

**ANÁLISE QUANTITATIVA E REFINAMENTO DE ESTRUTURAS  
CRISTALINAS PELO MÉTODO DE RIETVELD PARA MINERAIS  
PRESENTES EM SOLO ARGILOSO E SUAS FRAÇÕES**

**EDMAR VIANA MOTA**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
AGOSTO DE 2008**

**ANÁLISE QUANTITATIVA E REFINAMENTO DE ESTRUTURAS  
CRISTALINAS PELO MÉTODO DE RIETVELD PARA MINERAIS  
PRESENTES EM SOLO ARGILOSO E SUAS FRAÇÕES**

**EDMAR VIANA MOTA**

“Dissertação apresentada ao Centro de  
Ciência e Tecnologia da Universidade  
Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro,  
como parte das exigências para a obtenção  
do título de Mestre em Ciências Naturais”.

Orientadora: Profa. Dra. Denise Ribeiro dos Santos

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
AGOSTO DE 2008

**ANÁLISE QUANTITATIVA E REFINAMENTO DE ESTRUTURAS  
CRISTALINAS PELO MÉTODO DE RIETVELD PARA MINERAIS  
PRESENTES EM SOLO ARGILOSO E SUAS FRAÇÕES**

**EDMAR VIANA MOTA**

“Dissertação apresentada ao Centro de  
Ciência e Tecnologia da Universidade  
Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro,  
como parte das exigências para a obtenção  
do título de Mestre em Ciências Naturais”.

Aprovada em 29 de agosto de 2008.

**Comissão Examinadora:**

---

Prof. Dr. Roberto da Trindade Faria Jr. – UENF

---

Prof. Dr. Edson Corrêa da Silva – UENF

---

Prof. Dr. Juan Alfredo Guevara Carrió – Universidade Presbiteriana Mackenzie – SP

---

Profa. Dra. Denise dos Santos Ribeiro – UENF (orientadora)

## AGRADECIMENTOS

*Este trabalho não é fruto somente meu, mas também do apoio de outras pessoas que diretamente ou indiretamente contribuíram para sua realização.*

*Primeiramente agradeço a Deus pela sua sabedoria e pelas maravilhas que faz em minha vida.*

*Gostaria de agradecer, em especial:*

*Às pessoas por quem tenho grande carinho e admiração, em especial a Profa. Dra. Denise Ribeiro dos Santos (orientadora) pela total dedicação, pelas valiosas discussões e pela colaboração na elaboração da dissertação.*

*Sou grato por tudo que fez por mim e para o andamento deste trabalho;*

*Ao Prof. Dr. Roberto da Trindade Faria Jr. prof. que acompanha o meu desenvolvimento desde a graduação;*

*À minha esposa Lívia de Moraes Soares Mota, pela dedicação e amor incondicional;*

*À minha linda filha Nicolly que no período de 0 a 2 anos arrasava meus livros de pesquisa;*

*Aos meus Pais Odilson Pereira Mota e Marly Viana Mota que me ergueram com amor dedicação, carinho e educação de base a qual sustenta a minha conduta nos dias de hoje;*

*Aos meus queridos irmãos, Julio César Viana Mota e Darlene Viana Mota, por estarmos unidos em todos os momentos;*

*Ao meu sogro Hamilton e minha sogra Geziláda, por cuidar do meu lar e da minha família nas minhas ausências;*

*Aos meus familiares por me apoiarem e torcerem por mim, principalmente minha amada tia Emilce;*

*Aos meus amigos;*

*Ao Prof. Dr. Marcelo Souza pela ajuda nos momentos mais difíceis e por ser uma pessoa maravilhosa, exemplo de solidariedade e coragem;*

*Aos técnicos do Laboratório de Ciências Físicas (LCFis) da UENF;*

*À Dra. Rosane Toledo do Laboratório de Raio-X (LCFis-UENF), pelas ajudas que foram indispensáveis para a minha formação.*

*À Vanuzia (LECIV) pela cooperação nas medidas de granulometria;*

*Ao Francisco pelas ajudas e ótima disposição nos problemas de última hora;*

*À minha querida amiga Carla Teodoro que sempre esteve do meu lado nos momentos de desespero, alegria, choros, risos e muita amizade;*

*Ao meu grande amigo Felipe Viana da Hora, que esteve comigo nos momentos de grandes decisões.*

*Ao meu inesquecível amigo Sebatião César pelos momentos de distração, risos e amizade sincera.*

## ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
Capítulo I – INTRODUÇÃO .....	01
<b>I.1 – MATERIAIS CERÂMICOS .....</b>	<b>01</b>
<b>I.2 – CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DE SOLOS ARGILOSOS .....</b>	<b>02</b>
<b>I.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....</b>	<b>03</b>
<b>I.3.1 – PRINCÍPIOS DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....</b>	<b>03</b>
<b>I.3.2 – ASPECTOS EXPERIMENTAIS DO DIFRATÔMETRO.....</b>	<b>05</b>
<b>I.3.3 – INFLUÊNCIA DOS EFEITOS INSTRUMENTAIS NO PERFIL DO PICO DE DIFRAÇÃO. ....</b>	<b>08</b>
<b>I.3.4 – INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS DA AMOSTRA NO PERFIL DO PICO DE DIFRAÇÃO.....</b>	<b>11</b>
<b>I.4 – ESTRUTURA CRISTALINA DOS MINERAIS PRESENTES EM SOLOS ARGILOSOS.....</b>	<b>15</b>
<b>I.5 – OBJETIVOS .....</b>	<b>16</b>
Capítulo II - FUNDAMENTOS DO MÉTODO DE RIETVELD.....	17
<b>II.1 – CÁLCULO DA INTENSIDADE E DEFINIÇÃO DOS TERMOS.....</b>	<b>19</b>
<b>II.1.1 – FATOR DE ESTRUTURA (<math>F_h</math>).....</b>	<b>21</b>
<b>II.1.2 – INFLUÊNCIA DO GRUPO DE SIMETRIA NO CÁLCULO DE <math>F_h</math> .....</b>	<b>22</b>
<b>II.1.3 – FATOR DE MULTIPLICIDADE (<math>J_h</math>).....</b>	<b>24</b>
<b>II.1.4 – FATOR DE POLARIZAÇÃO DE LORENTZ (<math>LP_h</math>).....</b>	<b>24</b>
<b>II.1.5 – INTENSIDADE DA RADIAÇÃO DE FUNDO .....</b>	<b>25</b>
<b>II.1.6 – FATOR DE ESCALA (S).....</b>	<b>26</b>
<b>II.1.7 – FUNÇÃO DE ORIENTAÇÃO PREFERENCIAL (<math>P_h</math>) .....</b>	<b>26</b>
<b>II.1.8 – FUNÇÃO DE ASSIMETRIA (<math>a_h</math>) .....</b>	<b>27</b>

<b>II.2 – METODOLOGIA DE REFINAMENTO .....</b>	<b>27</b>
<b>II.2.1 – CRITÉRIOS DE AJUSTE .....</b>	<b>29</b>
<b>II.2.2 – MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS .....</b>	<b>32</b>
<b>II.2.3 – ANÁLISE QUANTITATIVA DE FASES .....</b>	<b>33</b>
<b>II.2.4 – PROGRAMAS COMPUTACIONAIS.....</b>	<b>35</b>
<b>II.2.5 – ARQUIVO DE ENTRADA DADOS.....</b>	<b>36</b>
Capítulo III - TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS .....	39
<b>III.1– PROPRIEDADES TÉRMICAS DE MATERIAIS CERÂMICOS .....</b>	<b>40</b>
<b>III.2 – EFEITO FOTOACÚSTICO .....</b>	<b>41</b>
<b>III.3 – MODELO DE GERAÇÃO DO SINAL FOTOACÚSTICO – RG .....</b>	<b>43</b>
<b>III.3.1 – INTENSIDADE DO SINAL .....</b>	<b>48</b>
<b>III.3.2 – FASE DO SINAL .....</b>	<b>48</b>
<b>III.4 – CASOS ESPECIAIS PARA O MODELO RG .....</b>	<b>49</b>
<b>III.5 – CÉLULA FOTOACÚSTICA ABERTA (OPC).....</b>	<b>51</b>
Capítulo IV – DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL .....	54
<b>IV.1 – PREPARAÇÃO DA AMOSTRA E SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES GRANULOMÉTRICAS.....</b>	<b>54</b>
<b>IV.2 – ENSAIOS REOLÓGICOS OU DE CONSISTÊNCIA .....</b>	<b>56</b>
<b>IV.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....</b>	<b>57</b>
<b>IV.4 – REFINAMENTO DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS.....</b>	<b>57</b>
<b>IV.5 – MEDIDAS DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS.....</b>	<b>64</b>
<b>IV.5.1 – DIFUSIVIDADE TÉRMICA (<math>\alpha</math>).....</b>	<b>64</b>
<b>IV.5.2 – CAPACIDADE TÉRMICA ESPECÍFICA (<math>\rho c</math>).....</b>	<b>65</b>
<b>IV.5.3 – CONDUTIVIDADE TÉRMICA (<math>k</math>) E EFUSIVIDADE TÉRMICA (<math>e</math>)...67</b>	
<b>IV.6 – ÁREA SUPERFICIAL BET.....</b>	<b>67</b>

Capítulo V – RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO.....	69
<b>V.1 – CLASSIFICAÇÃO DO SOLO NATURAL .....</b>	<b>69</b>
<b>V.2 – IDENTIFICAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS .....</b>	<b>71</b>
<b>V.3 – APLICAÇÃO DO MÉTODO DE RIETVELD .....</b>	<b>75</b>
<b>V.4 – PROPRIEDADES TÉRMICAS .....</b>	<b>79</b>
<b>V.5 – ÁREA SUPERFICIAL BET .....</b>	<b>84</b>
Capítulo VI – CONCLUSÕES .....	85
Capítulo VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	86
ANEXOS .....	93
<b>A.1 – FICHAS JCPDS - ICDD .....</b>	<b>93</b>
<b>A.2 – CLASSIFICAÇÃO DOS SOLOS .....</b>	<b>102</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Difração de raios X por um conjunto de planos cristalinos com espaçamento interplanar $d$ .....	05
Figura 2	Geometria de focalização $\theta-2\theta$ .....	06
Figura 3	Detalhes do feixe de raios X atravessando a fenda Soller e incidindo sobre a superfície da amostra.....	07
Figura 4	Superposição de dois picos de Bragg $h_1$ e $h_2$ , sendo o perfil do pico $h_1$ representado pela linha tracejada, $h_2$ por pontos e o perfil resultante pela linha sólida. A intensidade do $i$ -ésimo ponto ( $y_i$ ) é dada pela soma $(y_{h_1}+y_{h_2})_i$ .....	20
Figura 5	Curva do fator de espalhamento em função de $\frac{\text{sen } \theta}{\lambda}$ para o átomo $j$ em repouso ( $f_{j0}$ ) ou considerando as vibrações térmicas ( $f_j$ ).....	22
Figura 6	Exemplos de características dos espectros refinados em função de fatores físicos, instrumentais ou de preparação de amostra, segundo McCusker et al (1999).....	28
Figura 7	Esquema de uma célula fotoacústica convencional.....	43
Figura 8	Espaço fasorial do sinal fotoacústico.....	47
Figura 9	Representação dos três casos para a classificação óptica de um material. (a) amostras opacas; (b) amostras absorvedoras; (c) amostras transparentes.....	49
Figura 10	Almofariz, mão de gral e peneira .....	55
Figura 11	Dispensor .....	55
Figura 12	Casagrande e cinzel.....	56
Figura 13	Fluxograma das etapas do refinamento.....	58
Figura 14	Esboço do microfone de eletreto .....	65
Figura 15	Ilustração da montagem experimental usada para a determinação da capacidade térmica específica .....	66
Figura 16	Distribuição granulométrica para o solo natural.....	70

Figura 17	Difratograma de raios X e identificação das 5 fases cristalinas presentes na fração argila: caulinita, gibsitita, quartzo, illita e goetita.....	71
Figura 18	Difratograma de raios X e identificação das 6 fases cristalinas presentes na fração silte: muscovita, caulinita, anortoclásio, gibsitita, goetita e quartzo.....	72
Figura 19	Difratograma de raios X e identificação das fases cristalinas presentes na fração areia: caulinita, quartzo, óxido de silício, e a possível presença de microclina.....	73
Figura 20	Comparação entre os difratogramas do solo natural e das frações argila, silte e areia.....	74
Figura 21	Detalhe da região entre 26,7° e 33,5° dos difratogramas do solo natural e suas quatro frações.....	74
Figura 22	Difratograma observado experimentalmente e difratograma calculado pelo método de Rietveld para a fração argila.....	75
Figura 23	Difratograma observado experimentalmente e difratograma calculado pelo método de Rietveld para a fração silte.....	76
Figura 24	Difratograma observado experimentalmente e difratograma calculado pelo método de Rietveld para a fração areia.....	76
Figura 25	Amplitude do sinal fotoacústico em função da raiz quadrada da frequência de modulação para o solo natural total.....	79
Figura 26	Amplitude do sinal fotoacústico em função da raiz quadrada da frequência de modulação para a fração argila .....	80
Figura 27	Amplitude do sinal fotoacústico em função da raiz quadrada da frequência de modulação para a fração silte .....	80
Figura 28	Comportamento da variação da temperatura em função do tempo do solo natural total.....	81
Figura 29	Comportamento da variação da temperatura em função do tempo para a fração argila.....	82
Figura 30	Comportamento da variação da temperatura em função do tempo para a fração silte.....	82

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Dados das estruturas cristalinas de alguns minerais presentes em solos argilosos.....	15
Tabela 2	Indicadores estatísticos mais freqüentemente utilizados nos refinamentos através do método de Rietveld (Post e Bish, 1989; Young, 1995).....	31
Tabela 3	Programas mais utilizados em universidades para o refinamento de estruturas cristalinas pelo método de Rietveld (Young, 1995)....	35
Tabela 4	Propriedades térmicas obtidas por técnicas fototérmicas.....	40
Tabela 5	Dependência da amplitude do sinal fotoacústico com as propriedades ópticas e térmicas para alguns casos limites (Marquezini, 1990).....	51
Tabela 6	Parâmetros de entrada para a fase illita.....	58
Tabela 7	Parâmetros de entrada para os minerais caulinita e gibsitita.....	59
Tabela 8	Parâmetros de entrada para a fase anortoclásio.....	60
Tabela 9	Parâmetros de entrada para as fases goetita e quartzo.....	61
Tabela 10	Parâmetros de entrada da fase muscovita.....	62
Tabela 11	Parâmetros de entrada das fases microclina e óxido de silício.....	63
Tabela 12	Descrição táctil-visual, caracterização granulométrica e classificação do solo.....	69
Tabela 13	Resultados dos ensaios reológicos.....	70
Tabela 14	Resultados do refinamento de Rietveld e quantificação das fases cristalinas identificadas na fração argila.....	77
Tabela 15	Resultados do refinamento de Rietveld e quantificação das fases cristalinas identificadas na fração silte.....	77
Tabela 16	Resultados do refinamento de Rietveld e quantificação das fases cristalinas identificadas na fração areia.....	78
Tabela 17	Propriedades térmicas do solo natural e frações argila e silte.....	83
Tabela 18	Resultados da análise de área superficial.....	84
Tabela 19	Critérios para designação dos subgrupos de solos.....	101
Tabela 20	Classificação Unificada dos Solos (Pastore e Fontes, 1998).....	102

## RESUMO

Nesta dissertação foi realizado um estudo detalhado da composição mineralógica de solos argilosos bem como de suas frações granulométricas. A análise quantitativa dos minerais presentes em cada amostra foi feita através do refinamento de estruturas cristalinas utilizando o método de Rietveld.

