentagem em massa para cada fase (mineral) nas amostras, na profundidade de 0 - 20 cm e nos três sistemas de manejo PC, PM e PD, o desvio padrão é indicado pela barra de erro.



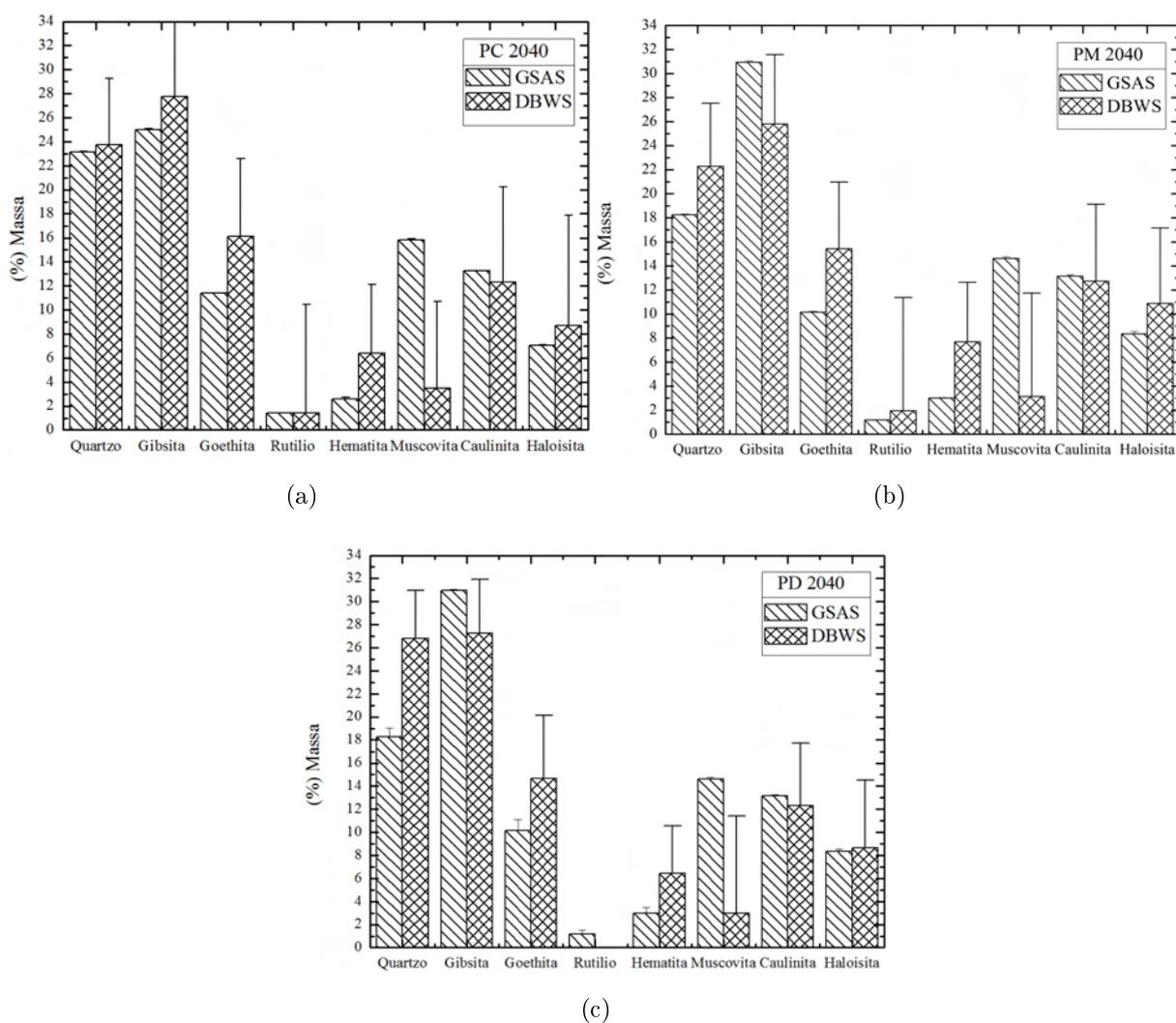
Observa-se que o DBWS e o GSAS estimam porcentagens em massa diferentes para as três amostras apresentadas. Nas figuras (4.21c) e (4.21b), o Quartzo e a Gibbsita

são as fases majoritárias, entretanto o GSAS indica ter maiores concentrações de Gibbsita do que Quartzo nas amostras, e o DBWS indica ter mais Quartzo que Gibbsita.

Na figura (4.21a), vê-se que os dois programas concordam na quantificação, apresentam resultados proporcionais, e as fases majoritárias são as mesmas indicadas nas amostras anteriores.

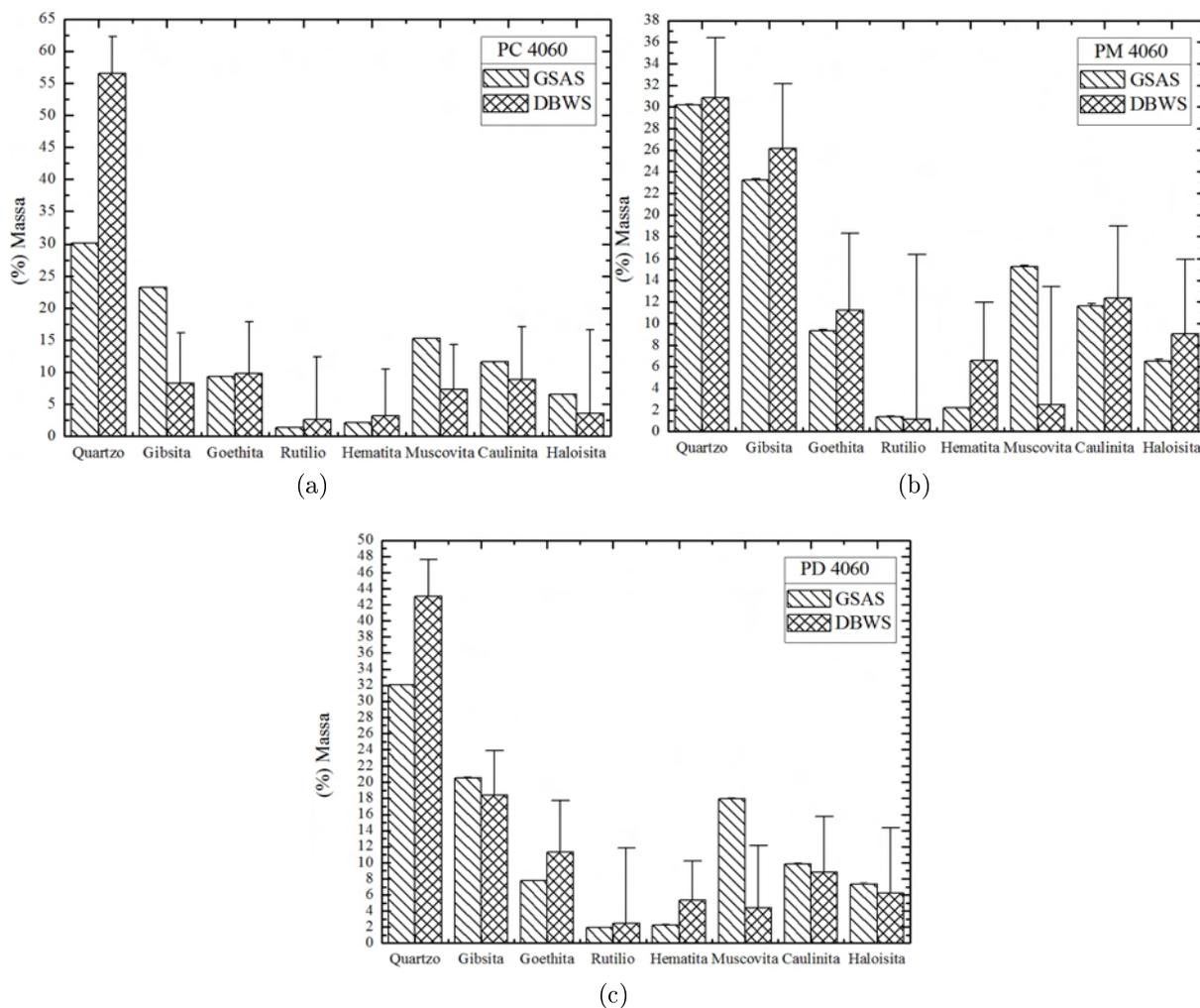
A figura (4.21), mostra os resultados da quantificação para as amostras na profundidade de 20-40 cm, nos três sistemas de manejo.

Figura 4.21: Porcentagem em massa para cada fase (mineral) nas amostras, na profundidade de 20 - 40 cm e nos três sistemas de manejo PC, PM e PD, o desvio padrão é indicado pela barra de erro.



Pela figura (4.21), observa-se que os dois programas concordam quanto a propor-

Figura 4.22: Porcentagem em massa para casa fase (mineral) nas amostras, na profundidade de 40 - 60 cm e nos três sistemas de manejo PC, PM e PD, o desvio padrão é indicado pela barra de erro.



cionalidade da quantificação para as três amostras, e na amostra PD 4060, figura (4.22b), o DBWS não acusou a presença de Rutílio. Esses resultados corroboram com a quantificação do Quartzo e Gibsita como sendo as fases majoritárias das amostras analisadas.

Por fim, a figura (4.22) apresenta os resultados da quantificação das amostras na profundidade de 40 - 60 cm, também nos três sistema de manejo.

Como pode ser observado na figura (4.23a) existe uma grande diferença na quantificação do Quartzo pelos programas, em aproximadamente 25 % da concentração em massa, esse comportamento também é observado na amostra PD 4060, figura (4.23c).

Existe uma grande diferença na quantificação de Muscovita quando compara-se

os dois programas. No DBWS essa fase não foi refinada com sucesso. Por outro lado, o GSAS possui uma função de perfil com mais variáveis, ajustando de forma adequada as intensidades, e a partir dessas, é possível realizar um melhor refinamento para essa estrutura.

O estudo de um Latossolo Vermelho ácrico por Brinatti (2001), mostrou que nesse tipo de solo o Quartzo e a Gibbsita são as fases predominantes, Caulinita e Halosita, aparecem em um segundo grupo, como sendo as fases que apresentam concentrações significativas, em seguida óxidos de ferro como a Goethita e Hematita e por último óxidos de titânio como o Rutílio. Esses resultados corroboram com os encontrados nesse trabalho, com a exceção da Vermiculita, que se encaixaria no segundo grupo de ocorrência, com a Caulinita e Halosita.

Por meio da quantificação mineral dada pelo MR e da estequiometria ideal de cada mineral presente, estimou-se os teores de óxidos dos principais elementos presentes e comparou-se com os teores desses óxidos pela FRX.

As figuras de (4.23), (4.24) e (4.25) mostram esses resultados para todas as amostras nos três sistemas de manejo aplicados ao solo e também nas três profundidades analisadas.

Figura 4.23: Gráfico da comparação dos teores de óxidos constituintes da amostra na profundidade de 0 - 20 cm, obtidos do refinamento pelo GSAS, DBWS e FRX quantitativa.

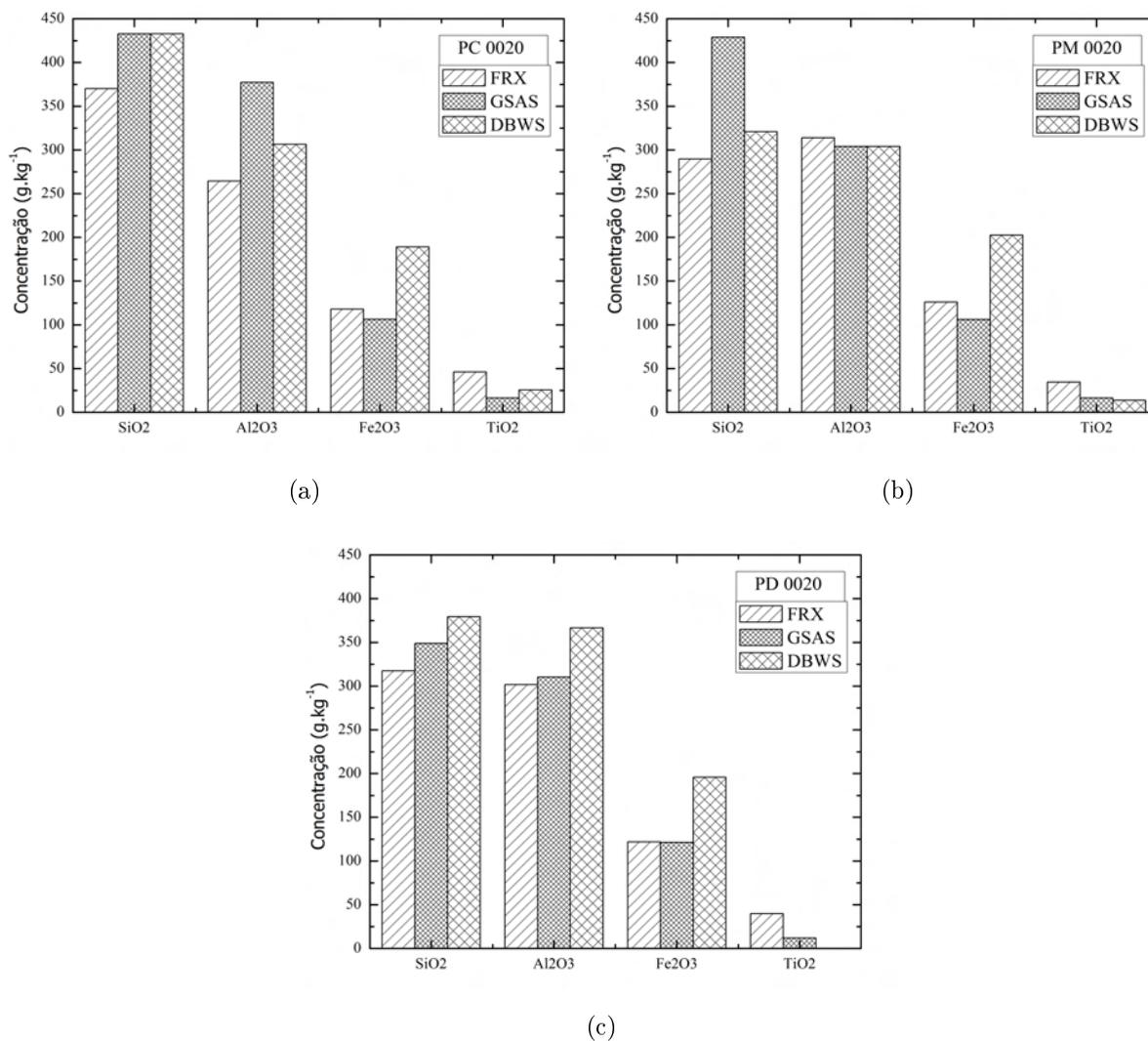


Figura 4.24: Gráfico da comparação dos teores de óxidos constituintes da amostra na profundidade de 20 - 40 cm, obtidos do refinamento pelo GSAS, DBWS, FRX quantitativa.