A matéria-prima é proveniente de uma jazida explorada pelas indústrias cerâmicas no município de Campos dos Goytacazes - RJ, e foi inicialmente caracterizada pela distribuição de tamanhos das partículas que compõem o solo natural, separando-o em três frações granulométricas: argila, silte e areia. A difração de raios X pelo método do pó permite a identificação das fases presentes em cada amostra, isto é, suas composições químicas e estruturas cristalinas. Por outro lado, quando o material apresenta uma mistura de fases, a identificação e a análise quantitativa tradicional podem ser dificultadas pela superposição das reflexões de Bragg. Alguns minerais com uma grande quantidade de picos de Bragg, tais como a caulinita, apresentam também superposição de intensidades mesmo na fase pura. Logo, a separação das frações favorece significativamente a caracterização do solo pela técnica de difração de raios X.

O método de Rietveld para o refinamento das estruturas cristalinas utiliza o difratograma completo para o cálculo da proporção em peso, em vez de um único pico para cada fase. Assim sendo, este método apresenta grande vantagem para a realização de análises quantitativas em misturas. Através do refinamento de Rietveld foi possível quantificar as porcentagens em massa de cada mineral presente nas amostras do solo natural e suas frações granulométricas.

Técnicas fototérmicas foram aplicadas para a determinação das propriedades térmicas do solo integral e das frações argila e silte. Foram determinadas a difusividade térmica, a capacidade térmica volumétrica, a condutividade e a efusividade térmica.

## ABSTRACT

A detailed study of the mineralogical composition of a clay soil as well as its granulometric fractions is presented. The crystal structures of the samples were analyzed using the Rietveld method, which uses the complete X rays diffraction pattern to calculate the integrated intensity, instead of a single diffraction peak. Therefore, this method is of great advantage in comparison to conventional methods for quantitative analysis in mixtures.

The raw material came from a sedimentary deposit exploited by the ceramic industry in Campos dos Goytacazes – RJ. The size distribution of the particles was determined and the natural soil was divided in three granulometric fractions: clay, silt and sand. X rays powder diffraction allowed the phases identification for these samples, namely, chemical compositions and crystal structures. Moreover, as the material presented a complex mixture of phases, the quantitative analysis using conventional methods was restricted by overlap of Bragg reflections. In addition, some minerals, such as kaolinite, present a large quantity of Bragg peaks which overlap intensities even in the pure phase. Therefore, the soil granulometric fractions separation improved the identification and quantitative phase analysis by reducing these overlaps.

Rietveld refinement allowed the calculation of the weight percentages for each mineral identified in the soil sample and its granulometric fractions. Photothermal techniques were applied to obtain thermal properties for silt and clay fractions, as well as for the natural soil. Thermal diffusivity, volumetric heat capacity, thermal conductivity and thermal effusivity were determined.

## Capítulo I

### INTRODUÇÃO

#### **I.1 – MATERIAIS CERÂMICOS**

Os materiais cerâmicos são sólidos que podem ser policristalinos e geralmente apresentam compostos polifásicos entre elementos metálicos e não-metálicos, constituindo diversos arranjos estruturais. Esta diversidade permite obter produtos para uma variedade de aplicações tecnológicas (Souza Santos, 1989).

Os materiais cerâmicos são fabricados a partir de matérias-primas classificadas em naturais e sintéticas. As naturais são obtidas de rochas ou de solos e as mais utilizadas industrialmente são: argilas, caulim, quartzo, feldspato, filito, talco, calcita, magnesita, grafita e zirconita. As sintéticas incluem entre outras, alumina (óxido de alumínio), carbetto de silício e produtos químicos inorgânicos dos mais diversos. Grande parte da matéria-prima básica presente na composição da cerâmica tradicional (tijolos, telhas, potes, etc.) é a argila, pois esta tem a propriedade de ligar-se com moléculas de água, constituindo-se em uma pasta plástica fácil de moldar e que endurece ao secar, resultando em um produto sólido e inalterável após a queima, geralmente a temperaturas acima de 700 °C (Toledo, 2003).

As propriedades dos produtos cerâmicos tais como baixa condutividade elétrica, alta resistência ao cisalhamento e baixa resistência à tração, dentre outras, dependem de sua estrutura cristalina. Devido à baixa tendência de escorregamento entre os cristais ou grãos, também podem ser encontradas características como baixa ductilidade e alta resistência à compressão, desde que os poros sejam reduzidos, além de oferecerem elevados limites de resistência mecânica. (Toledo, 2003).

## I.2 – CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DE SOLOS ARGILOSOS

Entre as matérias-primas mais utilizadas na história da humanidade estão os solos argilosos, pois constituem a base da produção dos materiais cerâmicos. Os solos considerados argilosos são geralmente formados pelos seguintes componentes: argilominerais (minerais argilosos), sílica livre (quartzo cristalino de tamanho relativamente grande, superior a 10  $\mu\text{m}$ ), carbonatos (com tamanho de partículas ultrafino), micas não hidratadas (muscovita e biotita), óxidos de ferro e titânio, sais solúveis e matéria orgânica.

Dentre as principais propriedades dos solos argilosos podemos enfatizar a sua composição mineralógica, a sua plasticidade e a sua granulometria. O conhecimento da composição química de um solo natural argiloso é de grande importância na fabricação de produtos cerâmicos, uma vez que a aplicação deste material depende de seus minerais constituintes e de sua granulometria.

A plasticidade é definida como a capacidade que um material possui para ser deformado por ação de uma força e de reter posteriormente a deformação alcançada quando esta força é eliminada. A plasticidade é característica de minerais argilosos e nela se fundamenta a moldagem ou conformação de produtos cerâmicos. Na indústria cerâmica também são empregados materiais não plásticos, tais como o quartzo, carbonatos, feldspato, etc.

Argila é um material natural, terroso, de granulação fina, quimicamente formada essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, os quais são os principais componentes de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. O termo argila também designa uma fração granulométrica dos constituintes do solo, em geral com partículas menores que 2  $\mu\text{m}$  (Grim, 1963; Souza Santos, 1989; Wilson, 1999). O silte é uma fração de granulometria intermediária, composta por partículas com diâmetros entre 2  $\mu\text{m}$  e 60  $\mu\text{m}$ . A fração denominada areia apresenta partículas maiores que 60  $\mu\text{m}$ .

As partículas sólidas constituintes das matérias-primas cerâmicas possuem uma grande variedade de formas e tamanhos, podendo apresentar distintos estados de agregação. O menor grau de subdivisão de partículas que retém todas as propriedades físicas e químicas geralmente tem forma irregular, sendo assim a medida de tamanho deve se referir a uma forma ideal. Esta medida pode realizar-se

utilizando princípios físicos como a absorção de raios X, análise de imagens, velocidade de sedimentação entre outros.

A distribuição do tamanho de partículas tem uma significativa influência sobre a plasticidade das argilas, uma vez que a granulometria está relacionada com os minerais plásticos (argilosos) e minerais não plásticos. Entretanto, deve-se ressaltar que conhecer a granulometria não é suficiente para prever o comportamento de uma argila, havendo necessidade de identificar também a sua composição mineralógica.

### **I.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

A unidade básica de um sólido cristalino é a célula unitária. A rede cristalina define a forma e o tamanho da célula unitária e o arranjo periódico no espaço tridimensional. As arestas da célula unitária para a maioria dos sólidos inorgânicos apresentam medidas variando de 2 a 20 Å.

Os centros de espalhamento encontram-se em uma rede tridimensional, e a difração ocorre somente em determinadas direções privilegiadas, nas quais o feixe incidente forma um ângulo apropriado em relação aos planos cristalinos.

Na seção seguinte são apresentados os princípios da difração de raios X, de grande importância para o entendimento deste trabalho. A teoria da difração pode ser consultada em Cullity (1967).

#### **I.3.1 – PRINCÍPIOS DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

Após a sua descoberta, em 1912 (Bragg, 1992), a difração de raios X logo se tornou um importante método experimental para a determinação da estrutura cristalina de diversas substâncias. A difração de raios X é altamente eficaz em análises quantitativa e qualitativa de compostos cristalinos em materiais orgânicos, inorgânicos, metálicos, cerâmicos, entre outros. Trata-se de uma técnica que possibilita a análise não-destrutiva de amostras em forma de pó, seção plana de sólidos, filmes finos depositados sobre substratos, etc., que muitas vezes permite investigar suas propriedades e monitorar seu comportamento sob várias condições,

apontando assim para o desenvolvimento de novos materiais a partir de matrizes conhecidas.

Os raios X interagem com a matéria principalmente através dos elétrons ligados aos átomos localizados na rede cristalina do material irradiado. No fenômeno da difração, as ondas eletromagnéticas são espalhadas pelos elétrons sem mudança no seu comprimento de onda (espalhamento coerente). Dependendo das posições atômicas na rede cristalina, haverá uma diferença de fase entre as diversas ondas espalhadas em uma certa direção. O espalhamento coerente é reforçado em certas direções e cancelado em outras devido aos efeitos de interferência. Caso ocorra o fenômeno de interferência construtiva, será observado nesta direção um máximo de espalhamento, denominado pico de difração de Bragg. Desta forma, a radiação resultante da interferência construtiva traz importantes informações sobre a estrutura cristalina da amostra analisada (Bragg, 1992).

Na difração de raios X o conceito de planos cristalinos é fundamental. Em um cristal ideal os átomos estão arranjados no espaço de maneira ordenada e regular. As posições atômicas definem planos paralelos e infinitos, formando famílias de planos cristalinos com o mesmo espaçamento interplanar  $d$ .

A Fig. 1 ilustra a condição necessária para que ocorra interferência construtiva entre os feixes espalhados pelos átomos de um conjunto de planos cristalinos com espaçamento interplanar  $d$ . Um feixe monocromático e paralelo de raios X com comprimento de onda  $\lambda$  incide com um ângulo  $\theta$  sobre a superfície de uma amostra a ser analisada. De acordo com a Fig. 1, o raio difratado pelo segundo plano de átomos percorre uma distância  $AB + BC$  a mais do que o raio difratado pelo primeiro plano de átomos. Só ocorrerá interferência construtiva se esta diferença de caminho óptico for igual a um múltiplo inteiro de  $\lambda$ . Assim, a condição para que ocorra interferência construtiva, é dada por  $AB + BC = n\lambda$ , onde  $n$  é um número inteiro positivo. Por outro lado, da construção geométrica da Fig. 1 pode-se mostrar que  $AB + BC = 2d\sin\theta$ . Surge daí a Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

A Lei de Bragg impõe uma condição para que ocorra a difração de raios X por um conjunto de planos cristalinos com espaçamento interplanar  $d$ . A difração só ocorrerá para uma determinada direção tal que a condição de Bragg seja satisfeita, uma direção característica de cada família de planos, dada pelo ângulo de Bragg:

$$\theta_B = \text{arc sen} ( n\lambda / 2d ) \quad (2)$$

O número inteiro  $n$  é chamado de ordem de difração, pois a Lei de Bragg pode também ser escrita como  $\lambda = 2d' \text{sen}\theta$  onde  $d' = d/n$  corresponde a planos intermediários entre os planos cristalinos com espaçamento  $d$ . Para valores de  $n$  maiores que 1, o pico de Bragg correspondente será fraco e deslocado para maiores ângulos, com relação ao pico de 1ª. ordem.

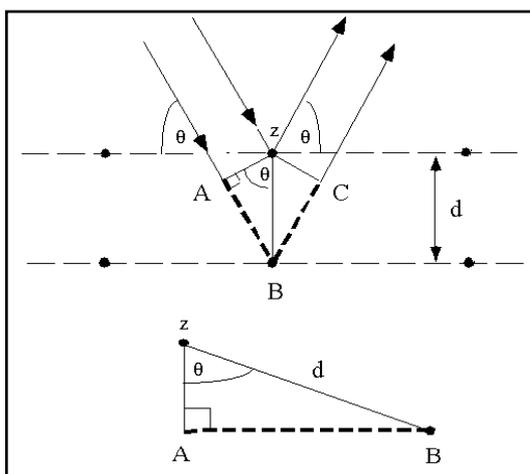


Figura 1 - Difração de raios X por planos cristalinos com espaçamento interplanar  $d$ .

### I.3.2 – ASPECTOS EXPERIMENTAIS DO DIFRATÔMETRO

Em um difratômetro de pó convencional, o feixe de raios X incidente atinge a superfície plana de uma amostra, e a intensidade difratada em cada ângulo  $2\theta$  é registrada por um detector de cintilação posicionado simetricamente ao tubo com relação à superfície da amostra (Fig. 2). Em geral os difratômetros operam de acordo com a geometria de focalização de Bragg-Brentano, também conhecida como geometria  $\theta-2\theta$ , onde o detector e a amostra movem-se simultaneamente e com velocidades sincronizadas, enquanto que o tubo de raios X permanece fixo (Cullity, 2001).

O círculo de focalização (indicado por C na Fig. 2) é tangente à superfície da amostra e de raio variável, ou seja, seu raio varia de acordo com a inclinação da amostra (ângulo  $\theta$ ) e do detector (ângulo  $2\theta$ ). O tubo de raios X (A), através do foco de emissão, e o detector (K) pela fenda de recepção estão situados sobre o círculo de focalização (C) e também sobre o círculo do goniômetro (G), um círculo graduado

centrado na amostra, que possui raio fixo. Alguns autores preferem chamá-lo de círculo do difratômetro, já que goniômetro é um instrumento específico para medir ângulos com precisão (Moore e Reynolds, 1997). É também importante observar que a distância do foco de emissão do tubo de raios X à amostra é igual à distância da amostra à fenda de recepção, ambas iguais ao raio fixo do círculo do goniômetro.