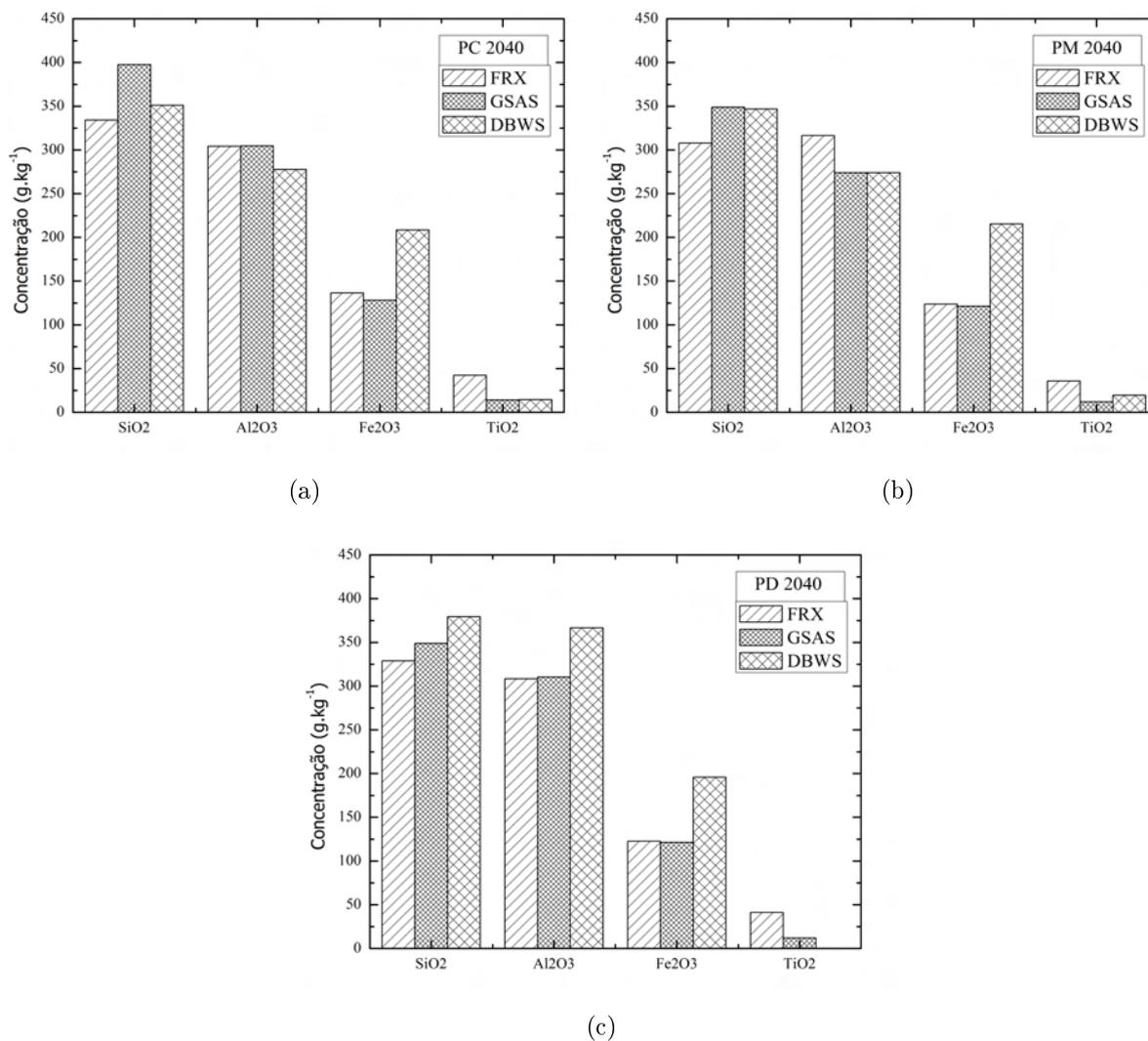
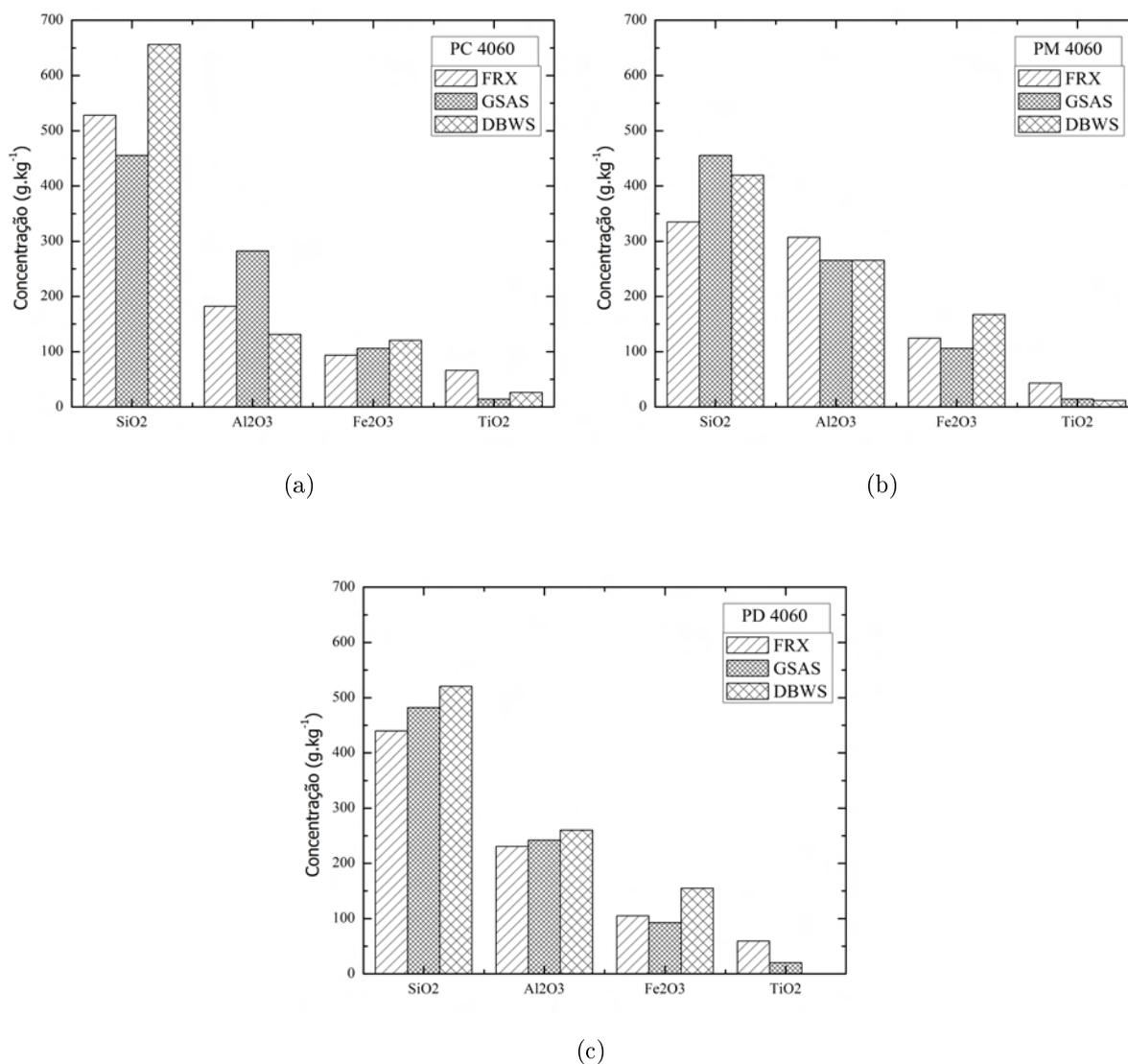


Figura 4.25: Gráfico da comparação dos teores de óxidos constituintes da amostra na profundidade de 40 - 60 cm, obtidos do refinamento pelo GSAS , DBWS e FRX quantitativa.



Pela figuras de (4.24a) a (4.26c) observa-se que os dois programas superestimam as quantidades de SiO_2 . É possível observar que existe uma subestimação das quantidades de TiO_2 em ambos os programas. O DBWS apresenta concentrações de óxidos de Fe superiores as do GSAS, entretanto, existe uma boa concordância nos óxidos de Al e Fe para esse programa. De uma forma geral, o GSAS apresenta resultados mais satisfatórios em relação a quantificação de fases como pode ser comprovada pela comparação dos óxidos obtidos pela FRX.

Uma adequação mais realística dos modelos estruturais propostos seria outro

ponto importante para a quantificação de fases, esse pode ser solucionado pelo uso de difração de nêutrons. A grande superposição de picos dificulta o refinamento. A radiação síncrotron devido a possibilidade de seleção de pequenos comprimentos de onda poderia ser utilizada para a separação dos picos e identificação mais precisa das fases.