O feixe de raios X deixa o tubo (A) através da janela de berílio, passando pelo colimador de placas paralelas Soller (B) e pela fenda de divergência (D) que juntas colimam, limitam e direcionam o feixe incidente para a amostra (E). Após a interação da radiação com a amostra, o feixe difratado passará por uma fenda secundária anti-espalhamento (H), por outro colimador Soller (I) e também por uma fenda de resolução (J), e, em alguns casos, por um monocristal monocromador antes de alcançar o detector (K). Quando o monocromador não está sendo usado, utiliza-se um filtro (lâmina metálica) entre o feixe incidente e a amostra, com a finalidade de absorver preferencialmente a radiação  $K_{\beta}$  emitida pelo tubo.

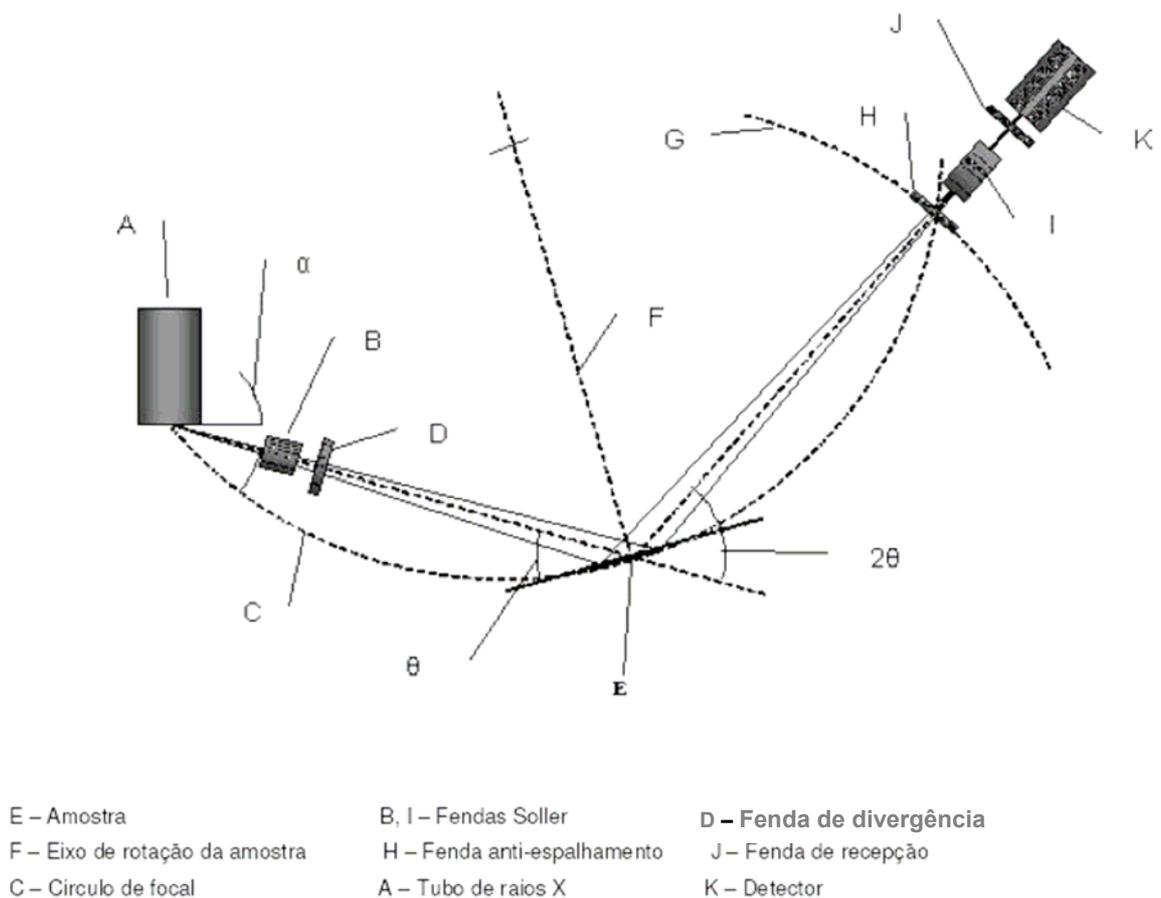


Figura 2 – Geometria de focalização  $\theta$ - $2\theta$ .

O colimador Soller consiste num acoplamento de placas metálicas paralelas e eqüidistantes, em geral de molibdênio ou tântalo, altamente absorvedoras, que permite a passagem da parte plana do feixe de raios X, na direção perpendicular ao eixo do goniômetro (Fig. 3). A função da fenda Soller (B) é limitar a divergência lateral do feixe de raios X, de modo que a superfície da amostra receba radiação colimada lateralmente, limitando também a irradiação do porta-amostra e controlando parcialmente a forma do perfil da linha difratada.

A amostra sofre rotação sobre o eixo F, perpendicular ao plano da figura, girando em sincronismo com o detector em torno do eixo do difratômetro. Qualquer desalinhamento da amostra ou do detector com relação ao eixo de rotação provocará deslocamento nos picos difratados. Os suportes da amostra e do goniômetro estão acoplados mecanicamente de modo que o movimento de  $2\theta$  graus do detector é acompanhado pela rotação de  $\theta$  graus da amostra. Este acoplamento, denominado de condição de para-foco, assegura que o ângulo de incidência e o de reflexão sejam iguais à metade do ângulo de difração  $2\theta$  (Oliveira, 2005).

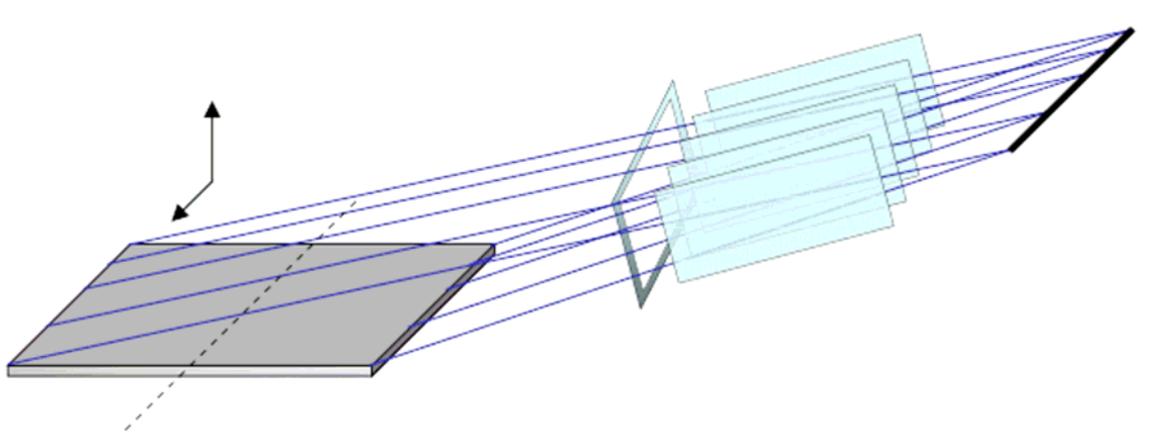


Figura 3 – Detalhes do feixe de raios X atravessando a fenda Soller e incidindo sobre a superfície da amostra.

A intensidade do feixe difratado é registrada numa curva de intensidade, medida em contagens por segundo, em função da posição angular  $2\theta$ , medidas em graus. Esta curva normalmente apresenta picos de Bragg que se destacam da linha de base (*background*), constituindo o padrão difratométrico ou difratograma da amostra.

Cada máximo de intensidade no difratograma corresponde à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal, que possui distância interplanar  $d$  e índices de Miller  $hkl$  (reflexões  $hkl$ ). Desta forma, o difratograma é constituído por uma coleção de picos ( $hkl$ ) individuais, cada qual com sua altura, posição angular, largura e cauda que decai gradualmente à medida que se distancia da posição de altura máxima do pico.

De acordo com a Lei de Bragg (Eq. 1), a posição angular do feixe difratado depende do espaçamento entre os planos cristalinos na amostra e do comprimento de onda da radiação incidente. Assim, a posição angular das linhas de difração contém dados para determinação dos valores das distâncias interplanares, para identificação de fases, suas células unitárias, parâmetros de rede e mudanças de fase (polimorfismo).

### **I.3.3 – INFLUÊNCIA DOS EFEITOS INSTRUMENTAIS NO PERFIL DO PICO DE DIFRAÇÃO.**

Em um difratograma a posição angular dos picos de difração depende da geometria da rede cristalina, isto é, do tamanho e forma da célula unitária. Além disso, a intensidade relativa dos picos de difração depende dos tipos atômicos e seu arranjo no interior da célula unitária. Além destes fatores estruturais, o perfil dos picos é também influenciado por fatores físicos como a temperatura, a dimensão das partículas ou grãos cristalinos, ou ainda deformações na rede com relação ao cristal ideal. Por outro lado, a forma ou perfil dos picos de difração resulta de uma série de parâmetros instrumentais (abertura das fendas, alinhamento do porta-amostra e do detector, etc.). A partir da análise da proporção entre as intensidades integradas (áreas) dos picos presentes em um difratograma pode-se obter informações quantitativas a respeito da composição de um material polifásico. Estas informações podem ser alteradas pelas condições experimentais, que devem ser consideradas cuidadosamente.

Segundo Hill e Madsen (1987) e Thompson e Wood (1983) os fatores instrumentais mais importantes e seus efeitos sobre as posições, larguras e formas dos picos de difração na geometria de Bragg-Brentano são:

- Alinhamento e colimação do feixe, afetando a largura e simetria dos picos;
- Excentricidade da amostra, influenciando a largura e posição dos picos;

- Planaridade da superfície da amostra, produzindo assimetria dos picos em ângulos baixos;

- Absorção/transparência da amostra, causando deslocamento dos picos, alargamento e assimetria, principalmente em amostras com coeficientes de absorção baixos;

- Tamanho das partículas que constituem a amostra e microdeformação da rede, causando variação na largura e forma dos picos;

- Perfil do feixe incidente (largura e forma do feixe direto).

Klug e Alexander (1974) também apontam seis fatores instrumentais que influenciam o perfil dos picos de Bragg num difratômetro  $\theta/2\theta$ . São eles:

1) geometria da fonte de raios X;

2) deslocamento da amostra;

3) divergência axial do feixe de raios X;

4) transparência da amostra;

5) efeitos de espalhamento secundário nas fendas de divergência e recepção;

6) desalinhamento do difratômetro.

Além dos efeitos instrumentais mencionados acima, podemos citar também o efeito do ângulo inicial  $2\theta$ , devido a um erro mecânico do zero do goniômetro, que por sua vez é um efeito que pode ocorrer devido ao desalinhamento do equipamento em relação ao eixo de rotação do goniômetro e o foco da fonte de raios X (Mota, 2006). Um erro no zero mecânico produzirá um erro sistemático em todos os valores  $2\theta$  observados, deslocando a posição angular de todos os picos de difração.

A abertura das fendas normalmente utilizadas no difratômetro Bragg-Brentano varia entre 0.25 e 1° para a fenda de divergência e 0.1 a 0.4 mm para a fenda de recepção. A utilização de uma abertura maior para a fenda de recepção resulta em aumento das intensidades, melhores valores para os índices de concordância de Rietveld (principalmente em ângulos baixos), com forma de pico mais Gaussiana e um pouco mais alargada. O aumento da abertura para a fenda de divergência tem pouco efeito nos resultados do refinamento (Madsen e Hill, 1988). A função da fenda de divergência é limitar a divergência lateral do feixe de raios X, de modo que a superfície da amostra receba o máximo possível da irradiação e ao mesmo tempo a irradiação do porta-amostras seja evitada. Em condições desfavoráveis (fenda de divergência muito aberta ou pequena extensão do porta-amostras), uma pequena curvatura aparece no difratograma em torno de 4 a 5° que pode ser confundida com

um pico alargado. Os efeitos do alinhamento incorreto da superfície da amostra têm como consequência erros sistemáticos nas posições das linhas. A magnitude do erro da posição do pico,  $\Delta 2\theta$  em radianos é dada por (Bish e Post, 1989):

$$\Delta 2\theta = -2S(\cos \theta) / R \quad (3)$$

onde S é o deslocamento da amostra em mm, R é o raio do goniômetro em mm e  $2\theta$  é o ângulo de difração em radianos. O deslocamento da amostra influi na determinação dos parâmetros de rede, portanto o programa para aplicação do método de Rietveld inclui um termo de correção para este efeito. Os efeitos típicos deste erro são o alargamento assimétrico do perfil para ângulos baixos e mudança na posição dos picos equivalente a no máximo  $0.01^\circ$  para cada  $15 \mu\text{m}$  de deslocamento.

O efeito de divergência axial ocorre devido à divergência dos raios X no plano da amostra, ou seja, na trajetória entre o tubo de raios X e a amostra a ser analisada (Bish e Post, 1989). A divergência axial, além de produzir alargamento assimétrico do perfil de difração na direção dos ângulos baixos, introduz um erro decrescente em  $2\theta$  até  $90^\circ$ , e depois um erro crescente além de  $90^\circ$ . Para redução da divergência axial do feixe, são introduzidos colimadores de placas paralelas (colimadores Soller) na trajetória do feixe, atrás ou diante da amostra. A utilização de um monocromador para o feixe incidente também reduz a divergência axial.

Por outro lado, a utilização de colimadores estreitos e/ou monocromadores reduz significativamente a intensidade do feixe, aumentando muito os tempos de aquisição dos pontos experimentais. Geralmente, o segundo colimador (entre a amostra e a fenda de recepção) pode ser removido, quando há necessidade de aumento na intensidade. Entretanto, o aumento da intensidade é acompanhado por aumento da radiação de fundo e introdução de mais assimetria no perfil. Os programas computacionais para aplicação do método de Rietveld contêm um termo para correção da assimetria. Este termo corrige a assimetria causada pela divergência axial do feixe em ângulos baixos. A correção não afeta a intensidade integrada, mas modifica a posição aparente dos picos. O perfil é corrigido pela função de assimetria, dada por (Young, 1995):

$$a_{ih} = 1 - \frac{A(\sin \Delta\theta_{ih})(2\Delta\theta_{ih})^2}{\tan \theta_h} \quad (4)$$

onde o índice  $i$  refere-se ao  $i$ -ésimo ponto do diagrama experimental, o índice  $h$  é uma abreviação para os índices de Miller ( $h,k,l$ ) da reflexão,  $2\theta_h$  é a posição angular do pico de Bragg e  $2\theta_i$  é o ângulo de difração,  $\Delta\theta_{ih} = \theta_i - \theta_h$  e  $A$  é o parâmetro ajustável, denominado parâmetro de assimetria.

### I.3.4 – INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS DA AMOSTRA NO PERFIL DO PICO DE DIFRAÇÃO

A análise quantitativa de fases por difração de raios X exige cuidados importantes na preparação de amostras em forma de pó. Estes cuidados referem-se ao controle do tamanho das partículas da amostra, espessura da amostra, superfície da amostra, orientação preferencial, rugosidade superficial, microabsorção e deslocamento atômico. A seguir detalhamos o efeito de cada um desses fatores.