4.3.2 Análise Estatística Multivariada

A Análise Estatística Multivariada foi utilizada para verificar a correlação entre as amostras estudadas, essa correlação é obtida a partir dos resultados da FRX. Essa, como apresentada anteriormente, forneceu informações quantitativas a respeito dos óxidos presentes nas amostras, entretanto somente foi realizada uma medida para cada amostra. Para fins comparativos realizaram-se medidas de FRX semi-quantitativas. Essa, por sua vez forneceu a quantificação de elementos químicos em termos do percentual de ocorrência na amostra.

É possível observar que existe uma forte correlação linear entre alguns dos óxidos a partir da matriz de correlação ⁴. Por exemplo, pode-se observar que há uma correlação forte indireta linear entre as concentrações de Al_2O_3 e Fe_2O_3 , No entanto, há uma forte correlação direta entre a concentração do óxido e MgO , Na_2O , K_2O , TiO_2 e Fe_2O_3 . Em estudos gerais envolvendo latossolos apresentam resultados que os óxidos de Si, Fe e Al são diretamente correlacionadas, um resultado que contradiz os aqui obtidos podem ser encontrados na literatura nos trabalhos de Areekijserree et al. (2009), Oliveira e Mattiazzo (2001), Reatto et al. (2008). Por outro lado, nos trabalhos de Gonçalves et al. (2008) e

4

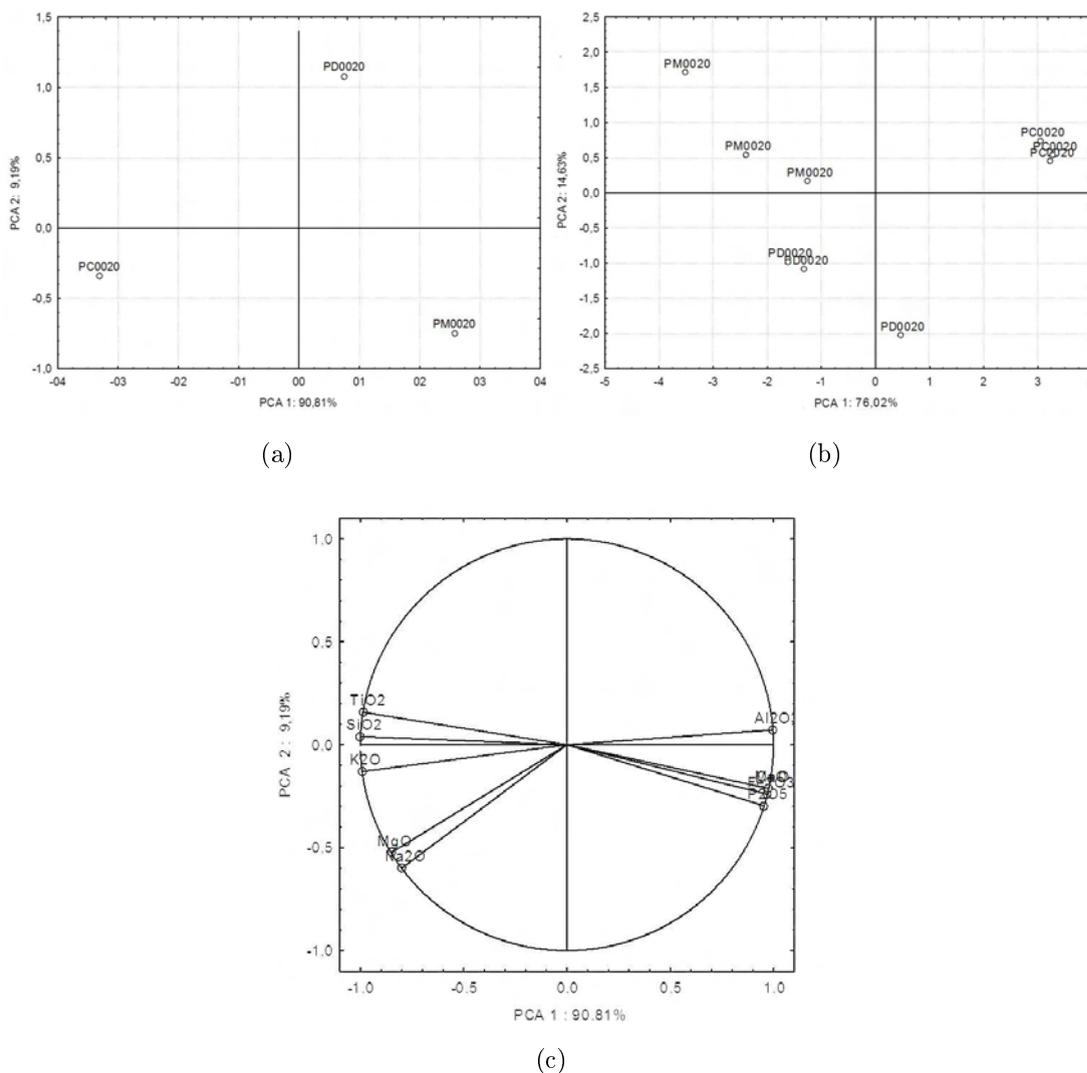
$$r = \begin{pmatrix} & SiO_2 & Al_2O_3 & Fe_2O_3 & TiO_2 & K_2O & MgO & CaO & P_2O_5 & Na_2O & MnO \\ SiO_2 & 1,00 & -0,99 & -0,91 & 0,99 & 0,91 & 0,85 & -0,62 & -0,82 & 0,90 & 0,27 \\ Al_2O_3 & -0,99 & 1,00 & 0,92 & -0,97 & -0,91 & -0,86 & 0,51 & 0,74 & -0,92 & -0,25 \\ Fe_2O_3 & -0,91 & 0,92 & 1,00 & -0,88 & -0,73 & -0,66 & 0,56 & 0,76 & -0,85 & -0,29 \\ TiO_2 & 0,99 & -0,97 & -0,88 & 1,00 & 0,87 & 0,82 & -0,61 & -0,85 & 0,85 & 0,35 \\ K_2O & 0,91 & -0,91 & -0,73 & 0,87 & 1,00 & 0,96 & -0,38 & -0,56 & 0,91 & -0,03 \\ MgO & 0,85 & -0,86 & -0,66 & 0,82 & 0,96 & 1,00 & -0,19 & -0,44 & 0,87 & 0,05 \\ CaO & -0,62 & 0,51 & 0,56 & -0,61 & -0,38 & -0,19 & 1,00 & 0,89 & -0,46 & -0,24 \\ P_2O_5 & -0,82 & 0,74 & 0,76 & -0,85 & -0,56 & -0,44 & 0,89 & 1,00 & -0,60 & -0,48 \\ Na_2O & 0,90 & -0,92 & -0,85 & 0,85 & 0,91 & 0,87 & -0,46 & -0,60 & 1,00 & -0,01 \\ MnO & 0,27 & -0,25 & -0,29 & 0,35 & -0,03 & 0,05 & -0,24 & -0,48 & -0,01 & 1,00 \end{pmatrix}$$

Brinatti et al. (2010) concordam com esse tipo de correlação, para latossolos semelhantes.

Percebe-se uma tendência da maioria dos óxidos apresentar boa correlação entre as suas concentrações, especialmente óxidos de Si e Al, Si e Ti, Si e Fe, Al e Mg, e Al, Fe, Mg e K, Ti e Fe. A descrição de tal comportamento é importante, uma vez que as partículas entre 2 - 20 μm representa um armazenamento de alguns elementos químicos do solo que, devido aos processos de intemperismo podem tornar-se biodisponível (ALKAISI; YIN; LICHT, 2004).

A partir da matriz de correlação foi realizada a PCA e a figura (4.26) mostra esses resultados para as amostras na profundidade de 0 - 20 cm.

Figura 4.26: PCA realizada para as amostras na profundidade de 0 - 20 cm, (a) ACP para FRX quantitativa, matriz de dados (3x9), correspondente a 3 amostras e 9 óxidos; (b) FRX semi-quantitativa, matriz de dados (9x9), correspondendo a 3 amostras (três repetições de medidas) e 9 elementos, Em (c) Combinações lineares das componentes principais obtidas pela FRX quantitativa para representar os óxidos. Os Óxidos de Ti, Si, K, Mg e Na influenciam a amostra PC 0020 e óxidos de Al, Fe, Mn e P influenciam as amostras PM 0020 e PD 0020.



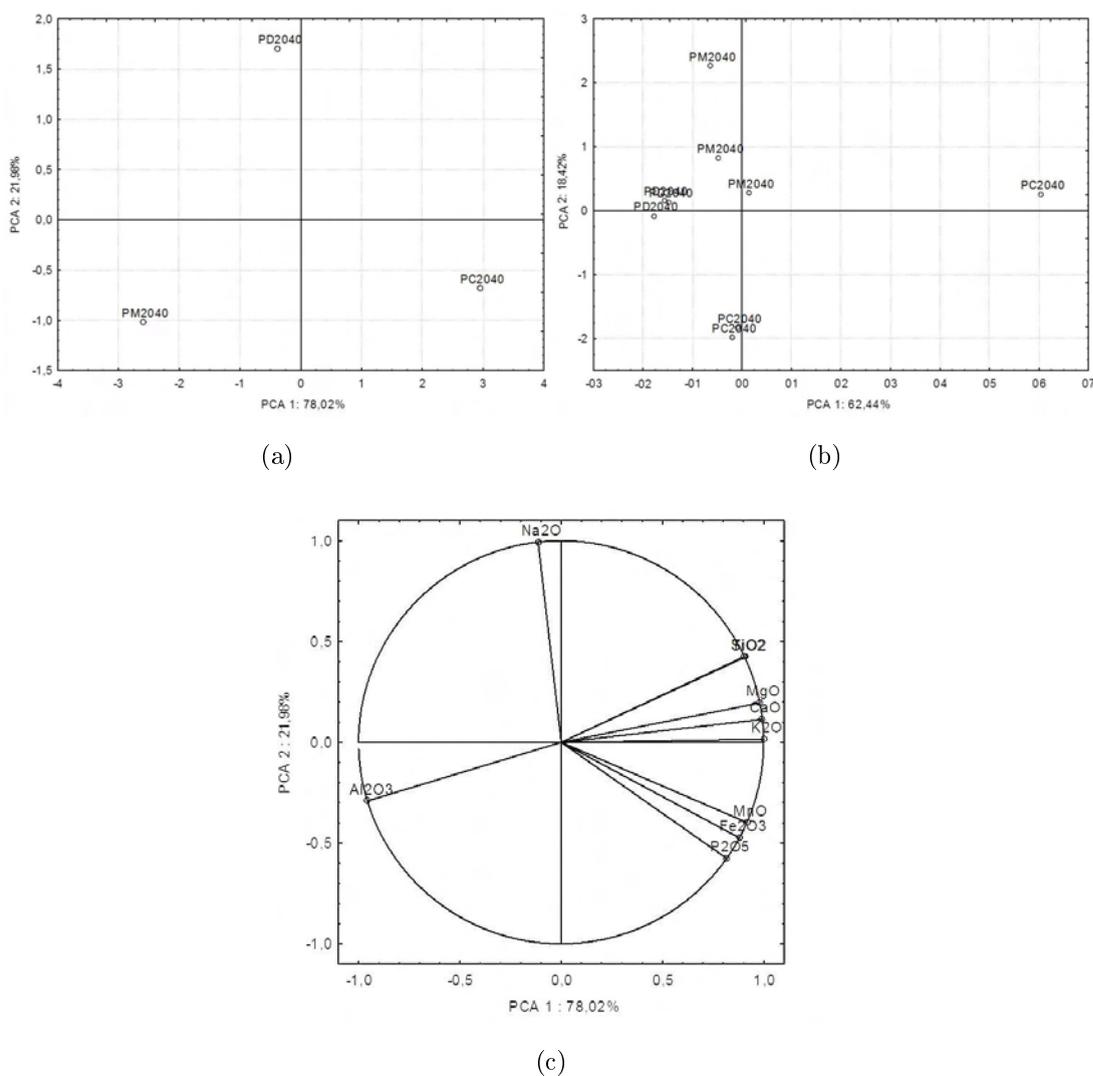
Pela figura (4.26) observa-se que existe uma distinção entre as amostras nos três sistemas de manejo empregados, pois dentro do diagrama elas estão separadas por seus respectivos sistemas de manejo, tanto para FRX quantitativa, figura (4.27a), e para FRX semi-quantitativa, figura (4.27b).

A posição dos óxidos, esses, localizados em quadrantes de um círculo de raio unitário dentro do diagrama da figura (4.27c) indica qual desses está influenciando as

amostras em cada quadrante da figura (4.27a). Óxidos de Ti, Si, K, Mg e Na influenciam a amostra PC 0020 (II e III quadrantes), por outra lado óxidos de Al, Fe, Mn e P influenciam a amostras PM 0020 e PD 0020 de forma conjunta (I e IV quadrantes).

A figura (4.27) mostra esses resultados para as amostras na profundidade de 20 - 40 cm.

Figura 4.27: PCA realizada para as amostras na profundidade de 0 - 20 cm, (a) ACP para FRX quantitativa, matriz de dados (3x9), correspondente a 3 amostras e 9 óxidos; (b) FRX semi-quantitativa, matriz de dados (9x9), correspondendo a 3 amostras (três repetições de medidas) e 9 elementos, Em (c) Combinações lineares das componentes principais obtidas pela FRX quantitativa para representar os óxidos. Os óxidos de Al e Na, estão diferenciando as amostras PD 2040 e Pm 2040, os demais óxidos distinguem a amostra PC 2040.

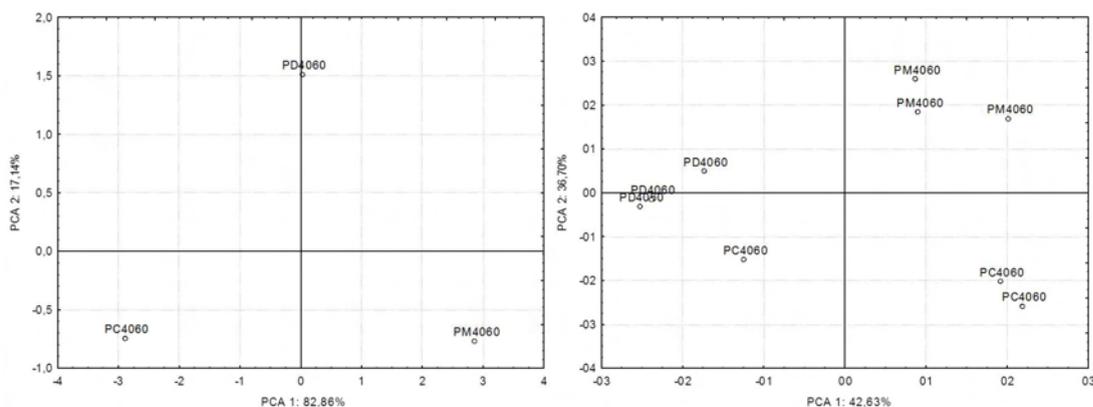


Pelas figuras (4.28a) e (4.28b) pode-se ver que as amostras estão novamente

dispersas dentro do diagrama, não indicando similaridade entre elas pelo sistema de manejo empregado, Pela figura (4.28c) observa-se que a amostra PC 2040 é a que mais sofre influência dos óxidos presentes em comparação com as demais amostras dessa profundidade, isso pode ser observado pela localização dos óxidos nos quadrantes I e IV, posição também ocupada pela amostra PC 2040 na figura (4.28a).

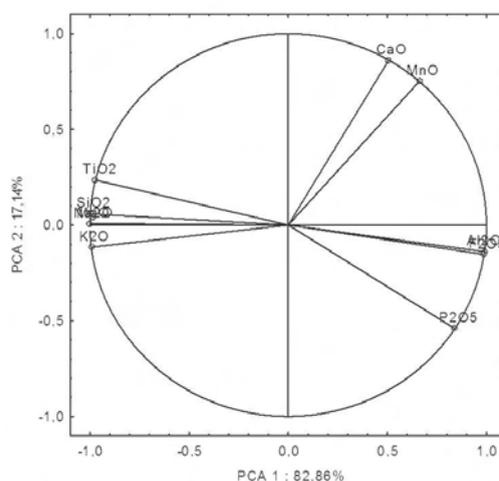
A figura (4.28) mostra os resultados obtidos pela PCA para as amostras na profundidade de 40 - 60 cm.