**a) O tamanho de partículas** influencia o grau de orientação preferencial, sendo recomendável que a amostra apresente granulometria fina e homogênea. Por outro lado, os materiais submetidos à moagem excessiva podem apresentar alargamento das reflexões (efeitos de moagem anisotrópicos) e produção de pequenas quantidades de material amorfo na superfície. Estes efeitos se apresentam geralmente para materiais com grãos menores que 1000 Å. A diminuição do tamanho de grãos resulta em aumento da largura à meia altura (FWHM), enquanto que as intensidades integradas não se modificam. Entretanto, a posição de uma reflexão alargada pode ser diferente da posição de uma reflexão não alargada, principalmente para reflexões de baixo ângulo, devido a variações no fator de polarização de Lorentz e no fator de estrutura.

**b) A espessura da amostra.** A amostra deve ter espessura grande o suficiente para que o feixe de raios X possa interagir com o material sem atravessá-la completamente. A espessura mínima necessária varia com o ângulo de incidência e difração ( $\theta$ ), e depende coeficiente de absorção linear da amostra ( $\mu$ ), da sua

densidade ( $\rho$ ) e do comprimento de onda da radiação utilizada ( $\lambda$ ). A intensidade de radiação transmitida é (Bish e Post, 1989):

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

onde  $I_x$  é a intensidade do feixe de raios X transmitido, depois de atravessar uma camada de espessura  $x$ ,  $I_0$  é a intensidade do feixe incidente e  $\mu$  é o coeficiente de absorção linear da amostra. Para uma amostra em pó, com a superfície plana, em uma posição simétrica tal que os feixes primário e difratado façam ângulos iguais  $\theta$  com a superfície da amostra, o volume irradiado é dado por:

$$V = A_0 \int_{z=0}^{\infty} \frac{e^{-2\mu z / \text{sen } \theta} dz}{\text{sen } \theta} = \frac{A_0}{2\mu} \quad (6)$$

onde  $z$  é a profundidade de penetração na direção perpendicular medida a partir da superfície da amostra e  $A_0$  é a seção transversal do feixe incidente. A porcentagem da intensidade difratada para qualquer ângulo de incidência  $\theta$  na amostra será proporcional ao volume irradiado, dado por esta relação (Warren, 1990).

**c) A superfície da amostra** deve ser plana, sem rugosidades ou curvaturas. A rugosidade ou curvatura da superfície pode produzir desvios nas posições e alargamentos das reflexões. A superfície plana da amostra não é concêntrica ao círculo focal do goniômetro, mas forma uma tangente com o mesmo (Fig. 2), causando um alargamento assimétrico do perfil da linha difratada para ângulos baixos. O erro devido à não planaridade de superfície da amostra é dado por (Bish e Post, 1989):

$$\Delta 2\theta = -\frac{1}{6} \alpha^2 \cot \theta \quad (7)$$

onde  $\alpha$  é a abertura angular da fenda de divergência, em radianos.

O raio do círculo focal diminui com o aumento do ângulo de Bragg e, portanto, o erro também aumenta. Quando se utiliza fendas de divergência fixas a fenda deve ter largura suficiente para que se obtenha intensidades razoáveis, desde que as aberrações da superfície da amostra fiquem dentro de limites aceitáveis.

**d) A orientação preferencial** ocorre quando os grãos cristalinos presentes na amostra tendem a estar orientados mais em uma direção do que em outras, isto é, quando os diferentes grãos não estão aleatoriamente orientados. O efeito da orientação preferencial altera as intensidades relativas das reflexões de Bragg. A correção deste efeito é possível pela modelagem matemática de funções de orientação preferencial,  $P_h$ . Uma das funções incorporadas às versões atuais do programa de Rietveld é (Dollase, 1986) :

$$P_h = (G_1^2 \cos^2 \alpha_h + (1/G_1) \sin^2 \alpha_h)^{-3/2} \quad (8)$$

onde  $G_1$  é um parâmetro refinável e  $\alpha_h$  é o ângulo entre o vetor de espalhamento da reflexão hkl e a direção de orientação preferencial.

**e) Rugosidade Superficial.** A amostra a ser utilizada em experimentos de difração deve ter superfície plana, de modo que a superfície intercepte todo o feixe incidente, formando ângulos iguais entre a radiação incidente e radiação espalhada. Entretanto, na prática a amostra pode conter pequenas irregularidades. O efeito destas irregularidades é a redução da intensidade espalhada para todos os ângulos de espalhamento de modo que a superfície irradiada total não é efetiva (Borie, 1981). O efeito da rugosidade de superfície é um efeito de absorção específico que reduz a intensidade mais em ângulos baixos do que em ângulos altos. Para amostras com rugosidade de superfície alta, observa-se um decréscimo das intensidades dependente do ângulo, causado por microabsorção dos raios X.

Os parâmetros térmicos obtidos durante o refinamento podem ser afetados por este efeito, resultando valores negativos. A introdução de um modelo para rugosidade de superfície pode melhorar os parâmetros térmicos obtidos a partir de dados de raios X. Pitschke *et al.* (1993) fizeram uma análise teórica dos tamanhos e formas de partículas esperados e da dependência da granulometria com a absorção:

$$S_r = P_0 + c \left[ \left( \tau / \sin \theta \right) - \left( \tau / \sin \theta \right)^2 \right] \quad (9)$$

onde  $P_0$ ,  $c$  e  $\tau$  são parâmetros refináveis.

**f) A microabsorção** é um efeito que causa modificação nas intensidades quando duas ou mais fases de uma mistura estão presentes em diferentes

proporções e com diferentes coeficientes de absorção de massa. O coeficiente de absorção de massa é definido como o coeficiente de absorção linear dividido pela densidade. O coeficiente de absorção de cada fase depende da sua composição química e do comprimento de onda dos raios X utilizados (Bish e Post, 1989). A microabsorção tem grande influência na análise quantitativa. Este efeito é reduzido quando o tamanho das partículas diminui, comportando-se idealmente quando o tamanho é menor que um valor crítico, determinado pelo componente com maior coeficiente de absorção.

#### g) Deslocamento atômico.

Os átomos que constituem o material da amostra estão em permanente vibração térmica. A contribuição de um átomo ao fator de estrutura é reduzida devido a este efeito. A correção para as intensidades é um fator de decaimento exponencial, denominado fator de temperatura ou fator de Debye-Waller:

$$T = e^{-16\pi^2 \langle u_s^2 \rangle (\sin^2 \theta) / \lambda^2} = e^{-2W} \quad (10)$$

onde o fator  $\langle u_s^2 \rangle$  representa a componente de deslocamento térmico na direção normal aos planos de difração. A redução das intensidades torna-se mais pronunciada para temperaturas altas, onde  $\langle u_s^2 \rangle$  é maior, e para as reflexões que apresentam valores maiores de  $\sin\theta/\lambda$ . Em termos do parâmetro térmico isotrópico  $B = 8\pi^2 \langle u_s^2 \rangle$  a equação acima pode ser escrita na forma:

$$T = e^{\frac{-2B\sin^2\theta}{\lambda^2}} \quad (11)$$

O modelo matemático que melhor define as vibrações térmicas é um conjunto de oscilações harmônicas, que obedecem à estatística de Boltzmann e têm forma gaussiana, definindo um elipsóide em torno da posição média ideal do átomo (Fancio, 1999). Atualmente o termo *vibração térmica* vem sendo substituído pelo termo *deslocamento atômico*, recomendado pela União Internacional de Cristalografia, visto que ele é também influenciado por desordens estáticas ou dinâmicas da rede cristalina.

## I.4 – ESTRUTURA CRISTALINA DOS MINERAIS PRESENTES EM SOLOS ARGILOSOS

A estrutura cristalina é definida pela rede de Bravais e pela associação de cada ponto da rede com um átomo, íon ou molécula. Estes elementos constituem a base da formação da célula unitária. A tabela 1 apresenta dados referentes à célula unitária dos principais minerais comumente encontrados em solos argilosos. As informações apresentadas nesta tabela foram extraídas dos arquivos PDF organizados pelo JCPDS – ICDD. As fichas correspondentes contêm ainda os valores iniciais para os parâmetros de rede, e estão apresentadas no anexo A.1.

Tabela 1 – Dados das estruturas cristalinas de minerais presentes em solos argilosos.

<b>Fase Cristalina</b>	<b>Fórmula química</b>	<b>Célula Unitária</b>	<b>Grupo Espacial</b>
Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Triclínica $a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	C1
Gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Monoclínica $a \neq b \neq c \quad \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$P2_1/n$ (14)
Illita	$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$	Monoclínica $a \neq b \neq c \quad \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$C2 / c$ (15)
Goetite	$\text{Fe}^{+3}\text{O}(\text{OH})$	Ortorrômbica $a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Pbnm (62)
Quartzo-syn	$\text{SiO}_2$	Hexagonal $a = b \neq c \quad \alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$	$P6_222$ (180)
Muscovite	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$	Monoclínica $a \neq b \neq c \quad \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$C2 / c$ (15)
Anortoclásio	$\text{Na}_{0,71}\text{K}_{0,29}\text{AlSi}_3\text{O}_8$	Triclínica $a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$P \bar{1}$ (2)
Quartzo	$\text{SiO}_2$	Monoclínica $a \neq b \neq c \quad \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$C2 / m$ (12)
Microclina	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	Triclínica $a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$C \bar{1}$

## I.5 – OBJETIVOS

Dentre os objetivos deste trabalho de pesquisa podemos destacar:

- Separação das frações granulométricas de um solo argiloso da bacia sedimentar de Campos dos Goytacazes, RJ.
- Identificação das fases cristalinas presentes nas amostras utilizando difração de raios X.
- Aplicação do Método de Rietveld para refinamento da estrutura cristalina de cada um dos argilominerais identificados e análise quantitativa de fases para as frações argila, silte e areia.
- Análise das propriedades térmicas das amostras de solo *in natura* e suas frações granulométricas

## Capítulo II

### FUNDAMENTOS DO MÉTODO DE RIETVELD

Devido à necessidade de uma técnica que permitisse extrair informações detalhadas a respeito de estruturas de materiais policristalinos a partir de seus difratogramas, foi desenvolvida uma metodologia que permite o refinamento de estruturas cristalinas complexas (Rietveld, 1969). O Método de Rietveld é um método de simulação matemática, onde se faz simulação e ajuste de um difratograma calculado a um difratograma experimental utilizando ajuste por mínimos quadrados, minimizando as diferenças ponto a ponto. Esta técnica permite o refinamento de estruturas cristalinas tanto para monocristais quanto para policristais, e apresenta grande confiabilidade na análise quantitativa de compostos.

O método de Rietveld é hoje amplamente reconhecido como uma ferramenta para análise estrutural que pode ser aplicado para quase todos os materiais policristalinos não disponíveis na forma monocristalina. Nos últimos anos, esta metodologia tem se firmado também como uma ferramenta poderosa em análise quantitativa de fases e tem sido extensivamente utilizado nas áreas de ciência dos materiais e geologia. Materiais diferentes com distâncias interplanares coincidentes apresentam sobreposições significativas dos picos de difração. Estas sobreposições dificultam a análise quantitativa feita com os procedimentos tradicionais, que empregam picos individuais. Nestes casos o método de Rietveld apresenta grandes vantagens, pois todas as reflexões de Bragg são incluídas na simulação do difratograma para cada fase presente na amostra, minimizando o problema de picos sobrepostos. Outro campo em que a aplicação do método de Rietveld vem crescendo é o de análise de tamanho de grão cristalino e micro-deformações da rede de Bravais.

O padrão de difração de um material policristalino pode ser entendido como um conjunto de picos individuais cujas características (altura, posição angular, largura,

forma e área) são dependentes do tipo de átomos e de sua localização no agrupamento atômico repetitivo que forma a rede cristalina.

Para o cálculo do difratograma são assumidos modelos para a rede cristalina e para as espécies atômicas que ocupam os sítios do cristal. A estrutura cristalina é então refinada variando-se os parâmetros ajustáveis, através de um processo de ajuste baseado no princípio dos mínimos quadrados, de forma a fazer com que o difratograma calculado se aproxime o melhor possível do difratograma observado experimentalmente. O conjunto dos parâmetros refinados representa a solução final do refinamento, atingindo valores mais próximos da estrutura cristalina real presente na amostra.

Os fatores variáveis são (Carvalho, 1996):

**a) Fator de escala:** corresponde a um fator de proporcionalidade entre o difratograma calculado e o observado.

**b) Linha de base (background):** é calculada a partir da interpolação entre pontos selecionados no próprio difratograma. É importante conhecer o comportamento da linha de base, já que esta fornece informações a respeito da presença de fases amorfas na amostra e pode ser incluída em uma rotina de quantificação das fases envolvidas.

**c) Perfil de pico:** conjunto de funções analíticas com que se modelam os formatos ou perfis dos picos, tais como a função Gaussiana, Lorentziana, Voigt, Pseudo-Voigt e Pearson VII, entre outras, bem como a equação que corrige a assimetria do pico.

**d) Parâmetros de rede:** a Lei de Bragg (Eq. 1) relaciona a posição angular  $2\theta$  dos picos com o espaçamento interplanar  $d$  e com o comprimento de onda  $\lambda$ . Para cada rede de Bravais, o espaçamento  $d$  está relacionado aos índices de Miller  $h, k, l$  e aos parâmetros de rede  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ . No método de Rietveld, todos os parâmetros que influenciam os valores das distâncias  $d$  são parâmetros ajustáveis, e são variados conjuntamente com os parâmetros que afetam as intensidades relativas. Desta forma, a indexação dos picos resultante do refinamento destes parâmetros apresenta maior confiabilidade em relação às técnicas convencionais.

**e) Fator de estrutura:** os parâmetros variáveis deste fator são as coordenadas atômicas  $(x, y, z)$  no interior de uma célula unitária, fatores de temperatura isotrópicos ou anisotrópicos e o número de ocupação.

**f) Deslocamento:** parâmetro de correção do deslocamento devido à fuga do ponto focal da óptica do difratômetro (deslocamento do zero angular).

**g) Orientação preferencial:** correção de problemas gerados na preparação de amostra. Segundo Carvalho (1996) trabalhos da literatura mostram que a redução computacional da orientação preferencial tem eficiência limitada, daí a preocupação em controlar este efeito durante a preparação da amostra.

Podemos afirmar que o método de Rietveld é um método iterativo, onde o pesquisador atua diretamente no processo de refinamento determinando a estratégia de ajuste que melhor se aplica aos seus dados, sem perder de vista o sentido físico de cada parâmetro variável e seu papel no difratograma calculado.