Figura 4.28: PCA realizada para as amostras na profundidade de 40 - 60 cm, (a) PCA para FRX quantitativa, matriz de dados (3x9), correspondente a 3 amostras e 9 óxidos; (b) FRX semi-quantitativa, matriz de dados (9x9), correspondendo a 3 amostras (três repetições de medidas) e 9 elementos, Em (c) Combinações lineares das componentes principais obtidas pela FRX quantitativa para representar os óxidos. Os óxidos de Al e Na, estão diferenciando as amostras PD 2040 e Pm 2040, os demais óxidos distinguem a amostra PC 2040.



(a)

(b)



(c)

O comportamento observado nas profundidades 0 - 20, 20 - 40 cm, é observado também nas amostras de 40 - 60 cm, Pelas figuras (4.29a) e (4.29b) existe a separação das amostras dentro do diagrama e pode-se verificar pela figura (4.29c) que a amostra PC 4060 sofre a influência também da maioria dos óxidos presentes nas amostras dessa profundidade.

Como pode ser observado tanto a FRX quantitativa e semi-quantitativa pode ser usada para diferenciar as amostras em relação ao sistema de manejo empregado .

Com base nos diagramas de dispersão para cada profundidade, observa-se que sua composição química é alterada devido ao sistema de manejo empregado. É importante ressaltar que o sistema de manejo PC é o que mais é afetado pelas concentrações dos óxidos nele presentes, uma vez que ele é o que mais promove modificações no solo quando comparado ao PM e PC, que se tratam de sistemas de manejo conservacionistas.

4.4 Considerações Gerais

A DRX indicou a presença dos minerais Quartzo, Gibbsita, Anatásio, Hematita, Goethita, Caulinita, Haloisita, Muscovita e Vermiculita.

Para quantificação de fases pelo MR os dois programas concordam razoavelmente, principalmente para as fases majoritárias. No DBWS vê-se que, em alguns minerais a barra de erro é maior que o valor da concentração em massa do respectivo mineral. Os resultados do GSAS apresentaram uma barra de erro menor, por conseqüência, observa-se resultados mais confiáveis para a quantificação de fases.

Para o DBWS as fases majoritárias em todas as amostras é o Quartzo e Gibbsita, em um grupo de concentrações $> 20 \%$ do percentual em massa, em um segundo grupo observa-se a Caulinita, Haloisita e Goethita, de concentração entre 10 e 20 % e, em um terceiro grupo o Rutílio, Hematita e a Muscovita, e concentrações $< 10 \%$.

No GSAS as fases majoritárias em todas as amostras é o Quartzo, Gibbsita e a Muscovita, em um grupo de concentrações $> 20 \%$ do percentual em massa, em um segundo grupo observa-se a Caulinita e Goethita, de concentrações entre 10 e 20 % e, em

um terceiro grupo a Haloisita, Rutílio e Hematita de concentrações < 10 %.

O refinamento pelo MR das estruturas cristalinas dos minerais propostos pela DRX no DBWS não atingiram os resultados esperados, algumas variáveis da estrutura, como por exemplo, posições atômicas e deslocamento atômico, não puderam ser refinados, essa dissimilaridade das estruturas pode ser verificada nos valores de R_B e R_F , mesmo R_B sendo maior que R_F , os valores estão elevados, para fases em baixa concentração esses valores são de até 50 % de discordância, e para as fases majoritárias, próximos de 5 % discordando com o esperado para tais índices, cujo valor deve estar próximo de 1%.

O GSAS obteve uma melhor aproximação das estruturas cristalinas, o índice R_F^2 convergiu para valores entre 3,00 - 2,97 %, mostrando a boa concordância das estruturas ajustadas nesse programa aquelas presentes nas amostras.

As funções utilizadas para o ajuste da FWHM, mostram que, quanto mais informações a respeito de características físicas da amostra analisada, as mesmas melhor se ajustam a forma correta do alargamento dos picos do perfil de difração. Para as fases cuja concentração em massa é pequena, os ajustes foram melhor realizados pelo GSAS. Para o Quartzo, fase majoritária em todas as amostras, os ajustes se mostraram similares com as duas funções de ajuste utilizadas pelo DBWS e GSAS.

Fases com baixas concentrações em massa apresentam dificuldades para o ajuste da FWHM, em virtude dos picos não estarem bem resolvidos, ou seja, fases com intensidade de baixa superposição, a função de perfil utilizada pelo DBWS não ajusta da forma correta o alargamento dos picos para essas fases. O ajuste da FWHM por meio das funções do GSAS para essas fases, foram mais satisfatórios, as funções para o alargamento conseguem reproduzir efeitos que as do DBWS não prevê, como as microdeformações de rede. De uma forma geral, o GSAS fornece melhores ajustes para refinamento pelo MR.

A análise dos índices R de discordância mostraram que, os refinamentos convergiram para um índice S relativamente baixo, considerando o tipo de amostra estudada.

No entanto, a boa qualidade de coleta de dados pode desvincular esse índice como um fator de qualidade de ajuste. A construção de histogramas de frequências da

curva de diferença, mostra que essa possui a tendência de seguir uma distribuição do tipo Gaussiana, em casos nos quais o refinamento ainda apresenta problemas de ajuste a mesma contém uma porção lorentziana, aproximando-se da distribuição Pseudo-Voigt, mostrando a presença de erros grosseiros no cálculo das intensidades.

Para a distribuição da curva de diferença, observa-se que sua média μ e sua respectiva $fwhm$, podem fornecer um par de parâmetros primários, para avaliação da qualidade do ajuste.

A curva de diferença normalizada pela intensidade observada, também apresentou a tendência de uma distribuição Gaussiana, onde para esse ajuste, a $fwhm$ indica uma convergência para um valor entre 0,12 - 0,14, para todas as amostras estudadas, novamente para essa distribuição é possível estabelecer um segundo par de parâmetros relacionados a média μ e a $fwhm$ para avaliar a qualidade do ajuste .

A análise de uma amostra de teste (Y_2O_3) disponível no pacote do GSAS, mostrou esse mesmo comportamento observado nas amostra de solo fracionadas, sua curva de diferença, e a diferença normalizada pela intensidade observada, ambas seguem uma distribuição Gaussiana, com médias próximas de zero e a $fwhm$ da curva de diferença normalizada convergiu para 0,1319, ou seja, esse valor se encontra na faixa de valores encontrados para as amostras deste trabalho.

O fato das distribuições geradas da curva de diferença serem Gaussianas é um requisito importante para avaliar a qualidade dos ajustes, pois as mesmas refletem que a probabilidade que em uma dada iteração seja fornecido um valor calculado de intensidade $\pm y_{cal}$. em torno de y_{obs} , são iguais. Este requisito não é imposto pelo MR, a imposição é que a função minimização tenha convergência mínima.

A partir do exposto acima, conclui-se que, as distribuições para a curva de diferença devem seguir uma função distribuição do tipo Gaussiana.

A $fwhm$ das distribuições devem convergir para um valor obtido previamente do refinamento de um material padrão. Pois essa indicará o momento de finalizar as iterações e também é um indicativo da qualidade do refinamento realizado.

A FRX indicou a presença dos óxidos de Al, Si, Fe, Ti, K, Mg, Mn, P, Ca e Na citado aqui em ordem decrescente de concentração.

Utilizando os resultados do MR para o cálculo da concentração de óxidos percebe-se que, o DBWS é o mais discordante com os principais óxidos indicados pela FRX (Óxidos de Al, Si, Fe e Ti). Por outro lado, o GSAS apresenta resultados similares para as concentrações de óxidos obtidas via FRX.