## II.1 – CÁLCULO DA INTENSIDADE E DEFINIÇÃO DOS TERMOS

Conforme foi mencionado na seção I.3.2, um difratograma de pó pode ser calculado através de uma coleção de picos de Bragg individuais, cada qual com sua altura, posição angular, largura e área ou intensidade integrada. Todos os picos de Bragg contribuem para os valores da intensidade difratada, que pode ser computada como a superposição (soma ponto a ponto) dos picos individuais. Os valores da intensidade calculada ponto a ponto podem então ser comparados com as intensidades experimentais medidas num processo de varredura passo a passo com tempo constante por passo angular.

Seja  $y_{oi}$  a intensidade observada para o  $i$ -ésimo ponto experimental, medido no difratograma de raios X. A intensidade  $y_{ci}$  calculada para esse ponto será dada pela equação:

$$y_{ci} = \phi_{rsi} S J_h L P_h |F_h|^2 G_{hi} a_{hi} P_h + y_{bi} \quad (12)$$

onde  $\phi_{rsi}$  é a correção da rugosidade superficial no ponto  $i$ ,  $S$  é o fator de escala,  $J_h$  é a multiplicidade da reflexão  $hkl$ ,  $L P_h$  é o fator de polarização de Lorentz para a reflexão  $hkl$ ,  $F_h$  é o fator de estrutura da reflexão  $hkl$ ,  $G_{hi}$  e  $a_{hi}$  são respectivamente os valores da função do perfil e da função assimetria no ponto  $i$ ,  $P_h$  é a função para corrigir a orientação preferencial,  $y_{bi}$  é a intensidade da radiação de fundo (*background*) no ponto  $i$ .

Na Eq. 12 estamos considerando que apenas um pico de Bragg (reflexão hkl) contribui para a intensidade no ponto i. Entretanto, a superposição de picos é muito comum e para considerar as regiões de intersecção é necessário somar as contribuições de todas as reflexões para a intensidade no ponto i, conforme ilustra a Fig. 4. Considerando a superposição das reflexões hkl, temos:

$$y_{ci} = \phi_{rsi} S \sum_h J_h L P_h |F_h|^2 G_{hi} a_{hi} P_h + y_{bi} \quad (13)$$

Além disso, é comum a presença de mais de uma fase cristalina na amostra, onde possivelmente a intensidade de um ponto tenha a contribuição de picos superpostos pertencentes a todas elas. Neste caso, mais uma somatória deve ser incluída à Eq. 13, para levar em conta a superposição provocada por todas as fases cristalinas presentes na amostra (Young, 1981). Considerando que as partículas de todas as fases estão aleatoriamente distribuídas pela amostra, então a rugosidade superficial deve ser tratada como uma característica da amostra, e não da fase. Assim ela deve ficar fora de todas as somatórias na equação. Logo, a equação que melhor corresponde ao perfil de refinamento usada no método de Rietveld é:

$$y_{ci} = \phi_{rsi} \sum_{\phi} \sum_h S_{\phi} J_{h\phi} L P_{h\phi} |F_{h\phi}|^2 G_{h\phi i} a_{h\phi i} P_{h\phi} + y_{b\phi i} \quad (14)$$

onde o índice  $\phi$  no somatório refere-se às fases cristalinas.

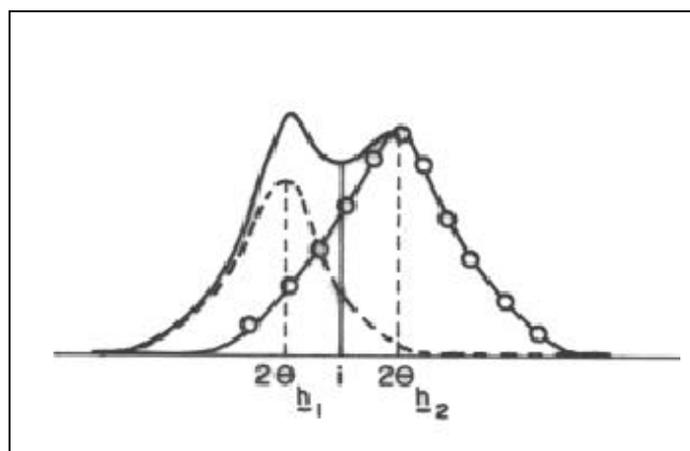


Figura 4 - Superposição de dois picos de Bragg  $h_1$  e  $h_2$ , sendo o perfil do pico  $h_1$  representado pela linha tracejada,  $h_2$  por pontos e o perfil resultante pela linha sólida. A intensidade do  $i$ -ésimo ponto ( $y_i$ ) é dada pela soma  $(y_{h_1} + y_{h_2})_i$ .

### II.1.1 – FATOR DE ESTRUTURA ( $F_h$ ).

O fator de estrutura é assim denominado porque depende dos tipos atômicos e de suas coordenadas fracionárias no interior da célula unitária. O seu módulo nos fornece a razão entre a amplitude da radiação espalhada pelos átomos no interior de uma célula unitária, e a amplitude da radiação espalhada por um único elétron nas mesmas condições. O fator de estrutura é definido pela equação:

$$F_{(hkl)} = \sum_{j=1}^N n_j f_j \sum_r \exp[2\pi i(hx_{jr} + ky_{jr} + lz_{jr})] \quad (15)$$

onde  $\sum_j$  é uma somatória sobre os tipos atômicos da célula unitária,  $\sum_r$  é uma somatória sobre todas as posições equivalentes,  $n_j$  é o número de ocupação,  $f_j$  é o fator de espalhamento atômico,  $x_{jr}$ ,  $y_{jr}$ ,  $z_{jr}$  são as coordenadas fracionárias do átomo  $j$  para a  $r$ -ésima posição equivalente e  $h, k, l$  são os índices de Miller da reflexão.

Se um átomo está sobre uma posição especial cuja multiplicidade é  $m$ , o fator de ocupação fará a correção nos cálculos do fator de estrutura para incluir a contribuição apenas das  $m$  posições equivalentes para aquele sítio. Neste caso o fator de ocupação do átomo  $j$  é dado por  $n_j = m_j / M$  onde  $m$  é multiplicidade da posição especial e  $M$  é multiplicidade da posição geral para o grupo espacial em questão, sendo que  $1 \leq m \leq M$  e  $0 \leq n \leq 1$ . O fator de espalhamento atômico  $f_j$  depende do número atômico  $Z$  e pode ser expresso como:

$$f_j = f_{j0} e^{-2B_j(\sin\theta/\lambda)^2} \quad (16)$$

onde  $f_{j0}$  é o fator de espalhamento para o átomo em repouso e  $B_j$  é o deslocamento do átomo  $j$ . A exponencial negativa é referida em alguns textos como fator de temperatura (ver Eq. 11). O fator de espalhamento para o átomo em repouso  $f_{j0}$  é definido por:

$$f_{j0} = \sum_s a_{js} e^{(-b_{js}S^2) + C_j + d_f + id_f} \quad (17)$$

onde  $a_{js}$ ,  $b_{js}$ ,  $C_j$  representam os coeficientes para a correção do fator de espalhamento do átomo  $j$ , e  $d_f$  e  $id_f$  são as partes real e imaginária para a correção devida à dispersão ou espalhamento anômalo, e  $S$  é o vetor de onda, dado por  $S = \frac{\text{sen } \theta}{\lambda}$ . Os coeficientes para a dispersão anômala dependem da energia da radiação e particularmente causam uma grande diferença quando a radiação está na região da borda de absorção do átomo.

A Fig. 5 ilustra a variação do fator de espalhamento  $f_j$  com  $\frac{\text{sen } \theta}{\lambda}$ . Notamos que, para o átomo em repouso ( $B = 0$ ) há uma queda na capacidade de espalhamento do átomo conforme aumenta o ângulo  $2\theta$  (linha sólida). Quando o deslocamento atômico é considerado ( $B \neq 0$ ) a queda na capacidade de espalhamento fica ainda mais acentuada (linha tracejada).

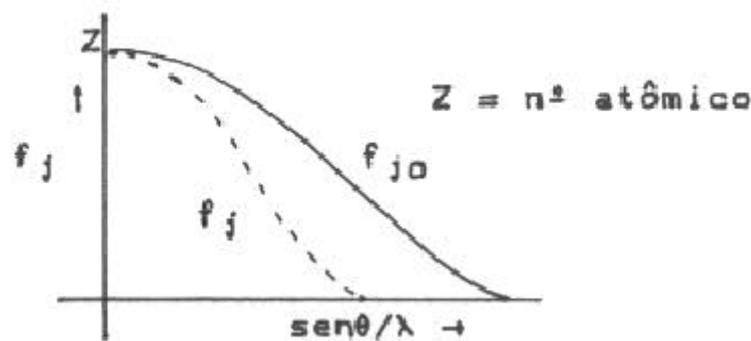


Figura 5 – Curva do fator de espalhamento em função de  $\frac{\text{sen } \theta}{\lambda}$  para o átomo  $j$  em repouso ( $f_{j0}$ ) ou considerando as vibrações térmicas ( $f_j$ ).

### II.1.2 – INFLUÊNCIA DO GRUPO DE SIMETRIA NO CÁLCULO DE $F_h$

O fator de estrutura também pode ser escrito da seguinte forma:

$$F_h = A_h + iB_h \quad (18)$$

onde

$$A_h = \sum_{j=1}^N n_j f_j \sum_r \cos[2\pi(hx_{jr} + ky_{jr} + lz_{jr})] \quad (19)$$

e

$$B_h = \sum_{j=1}^N n_j f_j \sum_r \text{sen}[2\pi(hx_{jr} + ky_{jr} + lz_{jr})] \quad (20)$$

Para descrever o conteúdo da célula unitária completa, é necessário fornecer, além do conjunto de átomos que formam a unidade assimétrica, o grupo espacial que contém o conjunto de operações de simetria que geram as posições remanescentes na célula. Qualquer operação de simetria é uma combinação de matriz rotação  $R(3 \times 3)$  e um vetor de translação  $t$ . assim:

$$X_{jr} = RX_j + t \quad (21)$$

onde  $X_j = (x_j, y_j, z_j)$  e  $t = (t_1, t_2, t_3)$  sendo  $t_1, t_2$  e  $t_3$  números fracionários de acordo com os elementos de simetria com translação na célula unitária.

O argumento do cosseno na Eq. 19 pode ser escrito como:

$$2\pi h \cdot X_{jr} = 2\pi h \cdot (RX_j + t) = 2\pi(h_s \cdot X_j + t_s) \quad (22)$$

onde  $h_s = h \cdot R = (h_s, k_s, l_s)$  são chamados de índices equivalentes; e  $t_s = h \cdot t$  é uma quantidade escalar.

Os índices equivalentes podem ser usados exatamente da mesma maneira no argumento da exponencial anisotrópica, ficando:

$$A_h = \sum_j n_j f_{j0} \sum_s \exp[-2\pi(U_{11j} h_s^2 a^2 + \dots)] \cos[2\pi(h_s \cdot X_j + t_s)] \quad (23)$$

e

$$B_h = \sum_j n_j f_{j0} \sum_s \exp[-2\pi(U_{11j} h_s^2 a^2 + \dots)] \text{sen}[2\pi(h_s \cdot X_j + t_s)] \quad (24)$$

### II.1.3 – FATOR DE MULTIPLICIDADE ( $J_h$ )

Da lei de Bragg (Eq. 1) é evidente que, para radiação monocromática, os conjuntos de planos (hkl) com a mesma distância interplanar  $d$  difratarão no mesmo ângulo de Bragg. Sendo assim, em um difratograma de pó, feixes refletidos por diversas famílias de planos cristalinos podem se superpor em um único pico de difração. Tal pico terá um aumento de intensidade, que será levado em consideração introduzindo-se na equação da intensidade (Eq. 13) o fator  $J_h$ , denominado fator de multiplicidade da reflexão, que depende somente da simetria do cristal.

### II.1.4 – FATOR DE POLARIZAÇÃO DE LORENTZ ( $LP_h$ )

A radiação característica de um tubo de raios X torna-se polarizada ao ser difratada, sendo que a quantidade de polarização depende do ângulo de Bragg através da expressão:

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (25)$$

O fator de Lorentz é devido à divergência do feixe de raios X incidente e a monocromatização parcial. Estas características podem favorecer a reflexão de um determinado plano em virtude de sua orientação ou do tempo em que ele permanece em posição de reflexão. O fator de Lorentz para o difratômetro de pó é dado por (Klug e Alexander, 1974):

$$L = \frac{\cos \theta}{\sin^2 2\theta} = \frac{1}{4 \sin^2 \theta \cos \theta} \quad (26)$$

Combinando os dois efeitos temos o fator polarização de Lorentz:

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (27)$$

onde um fator constante de 1/8 foi omitido.

## II.1.5 – INTENSIDADE DA RADIAÇÃO DE FUNDO

A radiação de fundo é consequência de vários fatores, tais como ruído do detector, espalhamento difuso na amostra, presença de fases amorfas na amostra, espalhamento incoerente, fluorescência de raios X por componentes da amostra, espalhamento dos raios X no ar, fendas do difratômetro e espalhamento no porta-amostra (Salvador, 2005). Um dos métodos para se estimar a radiação de fundo é selecionar vários pontos ao longo do difratograma que estejam fora dos picos de Bragg e modelar a radiação de fundo por interpolação linear entre estes pontos. Este método é adequado quando o espectro é relativamente simples. Para difratogramas mais complexos, os coeficientes da radiação de fundo devem ser incluídos como variáveis no refinamento. A forma pela qual a radiação de fundo é incluída no refinamento depende do intervalo angular da região investigada.

A intensidade da radiação de fundo no  $i$ -ésimo ponto, denominada  $y_{bi}$ , pode ser obtida através da interpolação entre pares ordenados  $(2\theta_i, y_{oi})$  do difratograma por um polinômio de ordem  $N$  que também pode ser ajustado durante o refinamento. Essa função é dada por:

$$y_{bi} = \sum_{j=0}^N B_j \left[ \left( \frac{2\theta_i}{B_K} \right) - 1 \right]^j \quad (28)$$

onde  $B_j$  são os coeficientes do polinômio (parâmetros ajustáveis) e  $B_K$  é a origem do polinômio, ou seja, para  $2\theta_i = B_K$  o valor de  $y_{bi}$  é igual a  $B_0$ . Esse é um bom valor para o início do refinamento da radiação de fundo, com todos os outros parâmetros  $B_j$  nulos.

O grau de curvatura da radiação de fundo calculada pode ser aumentado com o aumento da ordem do polinômio. Quando a forma do pico é bem definida, a radiação de fundo pode ser ajustada mesmo nos padrões mais complexos. Entretanto, se o padrão difratométrico não tiver picos com forma bem definida os parâmetros da radiação de fundo tenderão a se correlacionar com outros parâmetros, particularmente os fatores de temperatura. A correlação leva a uma subestimação dos valores de desvio padrão para os fatores de temperatura.