Na Análise Multivariada, por meio das PCA's, observou-se que, as amostras não possuem correlação com respeito a concentração dos elementos químicos presentes nas amostras. Dentro do diagrama de dispersão as mesmas foram separadas em função das concentrações obtidas pela FRX quantitativa e semi-quantitativa. As PCA's também indicaram que o sistema de manejo PC é o que está mais sob a influência dos elementos químicos constituintes das amostras, ou seja, o sistema de manejo altera o comportamento do solo, com respeito as concentrações químicas dos óxidos nele presentes.

Capítulo 5

Conclusão e Trabalhos Futuros

Para fins de quantificação de fases no DBWS as fases majoritárias em todas as amostras é o Quartzo e Gibbsita, em um grupo de concentrações $> 20 \%$ do percentual em massa, em um segundo grupo observa-se a Caulinita, Haloisita e Goethita, de concentração entre 10 e 20% e, em um terceiro grupo o Rutílio, Hematita e a Muscovita, e concentrações $< 10 \%$.

No GSAS as fases majoritárias em todas as amostras é o Quartzo, Gibbsita e a Muscovita, em um grupo de concentrações $> 20 \%$ do percentual em massa, em um segundo grupo observa-se a Caulinita e Goethita, de concentrações entre 10 e 20% e, em um terceiro grupo a Haloisita, Rutílio e Hematita de concentrações $< 10 \%$.

O refinamento das estruturas no GSAS apresentou-se mais satisfatórios, esse por sua vez avaliado pelo índice R_p^2 .

Devido a função de perfil o GSAS também apresentou melhor ajuste do padrão de difração, no entanto, para fases com intensidade bem resolvidas, ou seja, com baixa sobreposição de picos, o DBWS também apresenta resultados satisfatórios, esses avaliados pelo índice R_{wp} .

A distribuição da curva de diferença e dos desvios deve ser Gaussiana e com a menor fwhm possível, isso para representar a boa qualidade do refinamento pelo MR e essa por sua vez, independente da qualidade da coleta da dados.

Seguindo o formalismo de construir histogramas de distribuição para a curva de

diferença e dos desvios os refinamentos realizados para as amostras de solo apresentadas nesse trabalho, podem ser considerados satisfatórios.

Neste trabalho mostrou-se que é possível ajustar estruturas cristalinas para amostras de solo a partir de materiais cuja origem não são de ambientes naturais. Como sugestão para trabalhos futuros, poderia-se utilizar essas estruturas refinadas neste trabalho em solos com mineralogia similar, afim de verificar se esses solos possuem o mesmo perfil cristalográfico, das estruturas obtidas nesse trabalho.

A partir da análise da curva de diferença mostrou-se que a *fwhm* e sua média podem ser utilizadas como parâmetros para avaliar a qualidade do refinamento. Sugere-se aplicar os modelos propostos nesse trabalho para avaliar a qualidade do refinamento em diversos materiais naturais e não naturais.

Referências Bibliográficas

ALKAISI, M. M.; YIN, X.; LICHT, M. A. Soil carbon and nitrogen changes as influenced by tillage and cropping systems in some iowa soils. **Agricultural Ecosystems and Environment**, v. 105, p. 635–647, 2004.

ALVES, M. E. et al. Rietveld-based mineralogical quantitation of deferrified oxisol clays. **Soil Research**, v. 45, p. 224–232, 2007.

ALVES, M. E. et al. Comparison of procedures for quantification of kaolinite and gibbsite in iron free clay in latosols. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Blackwell Science Ltd, v. 32, n. 1, p. 569–577, 2008.

AREEKIJSEREE, M. et al. Microanalysis by sem-edx on structure and elemental composition of soils from different agriculture areas in the western region of thailand. **Journal of Microscopy Society of Thailand**, v. 23(1), p. 152–156, 2009.

BARNHISEL, R.; BERTSCH, P. Chlorites and hydroxy-interlayered vermiculite and smectite. In: _____. **Minerals in Soil Environments**. Wisconsin, USA: Madison, 1989. (SSSA Book Series No. 1, v. 1), p. 729–788.

BELOVITSKAYA, Y.; PEKOV, I.; KABALOV, Y. Refinement of the crystal structures of low - rare - earth and 'typical' burbankites by the rietveld method. **Crystallography Reports**, MAIK Nauka/Interperiodica distributed exclusively by Springer Science+Business Media LLC., v. 45, p. 26–29, 2000.

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

BLAKE, R. L. et al. Refinement of the hematite structure. **American Mineralogist**, v. 51, p. 123–129, 1966.

BLEICHER, L. et al. Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program - DBWS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 33, n. 4, p. 1189, Aug 2000.

BRINATTI, A. M. **Espectroscopias e Difração de Raios X Aplicadas a Solos**. 300 p. Tese-Doutorado — Universidade de São Paulo - USP, 2001.

BRINATTI, A. M. et al. Mineralogical characterization of a highly-weathered soil by the Rietveld Method. **Scientia Agricola**, scielo, v. 67, p. 454 – 464, Ago 2010.

CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. **Nuclear Instruments**, v. 3, n. 4, p. 223 – 228, 1958.

CHRISTENSEN, B. T. Physical fractionation of soil and structural and functional complexity in organic matter turnover. **Adv. Soil Sci.**, Blackwell Science Ltd, v. 52, n. 3, p. 345–353, 2001.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3. ed. New York: Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1978. 555 p.

DREELE, R. B. V. Quantitative texture analysis by Rietveld refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 30, n. 4, p. 517–525, Ago 1997.

EBERL, D. D. et al. Ostwald ripening of clays and metamorphic minerals. **Science**, v. 248, n. 4954, p. 474–477, 1990.

FERET, F. R.; ROY, D. Determination of quartz in bauxite by a combined x-ray diffraction and x-ray fluorescence method. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 3, p. 551 – 559, 2002.

FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; MIOTTO-BIGATÃO, D. M. M. Use of zeolites synthesized from oil shale ash for arsenic removal from polluted water. **Química Nova**, scielo, v. 30, p. 1108 – 1114, 10 2007.

FERRARI, V. C.; TOLEDO, M. C. M. d.; ATENCIO, D. Gorceixite from Catalão, Goiás, Brazil: rietveld crystal structure refinement. **Geologia USP. Série Científica**, scielosibi, v. 7, p. 25 – 36, 10 2007.

GIAROLA, N. F. B. et al. Crystallography and mineralogy of the clay fraction of hard-setting horizons in soils of coastal tablelands in Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, scielo, v. 33, p. 33 – 40, 02 2009.

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**. 176 p. Dissertação-Mestrado — Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2007.

GONÇALVES, D. et al. Mineralogia de um latossolo vermelho distrófico submetido a diferentes manejos por 24 anos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, scielo, v. 32, p. 2647 – 2652, 12 2008.

GRUNER, J. W. The structures of vermiculites and their collapse by dehydration. **American Mineralogist**, v. 19, p. 557–575, 1934.

GUALTIERI, A. F.; VENTURELLI, P. In situ study of the goethite-hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction. **American Mineralogist**, v. 84, n. 5-6, p. 895–904, 1999.

HILL, R. J.; HOWARD, C. J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, n. 6, p. 467–474, Dec 1987.

HOTELLING, H. Analysis of a complex of statistical variables into principal components. **J. Educ. Psych.**, v. 24, 1933.

HSU, P. H. Aluminum hydroxyxides and oxyhydroxides. In: _____. **Minerals in Soil Environments**. Wisconsin, USA: Madison, 1989. (SSSA Book Series No. 1, v. 1), p. 331–378.

IZUMI, F.; IKEDA, T. RIETAN-2000 . **Mater. Sci. Forum**, v. 321-324, p. 198–203, Apr 2000.

JANSEN, E.; SCHÄFER, W.; WILL, G. *R* values in analysis of powder diffraction data using Rietveld refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 27, n. 4, p. 492–496, Ago. 1994.

JOLLIFFE, I. T. **Principal Component Analysis**. 2nd. ed. [S.l.]: Springer, 2002. Hardcover.

JUNIOR, A. V. I.; KAMPF, N. Variabilidade de goethita e hematita via dissolução redutiva em solos de região tropical e subtropical. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, sciELO, p. 851 – 866, 12 2005.