### II.1.6 – FATOR DE ESCALA (S)

O fator de escala S é dado pela equação:

$$S = C \frac{\rho' N_c^2 v}{\rho} \quad (29)$$

onde C é uma constante que depende apenas das condições experimentais, e permanece constante durante todo o experimento,  $\rho'$  e  $\rho$  são respectivamente as densidades real e teórica da amostra,  $v$  é o volume irradiado da amostra e  $N_c$  é o número de células unitárias por unidade de volume, sendo então  $N_c = v/V$ , onde V é o volume da célula unitária.

Para refinamentos com mais de uma fase presentes na amostra, o fator de escala de cada uma é dado pela equação:

$$S_\phi = C \frac{\rho'_\phi N_{c\phi}^2 v}{\rho_\phi} \quad (30)$$

onde  $\rho'_\phi$ ,  $\rho_\phi$  e  $N_{c\phi}$  são os termos definidos acima, para cada fase cristalina  $\phi$ .

### II.1.7 – FUNÇÃO DE ORIENTAÇÃO PREFERENCIAL ( $P_h$ )

É a função que corrige os efeitos de orientação preferencial na amostra. Uma das funções incorporadas às versões atuais do programa de Rietveld é dada pela Eq. 8 (Dollase,1986) :

$$P_h = (G_1^2 \cos^2 \alpha_h + (1/G_1) \sin^2 \alpha_h)^{-3/2} \quad (8)$$

onde  $G_1$  é um parâmetro refinável e  $\alpha_h$  é o ângulo entre o vetor de espalhamento da reflexão hkl e a direção de orientação preferencial.

### II.1.8 – FUNÇÃO DE ASSIMETRIA ( $a_h$ )

Essa função leva em consideração a assimetria do perfil do pico, devido a efeitos instrumentais e características físicas da amostra. Conforme discutido na seção I.3.3, esta função é dada pela Eq. 4.

## II.2 – METODOLOGIA DE REFINAMENTO

Post e Bish (1989) apresentam uma sugestão para etapas de um refinamento de estrutura cristalina para uma amostra qualquer. Inicialmente, considera-se importante a utilização de um difratograma de boa qualidade para iniciar as etapas de refinamento e, em se tratando de um composto polifásico, modelos de estruturas atômicas deverão ser inseridos para cada fase identificada.

Sugere-se que os primeiros ciclos de mínimos quadrados sejam realizados ajustando apenas o fator de escala  $S$  e os coeficientes da radiação de fundo (*background*), e posteriormente, vários ciclos com inclusão de outros parâmetros devem ser executados. Durante o refinamento, é essencial que se monitore as diferenças entre os difratogramas calculados e observados, buscando detectar problemas de ajustes de *background* e também irregularidades do perfil de pico.

As diferenças de espectros também são importantes para a verificação de fases que porventura não tenham sido incluídas no refinamento. Young (1995) e Post e Bish (1989) consideram o controle gráfico de refinamento importante para verificação da qualidade do ajuste. Os indicadores numéricos residuais de mínimos quadrados ( $\chi^2$ ) confirmam a qualidade do refinamento, mas nem sempre permitem identificar os problemas, como discutido posteriormente.

Caso os indicadores de refinamento entrem em convergência, o deslocamento ou zero do goniômetro pode ser refinado, dando-se início a refinamento de perfis de picos e assimetria. Para controle desta etapa, é útil ter à mão o difratograma de uma amostra padrão medido sob as mesmas condições experimentais. Em seguida são refinados os parâmetros de rede para cada fase cristalina.

Um guia de refinamento pelo método de Rietveld foi elaborado por McCusker *et al.* (1999), no qual são apresentadas as contribuições de cada um dos parâmetros de refinamento. O trabalho apresenta graficamente características das diferenças

entre o difratograma calculado e o observado, permitindo através de análise visual identificar o tipo de parâmetro mais importante para cada etapa de refinamento. A Fig. 6 apresenta alguns exemplos de características dos espectros refinados em função de fatores físicos, instrumentais ou de preparação de amostra, nos quais se observa a diferença entre os padrões calculados e observados.

A avaliação visual do gráfico resultante do ajuste, onde erros grosseiros são visíveis (fator escala, linha de base, fortes contaminações ou presença de fases cristalinas não consideradas no cálculo, zero do goniômetro, orientação preferencial) é de grande importância no refinamento. Para que o refinamento seja considerado perfeito, a linha que representa o difratograma calculado deve sobrepor-se à linha que representa o difratograma observado, e a linha de diferença deve equivaler a uma reta horizontal. Através da ampliação de partes dos diagramas e do diagrama de diferença, pode-se obter informações mais detalhadas, como mostra a Fig. 6.

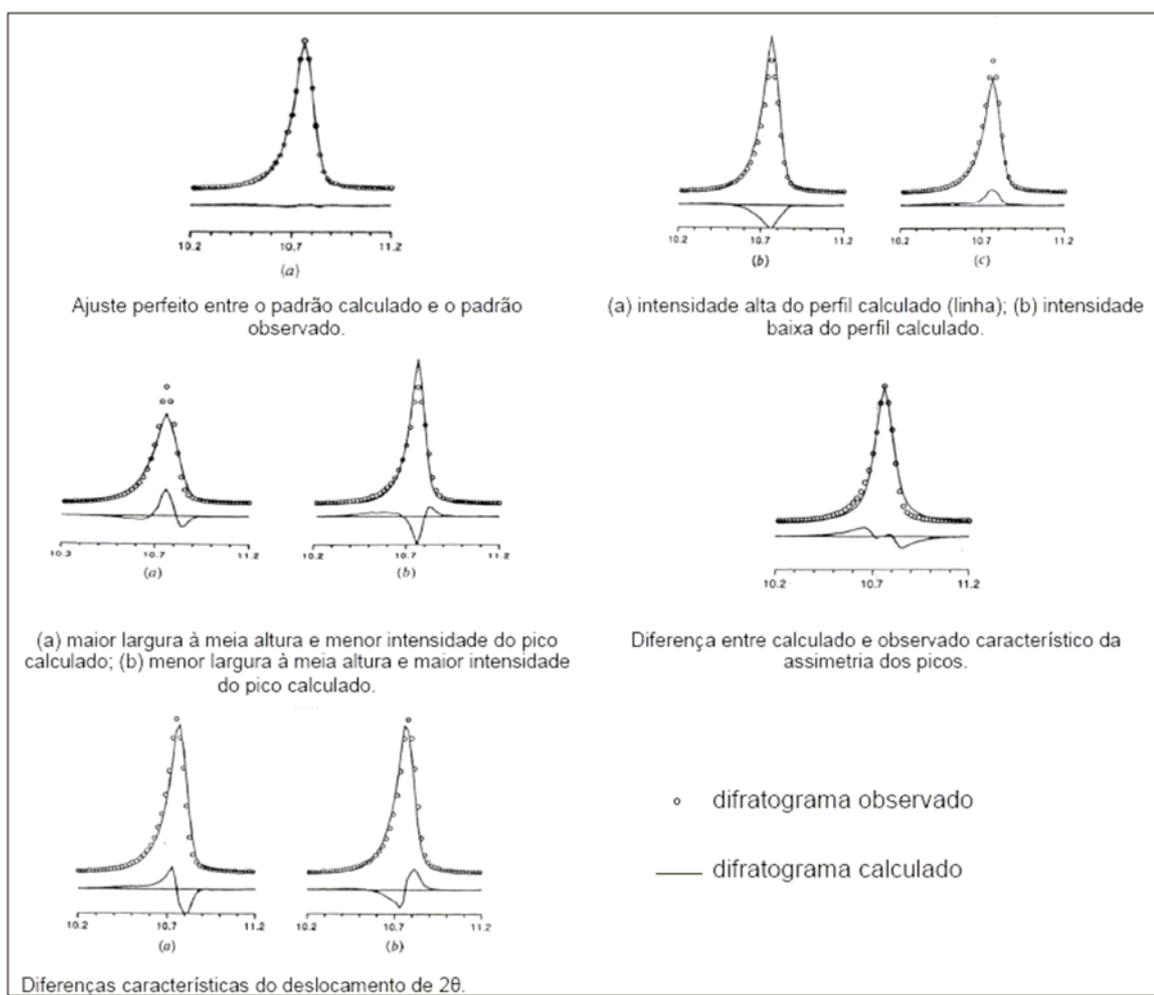


Figura 6 - Exemplos de características dos espectros refinados em função de fatores físicos, instrumentais ou de preparação de amostra, segundo McCusker et al (1999).

A maneira encontrada por Rietveld para quantificar a comparação do espectro real de uma amostra com espectros teóricos simulados a partir de misturas hipotéticas das fases é a comparação ponto a ponto entre  $y_{ci}$  e  $y_{oi}$ , onde as diferenças encontradas em cada ponto  $i$  são reduzidas pelo método dos mínimos quadrados (Rietveld, 1969).

Para poder aplicar este método é necessário conhecer todas as fases componentes da mistura com um bom grau de confiabilidade e possuir dados experimentais de boa qualidade. O ajuste de curvas pelo método de mínimos quadrados é utilizado para o refinamento de parâmetros de célula unitária bem como dos outros parâmetros variáveis.

A quantidade minimizada no refinamento é a função residual  $S_y$  dada por:

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad (31)$$

em que  $y_{oi}$  é a intensidade observada para o  $i$ -ésimo ponto,  $y_{ci}$  é a intensidade calculada no  $i$ -ésimo ponto,  $w_i = 1/y_{oi}$  é o peso do  $i$ -ésimo ponto no cálculo da média ponderada sobre todos os pontos do difratograma.

Pode-se observar que o peso  $w_i$  reflete somente o erro de estatístico aleatório de contagem na intensidade observada  $y_{oi}$ , e não considera o erro na intensidade calculada  $y_{ci}$ . Se o modelo estrutural não for adequado ou a forma do pico não estiver bem definida, a intensidade calculada estará errada.

Apesar de estabelecido desde o final da década de 60, o método de Rietveld passou a ser uma opção viável somente após a evolução das facilidades computacionais, visto que um difratograma experimental pode conter milhares de pontos ( $2\theta_i, y_{oi}$ ).

## II.2.1 – CRITÉRIOS DE AJUSTE

Um bom ajuste para um melhor resultado no refinamento de estruturas depende de quão adequado é o modelo, ou seja, se o modelo contém os parâmetros necessários para descrever a estrutura cristalina, bem como do alcance de um mínimo global (e não local).

Um refinamento chegará ao seu final quando os parâmetros não variarem mais e a função residual  $S_y$  atingir o valor mínimo. Entretanto, a convergência deve ser acompanhada através de alguns índices que são calculados ao final de cada ciclo de refinamento, e que fornecem um subsídio ao usuário para tomar decisões sobre dar prosseguimento, parar ou finalizar o refinamento.

O progresso do ajuste ou refinamento do difratograma é avaliado pelo índice  $R$  ponderado, dado por:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum w_i (y_{oi})^2}} \quad (32)$$

Do ponto de vista matemático,  $R_{wp}$  é o índice que melhor reflete o progresso do refinamento, por ter no numerador o resíduo que é minimizado. A convergência do refinamento é verificada pela análise deste índice. Um refinamento bem sucedido se dá quando  $R_{wp}$  diminui ao final de cada ciclo de ajuste.

O índice de qualidade final do refinamento é chamado *goodness of fit*  $S$ , dado por:

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{n - p}} \quad (33)$$

onde,  $R_{exp}$  é o valor estatisticamente esperado para  $R_{wp}$ ,  $n$  é o número de pontos do difratograma sendo utilizado no refinamento e  $p$  é o número de parâmetros ajustáveis. O valor estatisticamente esperado é dado por:

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{n - p}{\sum w_i (y_{oi})^2}} \quad (34)$$

Em geral, o índice  $S$  deve ser igual a 1 ao término do refinamento, significando que nada mais pode ser melhorado, pois o  $R_{wp}$  já atingiu o limite que se pode esperar para os dados do difratograma. Valores de  $S < 1$  indicam que o ajuste da radiação de fundo foi inadequado, seja pelo tempo insuficiente de contagem ou utilização de maior número de parâmetros do que o necessário. Já valores de

$S > 1,5$  indicam inadequação do modelo ou a existência de mínimo local. Na prática, observa-se que valores inferiores a 5 refletem um refinamento otimizado.

A qualidade do refinamento é verificada através de diversos indicadores estatísticos numéricos, que são utilizados durante o processo iterativo (cálculos) e após o término deste, para verificar se o refinamento está se desenvolvendo de modo satisfatório. A Tabela 2 resume os indicadores estatísticos mais freqüentemente utilizados nos refinamentos através do método de Rietveld (Post e Bish, 1989; Young, 1995).

Tabela 2 – Indicadores estatísticos mais freqüentemente utilizados nos refinamentos através do método de Rietveld (Post e Bish, 1989; Young, 1995).

Indicador	Equação
Resíduo	$S_y = \sum_{i=1}^n w_i (y_{oi} - y_{ci})^2$
R-esperado	$R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{n-p}{\sum w_i (y_{oi})^2}}$
R-perfil	$R_p = \frac{\sum  y_{oi} - y_{ci} }{\sum y_{oi}}$
R-perfil ponderado	$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum w_i (y_{oi})^2}}$
<i>Goodness of fit</i> (GOF)	$S = \frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{n-p}}$
R-Bragg <sup>(1)</sup>	$R_B = \frac{\sum  I_{oi} - I_{ci} }{\sum I_{oi}}$
R-fator estrutura <sup>(1)</sup>	$R_F = \frac{\sum  \sqrt{I_{oi}} - \sqrt{I_{ci}} }{\sum \sqrt{I_{oi}}}$

<sup>(1)</sup> Nas expressões para  $R_B$  e  $R_F$  as intensidades  $y_{oi}$  são designadas por  $I_{oi}$  pois são calculadas segundo Rietveld (1969).

## II.2.2 – MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS

A aproximação entre os difratogramas calculado e observado é feita pelo método de mínimos quadrados. A quantidade minimizada é a função residual  $S_y$  dada pela Eq. 31 (Young, 1995; Hill e Howard, 1987). A minimização por mínimos quadrados envolve um conjunto de equações que contém as derivadas das intensidades calculadas,  $y_{ci}$ , em relação aos parâmetros ajustáveis. As equações são resolvidas por inversão de matriz com elementos  $M_{jk}$  (Young, 1995; Wiles e Young, 1982).

Os procedimentos de aproximação por mínimos quadrados levam à criação e inversão de uma matriz quadrada  $m \times m$ , onde  $m$  é o número de parâmetros refinados. Os elementos da matriz normal são dados por:

$$M_{jk} = -\sum_i 2w_i \left[ (y_{oi} - y_{ci}) \frac{\partial^2 y_{ci}}{\partial x_j \partial x_k} - \left( \frac{\partial y_{ci}}{\partial x_j} \right) \left( \frac{\partial y_{ci}}{\partial x_k} \right) \right] \quad (35)$$

onde  $x_k$  e  $x_j$  são os parâmetros ajustáveis.

Como a função residual não é uma função linear com relação aos parâmetros ajustáveis, a solução deve ser encontrada através de um procedimento iterativo que considere modificações infinitesimais nos parâmetros ajustáveis,  $\Delta x_n$ :

$$\Delta x_n = \sum M_{jj}^{-1} \frac{\partial S_y}{\partial x_n} \quad (36)$$

onde  $M_{jj}^{-1}$  é o elemento diagonal da inversa da matriz normal.

As modificações são aplicadas aos parâmetros iniciais, aproximando o modelo a cada ciclo do refinamento. O modelo inicial deve ser o mais próximo possível da realidade devido à relação não linear entre os parâmetros ajustáveis e as intensidades. O desvio padrão para o  $j$ -ésimo parâmetro ajustado é dado por (Young, 1995; Sakata e Cooper, 1979):

$$\sigma_j = \left[ M_{jj}^{-1} \frac{\sum w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{n - p + C} \right]^{1/2} \quad (37)$$

onde  $n$  é o número de observações,  $p$  de parâmetros e  $C$  é o número de vínculos.

### II.2.3 – ANÁLISE QUANTITATIVA DE FASES

Com os resultados da análise de Rietveld para uma amostra contendo várias fases, é possível obter a proporção relativa das fases presentes (Hill e Madsen, 1987). A análise quantitativa de fases baseia-se em dois fatos simples:

(1) Cada fase cristalina produz um difratograma característico, sendo que a intensidade total dos picos de seu difratograma é proporcional à massa da fase presente na mistura.

(2) O fator de escala é proporcional à intensidade do difratograma de cada fase, significando que as quantidades relativas de massa das fases que constituem a amostra podem ser obtidas a partir dos fatores de escala  $S_\phi$  obtidos pelo refinamento estrutural de Rietveld.

A fração em massa de cada fase (*weight fraction*  $W$ ) pode ser determinada através da equação relatada por Hill e Madsen (1987):

$$W_p = \frac{S_p (ZMV)_p}{\sum_{\phi=1}^N S_\phi (ZMV)_\phi} \quad (38)$$

onde o índice  $p$  representa uma fase particular, os índices  $\phi$  variam entre as  $N$  fases presentes, e  $S$ ,  $Z$ ,  $M$  e  $V$ , são, respectivamente, o fator de escala, o número atômico, a massa molar (em unidades de massa atômica) e o volume da célula unitária. Sendo assim, o método de Rietveld permite a análise quantitativa de fases sem a necessidade de padrões ou procedimentos de calibração laboriosos.

A aplicação da análise quantitativa de fases pelo método de Rietveld apresenta algumas vantagens sobre os métodos tradicionais, visto que: todas as reflexões do perfil são explicitamente incluídas, independentemente de possíveis superposições; a radiação de fundo é mais bem definida, uma vez que uma função contínua é ajustada para todo o perfil; os efeitos de orientação preferencial e de perfil de pico podem ser refinados para toda as fases presentes na amostra.

Como foi mencionado na seção 1.3.4, a análise quantitativa de fases pode ser prejudicada devido a efeitos de microabsorção e granulometria da amostra, pois a microabsorção modifica as intensidades observadas quando as fases de uma

mistura estão presentes em diferentes proporções e com diferentes coeficientes de absorção de massa, sendo que este efeito é reduzido quando o tamanho das partículas diminui até um valor crítico, determinado pelo componente com maior coeficiente de absorção. A correção para este efeito pode alterar os resultados da análise quantitativa para materiais com grandes diferenças de número atômico (Taylor, 1991). Brindley (1945) desenvolveu uma teoria para as correções de absorção e tamanho de partículas, onde a Eq. 38 é modificada para:

$$W_p = \frac{S_p M_p V_p / \tau_p}{\sum_{\phi=1}^N S_\phi M_\phi V_\phi / \tau_\phi} \quad (39)$$

onde  $\tau_\phi$  é o fator de absorção para a fase  $\phi$ , dado por:

$$\tau_\phi = \frac{\int e^{-(\mu_\phi - \bar{\mu})x} dV_\phi}{V_\phi} \quad (40)$$

onde  $V_\phi$  é o volume das partículas da fase  $\phi$ ,  $\mu_\phi$  é o coeficiente de absorção linear da fase  $\phi$  e  $\bar{\mu}$  é o coeficiente de absorção linear médio da mistura ou matriz. A publicação de Brindley inclui uma tabela que contém os valores de  $\tau_\phi$  em função de  $(\mu_\phi - \bar{\mu})R$ , onde  $R$  é o raio da partícula.

## II.2.4 – PROGRAMAS COMPUTACIONAIS

Nas últimas décadas, a versão original do programa computacional desenvolvido por Rietveld (1967, 1969) passou por significativos processos de modificação. O programa DBWS (*Discus Breeders Web Site*; Wiles e Young, 1981) provavelmente foi o mais amplamente distribuído até 1995. Segundo Post e Bish (1989) e Young (1995), o programa GSAS (*General Structure Analysis System*) desenvolvido por Larson e Von Dreele (1988) no *Los Alamos National Laboratory*, apresenta grande flexibilidade, tanto para dados de monocristal, difração de pó, como para difração de nêutrons, sendo amplamente difundido na comunidade científica internacional e com constante atualização.

Com o avanço tecnológico, novas exigências foram sendo incorporadas para as pesquisas de análises quantitativas de fases cristalinas, como por exemplo, uma precisão maior da porcentagem em massa e volume das fases cristalinas de materiais que apresentam sobreposições nos espectros de difração de raios X. Além disso, a introdução da interface gráfica GSAS-EXPGUI (Larson e Von Dreele, 2000) estendeu a capacidade do software GSAS, facilitando muito a avaliação visual do progresso do ajuste durante um refinamento de Rietveld. Young (1995) lista os programas disponíveis mais utilizados em universidades para o refinamento de estruturas cristalinas pelo método de Rietveld, conforme a Tabela 3.

Tabela 3- Programas mais utilizados em universidades para o refinamento de estruturas cristalinas pelo método de Rietveld e suas respectivas referências bibliográficas segundo Young, 1995.

<b><i>Programas computacionais</i></b>	<b><i>Referências</i></b>
Rietveld	Rietveld (1969)
Rietveld	Hewat (1973)
PFLS	Toraya e Marumo (1980)
DBWS	Wiles e Young (1981)
X-ray Rietveld System	Baerlocher (1982)
LHPM1	Hill e Howard (1986)
GSAS	Larson e Von Dreele (1988)

## II.2.5 –ARQUIVO DE ENTRADA DE DADOS

A execução do programa GSAS-EXPGUI é iniciada a partir da criação de um arquivo de entrada informando diversos dados que contribuem para as intensidades de difração de raios X, tais como: tipo de difratômetro, comprimento de onda utilizado no experimento, tipo de colimador utilizado no feixe incidente, tipo de detector, intervalo angular que contém as intensidades observadas, distância angular entre os passos e o tempo de contagem por passo. Estes fatores experimentais, aliados a cuidados na preparação da amostra (que deve ter partículas pequenas, aleatoriamente orientadas, e superfície lisa e homogênea) contribuem significativamente para a obtenção de melhores resultados no refinamento. Um difratograma obtido com passos de  $0,02^\circ$  e tempo de contagem de 5 segundos por passo geralmente resulta em um número adequado de contagens e de pontos experimentais. O ideal é que a intensidade alcance pelo menos 2.000 contagens no intervalo angular de interesse. A diminuição da largura dos passos e o aumento do tempo de contagem aumentam a precisão dos dados (Hall, 1977).

As variáveis contidas no arquivo de entrada são os dados necessários para a construção do difratograma calculado, ou seja, dados referentes às estruturas cristalinas (parâmetros estruturais) e às condições instrumentais que determinam o perfil das linhas (parâmetros de perfil).

Os principais dados de entrada são:

- limites  $2\theta$
- comprimento de onda da radiação utilizada
- especificação da radiação de fundo
- número de fases
- símbolo e valência de cada átomo (utilizados para entrada das tabelas de fatores de espalhamento)
- símbolo do grupo espacial
- escolha da função de perfil
- vetor de orientação preferencial (Ruhle, 1988)
- número de ciclos
- fatores de relaxação para cada ciclo (fator de temperatura)

Os parâmetros que podem ser ajustados no refinamento são:

- fator de escala
- deslocamento da amostra
- transparência da amostra
- rugosidade de superfície
- radiação de fundo
- correção para  $2\theta_0$
- parâmetros de rede
- parâmetros da largura à meia altura
- orientação preferencial
- posições atômicas
- número de ocupação atômica
- vibrações térmicas
- assimetria

Os valores iniciais da radiação de fundo, largura de picos e parâmetros de rede devem ser próximos do resultado esperado.

Durante os primeiros ciclos, somente os fatores de escala e os coeficientes da radiação de fundo são ajustados, depois gradualmente em ciclos sucessivos, os parâmetros de rede, de largura a meia altura e outros parâmetros são incluídos. O gráfico do padrão calculado *versus* padrão observado deve ser analisado durante as diversas etapas do refinamento, para que sejam detectados problemas como o ajuste inadequado da radiação de fundo e irregularidades na forma dos picos.

Nos ciclos do refinamento seguintes, pode ser ajustado o deslocamento da amostra ou termo da correção do ponto zero. Devem ser observados atentamente os resultados desta etapa, pois existe grande correlação entre estas variáveis.

Os valores de U, V e W, parâmetros da largura a meia altura, podem ser incluídos nas primeiras etapas do refinamento. O valor W é o primeiro a ser refinado, pois não tem dependência angular no cálculo da largura à meia altura. Este valor pode ser estimado diretamente a partir do padrão de difração observado. Os valores de U e V podem ser refinados em etapas posteriores, pois apresentam correlação com o valor de W. Neste ponto do refinamento, a forma do pico e a radiação de

fundo devem estar adequadamente modelados. Depois, o segundo e o terceiro parâmetros de alargamento (U e V) podem ser incluídos, seguidos pelos parâmetros da forma do pico e assimetria.

Os parâmetros precisam ser ajustados cuidadosamente, para que o ajuste não resulte em um falso mínimo, que resulta do aumento da correlação entre os parâmetros, podendo causar desvios nos resultados dos parâmetros refinados. Portanto, os resultados devem ser avaliados ao final de cada ciclo. Pode ser necessário fixar determinados parâmetros para introduzir em etapas posteriores, ou seja, mudar a ordem em que os parâmetros estão sendo refinados pode reduzir os problemas de correlação.

A convergência e a qualidade do refinamento para resultados considerados adequados pode ser avaliada pelo resíduo ponderado  $R_{wp}$  ou pelo valor do desvio padrão quadrático médio,  $\chi^2$ . Os valores finais dos parâmetros ajustáveis e dos resíduos estão contidos no chamado arquivo de saída.

A avaliação final do refinamento pode ser realizada através da verificação dos parâmetros estruturais e de perfil obtido experimentalmente, em seguida comparar com os calculados, e também pela observação do gráfico com a diferença entre o difratograma calculado e o difratograma observado.

## **TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS**

Nos últimos anos temos encontrado muitos trabalhos científicos aplicando técnicas experimentais que usam processos térmicos com excitação óptica. Estas técnicas, também chamadas de técnicas fototérmicas, muitas vezes utilizam o laser como fonte de calor. As técnicas fototérmicas têm sido muito utilizadas para a investigação das propriedades térmicas e ópticas de materiais.

Os efeitos fototérmicos são gerados pela deposição de calor em uma amostra através da absorção de um feixe concentrado de luz, seguido por um processo de desexcitação ou decaimento. O decaimento pode ser radiativo (fotoelétrico, fotoquímico, luminescência, etc.) ou térmico, resultando num aquecimento indireto da amostra.

Se a excitação é modulada, o correspondente perfil de temperatura desenvolvido na amostra produz uma variedade de diferentes efeitos tais como a geração direta ou indireta de ondas acústicas, a geração de gradientes do índice de refração, deformações de superfície e, mais diretamente, o aumento da temperatura da amostra. Cada um desses efeitos constitui a base de uma determinada técnica experimental, tais como a espectroscopia fotoacústica e a calorimetria óptica,.

Tomando por base a técnica fotoacústica, faremos neste capítulo uma explanação de alguns dos modelos fotoacústicos explorados e de que forma eles podem ser aplicados num sistema em particular como, por exemplo, no estudo de materiais cerâmicos.

### III.1 – PROPRIEDADES TÉRMICAS DE MATERIAIS CERÂMICOS

O processo de transferência de calor através de materiais cerâmicos tem sido muito utilizado para a determinação dos parâmetros térmicos do material a ser analisado. A geração de calor ocorre através da absorção da radiação luminosa. As técnicas fototérmicas possibilitam analisar os processos de transferência de calor, resultando na identificação precisa de várias propriedades particulares do material, tais como a difusividade térmica, a capacidade térmica específica, a condutividade e a efusividade térmicas.

Tabela 4 - Propriedades térmicas obtidas por técnicas fototérmicas (Lima, 1999).

PROPRIEDADES	UNIDADES
$\alpha$ – difusividade térmica	$(\text{m}^2.\text{s}^{-1})$
k – condutividade térmica	$(\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1})$
e – efusividade térmica	$(\text{W}.\text{s}^{1/2}.\text{m}^2.\text{K}^{-1})$
$\rho c$ – capacidade térmica específica	$(\text{J}.\text{m}^{-3}.\text{K}^{-1})$

A condutividade térmica (k), está associada ao fenômeno em que o calor é transportado de regiões de mais alta temperatura para regiões de mais baixa temperatura pelas interações e colisões tanto em níveis atômicos quanto moleculares do material. A condutividade térmica (k) é a propriedade térmica mais conhecida, porém pouco é encontrado na literatura referente a efusividade térmica, a capacidade térmica específica e a difusividade térmica.

A difusividade térmica ( $\alpha$ ) é uma propriedade termofísica que determina a velocidade e atenuação de uma onda térmica que se propaga através de um material e desta forma caracteriza o processo de difusão do calor. Sua importância deve-se ao fato de seu valor ser único para cada material.

A capacidade térmica específica ( $\rho c$ ) é a propriedade que indica o quanto um material consegue absorver calor de sua vizinhança sem sofrer uma alta variação de temperatura, portanto, está associada ao armazenamento de calor, sendo  $\rho$  a densidade e c o calor específico do material, ambos à pressão constante.

A efusividade térmica (e), segundo Toledo (2003), é um dos parâmetros termofísicos mais importantes em processos de aquecimento e resfriamento, pois

expressa a impedância térmica do material observado. Também pode ser entendida como a propriedade térmica que quantifica a capacidade que um material tem de trocar energia térmica com a sua vizinhança.