KATSUMASA, Y.; YOSHITAKE, T.; AKIRA, N. Crystallinity analysis of glass-ceramics by the rietveld method. **Journal of the American Ceramic Society**, American Ceramics Society, v. 81, n. 11, p. 2978–2982, 1998.

LARSON, A. C.; DREELE, R. B. V. **GSAS - General Structure Analysis System**. Los Alamos, USA: Los Alamos National Laboratory, 1994. Disponível em: <<http://www.ccp14.ac.uk/solution/gsas/>>.

LEITE, W. C. **Estudo da Fração Silte de um Latossolo Vermelho Distrófico por meio das Técnicas de Difração de Raios X, Método de Rietveld e Fluorescência de Raios X**. 52 p. Monografia — Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.

LEVIEN, L.; PREWITT, C. T.; WEIDNER, D. J. Structure and elastic properties of quartz at pressure. **American Mineralogist**, v. 65, n. 9-10, p. 920–930, 1980.

LIMA, R. M. F.; LUZ, J. A. M. Análise granulométrica por técnicas que se baseiam na sedimentação gravitacional. **Rem: Revista Escola de Minas**, scielo, v. 54, p. 155 – 159, 06 2001.

MARTINS, E. C. **Caracterização e quantificação mineralógica da fração argila do horizonte bi de cambissolos da região de Irati, Paraná, pelo método de Rietveld**. 176 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2010.

MARTINS, T. et al. Soil organic matter humification under different tillage managements evaluated by laser induced fluorescence (lif) and c/n ratio. **Soil and Tillage Research**, v. 111, n. 2, p. 231 – 235, 2011.

MASSY, W. F. Principal Components Regression in Exploratory Statistical Research. **Journal of the American Statistical Association**, American Statistical Association, v. 60, n. 309, 1965.

MCCUSKER, L. B. et al. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 1, p. 36–50, Fev 1999.

MEHMEL, M. . Uber die struktur von halloysit und metahalloysit. **Zeitschrift fur Kristallographie**, v. 90, p. 35–43, 1935.

MELO, V. et al. Chemical and mineralogical properties of kaolinite-rich brazilian soils. **Soil Sci. Soc.Am. J.**, v. 65, n. 1, p. 1324–1333, 2001.

MORI, P. et al. Development of a fused glass disc xrf facility and comparison with the pressed powder pellet technique at instituto de geociências. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 1, n. 1, p. 441–446, 1999.

MUGGLER, C. C. et al. Mineralogical and (sub)microscopic aspects of iron oxides in polygenetic oxisols from minas gerais, brazil. **Geoderma**, v. 100, n. 1-2, p. 147 – 171, 2001.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. Heavy metals in an oxisol treated with sewage sludge and in sugarcane plants. **Sci. agric**, v. 58, p. 581–593, 2001.

PATTERSON, A. L. The scherrer formula for x-ray particle size determination. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 56, p. 978–982, Nov 1939.

PEARSON, K. On lines and planes of closest fit to systems of points in space. **Philosophical Magazine**, v. 2, n. 6, p. 559–572, 1901.

PITSCHKE, W. et al. Incorporation of microabsorption corrections into Rietveld analysis. **Powder Diffraction**, v. 8, p. 223–228, Dez 1993.

PITSCHKE, W. et al. The influence of surface roughness on diffracted X-ray intensities in Bragg-brentano geometry and its effect on the structure determination by means of Rietveld analysis. **Powder Diffraction**, v. 8, p. 74–83, Dez 1993.

PLANCON, A.; ZACHARIE, C. An expert system for the structural characterization of kaolinites. **Clay Minerals**, v. 25, n. 3, p. 249–260, 1990.

POPA, N. C. Texture in Rietveld refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 25, n. 5, p. 611–616, Oct 1992.

REATTO, A. et al. Variation of the kaolinite and gibbsite content at regional and local scale in latosols of the brazilian central plateau. **C. R. Geoscience**, v. 340, p. 741–748, 2008.

RICH, C. I. Muscovite weathering in a soil developed in the virginia piedmont. **Clays and Clay Minerals**, v. 5, n. 1, p. 203–212, 1956.

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

RIETVELD, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures . **Acta Cryst.**, v. 2, p. 65–71, 1969.

RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. **Physica B: Condensed Matter**, v. 192, n. 1-2, p. 55 – 69, 1993.

SAALFELD, H.; WEDDE, M. Refinement of the crystal structure of gibbsite, $al(oh)_3$. **Zeitschrift Fur Kristallographie**, v. 139, p. 129–135, 1974.

SCHAEFER, C. E. G. R.; FABRIS, J. D.; KER, J. C. Minerals in the clay fraction of brazilian latosols (oxisols): a review. **Clay Minerals**, v. 43, n. 1, p. 137–154, 2008.

SCHAEFER, C. E. G. R.; FABRIS, J. D.; KER, J. C. Minerals in the clay fraction of brazilian latosols (oxisols): a review. **Clay Minerals**, v. 43, n. 1, p. 137–154, 2008.

SCHWARZENBACH, D. et al. Statistical descriptors in crystallography: Report of the IUCr Subcommittee on Statistical Descriptors. **Acta Crystallographica Section A**, v. 45, n. 1, p. 63–75, Jan. 1989.

SPARKS, C. J. et al. Effect of Powder granularity on Fluorescent Intensity and on Thermal Parameters in X-ray Diffraction Rietveld analysis. **Adv. in X-Ray Analysis**, v. 35, p. 57–62, Dez 1992.

SRODON, J. et al. Quantitative x-ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, n. 6, p. 514–528, 2001.

STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 2, p. 281–289, Abr 1999.

STEVEN, M. R.; JAMES, W. R. Crystal structure of a pink muscovite from archer's post, kenya; implications for reverse pleochroism in dioctahedral micas. **American Mineralogist**, v. 67, n. 1-2, p. 69–75, 1982.

SWOPE, R. J.; SMYTH, J. R.; LARSON, A. C. H in rutile- type compounds; i, single-crystal neutron and x-ray diffraction study of h in rutile. **American Mineralogist**, v. 80, n. 5-6, p. 448–453, 1995.

TAYLOR, J. Computer programs for standardless quantitative xrd analysis of minerals using the full powder diffraction profile. **Powder Diffraction**, v. 6, p. 2–9, feb 1991.

THOMPSON, P. et al. Rietveld refinement of debye-scherrer synchrotron x-ray data from Al_2O_3 . **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, n. 2, p. 79–83, Apr 1987.

TOBY, B. H. *EXPGUI*, a graphical user interface for *GSAS*. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n. 2, p. 210–213, Apr 2001.

UTUNI, V. H. d. S. et al. Um novo front-end para o programa dbws de refinament do método de rietveld. **Workshop do Centro virtual de Pesquisa em Materiais**, p. 38–39, 2001.

VALLADARES, G. S. et al. Assessment of heavy metals in soils of a vineyard region with the use of principal component analysis. **Scientia Agricola**, scielo, v. 66, p. 361 – 367, 06 2009.

WEIDLER, P. G. et al. The rietveld method applied to the quantitative mineralogical and chemical analysis of a ferralitic soil. **European Journal of Soil Science**, Blackwell Science Ltd, v. 49, n. 1, p. 95–105, 1998.

WILES, D. B.; YOUNG, R. A. A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns. **Journal of Applied Crystallography**, v. 14, n. 2, p. 149–151, Apr 1981.

YOUNG, R. **The Rietveld Method**. Dissertação (Mestrado) — Oxford University Press, Oxford, UK, 2002. IUCr Monographs on crystallography, n.5.

YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. 1. ed. New York: Oxford University Press, 1995. 298 p.

YOUNG, R. A. et al. *DBWS-9411* – an upgrade of the *DBWS**.* programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers. **Journal of Applied Crystallography**, v. 28, n. 3, p. 366–367, Jun 1995.

YOUNG, R. A.; WILES, D. B. Profile shape functions in Rietveld refinements. **Journal of Applied Crystallography**, v. 15, n. 4, p. 430–438, Aug 1982.