Quando se estudam as propriedades térmicas de um determinado material, deseja-se obter, principalmente, os valores da condutividade térmica e da efusividade térmica. As técnicas fototérmicas permitem determinar diretamente os valores da capacidade térmica específica e da difusividade térmica, sendo que a medida destas grandezas envolve configurações experimentais específicas e distintas, conforme descrito na seção IV.5. Estes parâmetros estão diretamente relacionados com a condutividade térmica e a efusividade térmica, que podem ser obtidas pelas equações:

$$k = \alpha(\rho c) \quad (41)$$

$$e = \sqrt{\alpha}(\rho c) \quad (42)$$

### III.2 – EFEITO FOTOACÚSTICO

O efeito fotoacústico, considerado o fenômeno fototérmico mais antigo, foi descoberto por Alexandre G. Bell em suas pesquisas enquanto trabalhava em seu fonofone (Bell, 1880).

Considerando-se uma câmara fechada com gás em seu interior, pode-se dizer que o efeito fotoacústico consiste, basicamente, na expansão e contração do gás em contato com a amostra quando a radiação modulada é absorvida em sua superfície. Esse efeito baseia-se no fato de que o calor gerado na amostra é transferido para o gás. Apenas uma fina camada de gás responde termicamente às variações de temperatura na superfície da amostra. As expansões e contrações do gás geram variações de pressão na célula fotoacústica, que são detectadas por um microfone.

A quantidade de calor gerado no material é proporcional à variação de pressão na célula, uma vez que a energia absorvida periodicamente pela amostra transforma-se (totalmente ou parcialmente) em pulsos de calor.

Os mecanismos através dos quais os pulsos de calor produzidos na amostra geram ondas acústicas no gás são basicamente três: difusão de calor da amostra para o gás, expansão térmica da amostra e flexão termoelástica da mesma.

A expansão térmica pode ser entendida como o aquecimento periódico da amostra, o qual faz com que a temperatura da mesma oscile. Como consequência, a amostra expande-se e contrai-se periodicamente de forma que a sua superfície em contato com o gás passa a funcionar como um pistão vibratório, gerando ondas acústicas.

A flexão termoelástica surge devido à existência de um gradiente de temperatura ao longo da espessura da amostra, pois a absorção de calor decresce à medida que a luz penetra no material. Este gradiente de temperatura faz com que a expansão térmica seja diferente para diferentes planos ao longo da amostra (perpendiculares ao gradiente); se suas bordas estiverem presas ocorrerá uma flexão da mesma na direção do gradiente de temperatura. Este processo é também periódico, semelhante à vibração da membrana de um tambor, gerando ondas acústicas no gás.

A difusão térmica é o mecanismo que ocorre quando uma onda térmica gerada pelo aquecimento periódico da amostra atinge a interface amostra-gás, transferindo o calor gerado na amostra para uma fina camada do gás nas proximidades da sua superfície; a camada de gás passa a atuar como um pistão vibratório, produzindo flutuações de pressão no gás.

As contribuições dos mecanismos de expansão térmica e termoelástica para a geração do sinal fotoacústico são desprezíveis em relação à contribuição da difusão térmica, para a maioria dos sólidos e na maioria das condições experimentais. Isto se deve ao fato de que os sólidos em geral têm coeficientes de dilatação térmica muito pequenos (Marquezini, 1990).

Com base no mecanismo de geração do sinal fotoacústico por difusão térmica, Rosencwaig e Gersho desenvolveram um modelo unidimensional que permite, dependendo das condições experimentais, classificar a amostra termicamente e opticamente, reduzindo bastante a complexidade de resolução da equação geral para a difusão de calor, necessária para as medidas fototérmicas-fotoacústicas.

### III.3 – MODELO DE GERAÇÃO DO SINAL FOTOACÚSTICO – RG

Rosencwaig e Gersho, com base na equação geral para a difusão térmica, realizaram uma análise da condução de calor da amostra para o gás e desenvolveram um modelo teórico unidimensional, denominado modelo RG, para explicar o efeito fotoacústico em sólidos (Almond e Patel, 1996; Rosencwaig e Gersho, 1976; Vargas e Miranda, 1988).

O modelo RG foi desenvolvido para a célula fotoacústica convencional esquematizada na Fig. 7, onde a luz modulada incide em uma câmara de gás de espessura  $l_g$  fechada por uma janela de quartzo (transparente à radiação incidente). Um microfone, acoplado a esta câmara, detecta variações de pressão no gás. Após atravessar o gás, a luz modulada incide na superfície da amostra de espessura  $l_s$  em contato com um suporte de espessura  $l_b$ .

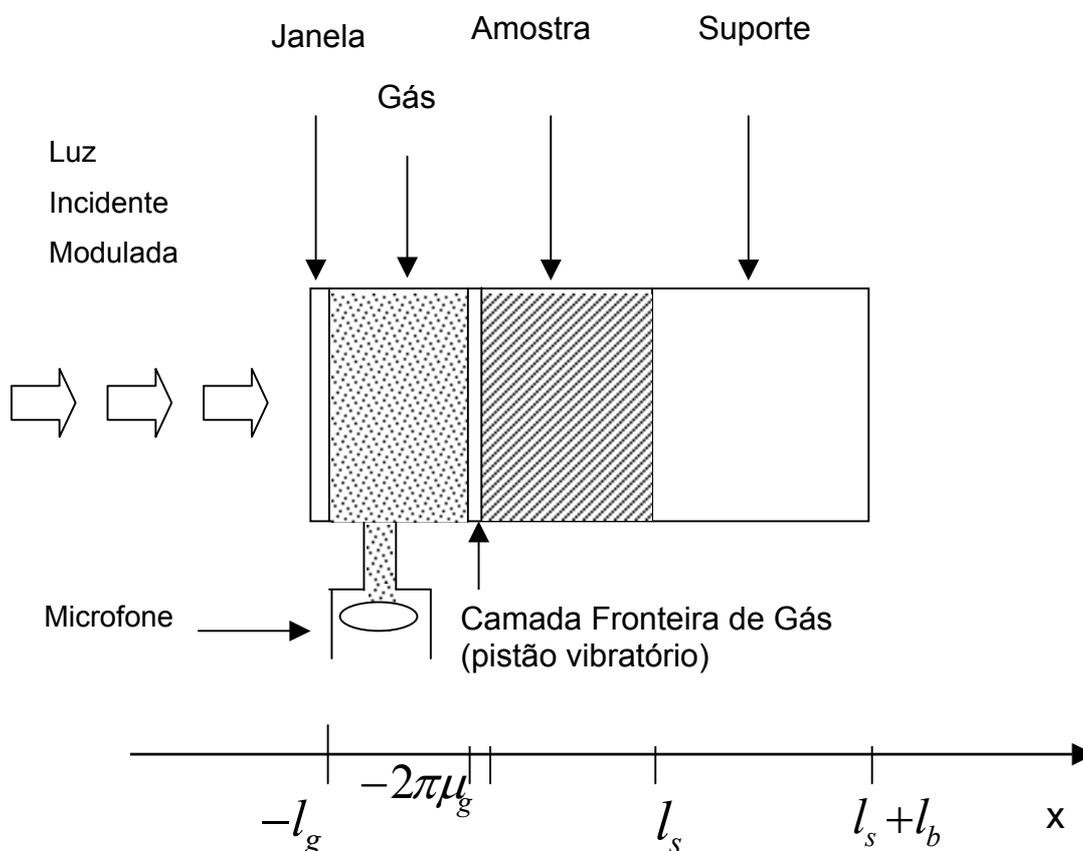


Figura 7 – Esquema de uma célula fotoacústica convencional.

No modelo RG considera-se que a radiação incidente seja monocromática e modulada e descrita pela equação:

$$I(0,t) = \frac{I_0}{2} (1 + e^{j\omega t}) \quad (43)$$

onde  $\omega = 2\pi f = 2\pi/T$  é a frequência angular de modulação, sendo  $f$  a frequência de modulação e  $T$  o período, e  $I_0$  é a intensidade do fluxo de luz monocromática incidente sobre a superfície da amostra (intensidade em  $x=0$ , no instante  $t=0$ ).

Parte dessa luz modulada é absorvida pela amostra de forma que a intensidade do feixe luminoso diminui exponencialmente ao penetrar uma distância  $x$  no material, de acordo com a lei de Beer:

$$I(x,0) = I_0 e^{-\beta x} \quad (44)$$

onde  $\beta$  é o coeficiente de absorção óptica, definido como o inverso da distância que o feixe percorre até ter sua intensidade reduzida a  $1/e$  do valor inicial. Esta distância é chamada de comprimento de absorção óptica  $l_\beta$  ( $l_\beta = 1/\beta$ ).

As equações 43 e 44 levam a uma equação da intensidade luminosa a uma profundidade  $x$  no material, dada por:

$$I(x,t) = \frac{I_0}{2} (1 + e^{j\omega t}) e^{-\beta x}$$

Microscopicamente, a luz incidente absorvida pela amostra interage com as moléculas do material excitando o estado eletrônico (no caso de luz visível e ultravioleta) e vibracional (no caso de luz infravermelha). Após a excitação ocorre a desexcitação, ou seja, o retorno ao estado fundamental. Uma série de decaimentos radiativos e não-radiativos podem ocorrer na desexcitação. Entre os radiativos citamos a fluorescência, luminescência e reação fotoquímica. O restante da energia absorvida é convertido em calor por decaimentos não radiativos (relaxação térmica), levando a um aumento na temperatura da amostra. No modelo RG é considerado apenas o decaimento não-radiativo, ou seja, que toda luz absorvida é convertida em calor. Assim, a densidade de calor produzida em qualquer ponto  $x$  da amostra por unidade de tempo é dada pela equação:

$$s(x,t) = -\frac{dI(x,t)}{dx} = \frac{\beta I_0}{2} (1 + e^{j\omega t}) e^{-\beta x} \quad (45)$$

onde  $x$  assume valores positivos, pois a amostra estende-se de  $x = 0$  até  $x = \ell_s$  com luz incidindo em  $x = 0$  (Fig. 7).

A expressão para a variação de pressão na câmara fotoacústica e, conseqüentemente, a expressão para o sinal fotoacústico no modelo RG, decorre da aplicação da equação de difusão térmica para os três meios representados na Fig. 7 (amostra, gás e suporte). O conjunto de equações acopladas que descreve a difusão térmica para os três meios citados, na forma unidimensional observada na Fig. 7 é dado por:

$$\text{Amostra} \quad \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T}{\partial t}(x,t) + f(x,t) = 0 \quad 0 \leq x \leq \ell_s \quad (46)$$

$$\text{Gás} \quad \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial T}{\partial t}(x,t) = 0 \quad -\ell_g \leq x \leq 0 \quad (47)$$

$$\text{Suporte} \quad \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_a} \frac{\partial T}{\partial t}(x,t) = 0 \quad \ell_s \leq x \leq \ell_s + \ell_a \quad (48)$$

O termo  $f(x,t)$  da Eq. 46 representa a fonte de calor no sólido, e é calculado a partir da equação 45 e da condutividade térmica da amostra,  $k_s$ :

$$f(x,t) = \frac{s(x,t)}{k_s} = \frac{\beta I_0}{2k_s} (1 + e^{j\omega t}) e^{-\beta x} \quad (49)$$

Este termo não aparece nas equações 47 e 48 porque no modelo RG considera-se que não há absorção da radiação incidente pelo gás nem pelo suporte, não havendo conseqüentemente geração de calor nesses meios.

A distribuição de temperatura no gás, dada pela Eq. 50, é obtida a partir das equações de difusão acima quando se aplicam as condições de contorno de continuidade da temperatura e continuidade do fluxo de calor nas fronteiras, de acordo com o modelo RG (Marquezini, 1990).

$$T_g(x,t) = T(0) e^{-\sigma_g|x|} e^{j\omega t} \quad (50)$$

onde  $\sigma_i = (1 + j)a_i$  é o coeficiente complexo de difusão térmica para o meio  $i$  (índice  $g$  para o gás,  $s$  para a amostra ou  $b$  para o suporte),  $a_i$  é o coeficiente de difusão térmica do meio  $i$ , que relaciona-se com a frequência e com a difusividade térmica por  $a_i = [\omega/(2\alpha_i)]^{1/2}$ , e  $T(0)$  é a temperatura na interface amostra-gás, dada por:

$$T(0) = \frac{\beta I_0}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left[ \frac{(r-1)(b+1)e^{l_s\sigma_s} - (r+1)(b-1)e^{-l_s\sigma_s} + 2(b-r)e^{-\beta l_s}}{(g+1)(b+1)e^{l_s\sigma_s} - (g-1)(b-1)e^{-l_s\sigma_s}} \right] \quad (51)$$

$$\text{sendo, } r = \frac{\beta}{\sigma_s}, \quad g = \frac{k_g\sigma_g}{k_s\sigma_s}, \quad b = \frac{k_b\sigma_b}{k_s\sigma_s}.$$

O decaimento exponencial presente na Eq. 50 indica que as flutuações de temperatura no gás tendem a zero para pontos distantes da interface amostra-gás, definindo-se o comprimento de difusão térmica  $\mu$  como a distância de penetração na qual a amplitude de oscilação térmica atenua-se a 1/e do seu valor inicial, ou seja,  $\mu_g = 1/a_g$  para o gás. Seguindo o esquema apresentado na Fig. 7, Rosencwaig e Gersho propuseram que somente uma camada gasosa de espessura  $2\pi\mu_g$  adjacente à superfície da amostra é capaz de responder termicamente à flutuação de temperatura na superfície da amostra, expandindo-se periodicamente de forma a exercer o papel de um pistão acústico sobre o restante do gás (ver Fig. 7). Supondo que o gás é ideal e que o restante do gás responde adiabaticamente à ação desse pistão, obtém-se para a variação de pressão, a parte real da equação:

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0 T(0)}{\sqrt{2} l_g a_g T_0} e^{j(\omega t - \pi/4)} \quad (52)$$

onde  $\gamma = c_p/c_v$  é a razão entre os calores específicos a pressão e volume constantes,  $P_0$  é a pressão ambiente e  $T_0$  é a temperatura média na superfície da amostra.

A oscilação temporal da variação de pressão na célula pode ser representada por um vetor (fasor) girante no plano complexo, conforme ilustra a Fig. 8, dado por:

$$\vec{\delta P} = \vec{S}_{FA} e^{j\omega t} \quad (53)$$

onde o sinal fotoacústico  $\vec{S}_{FA}$  é a componente não temporal da variação de pressão na célula, dada pela equação 54:

$$\vec{S}_{FA} = \frac{\gamma P_0 |T(0)|}{\sqrt{2} l_g a_g T_0} e^{j\phi} \quad (54)$$

sendo  $S_{FA} = \frac{\gamma P_0 |T(0)|}{\sqrt{2} l_g a_g T_0}$  a amplitude e  $\phi = \varphi - \pi/4$  a fase do sinal fotoacústico.

Os parâmetros observados experimentalmente são justamente a intensidade  $S_{FA}$  do sinal fotoacústico e a fase correspondente  $\phi$ .

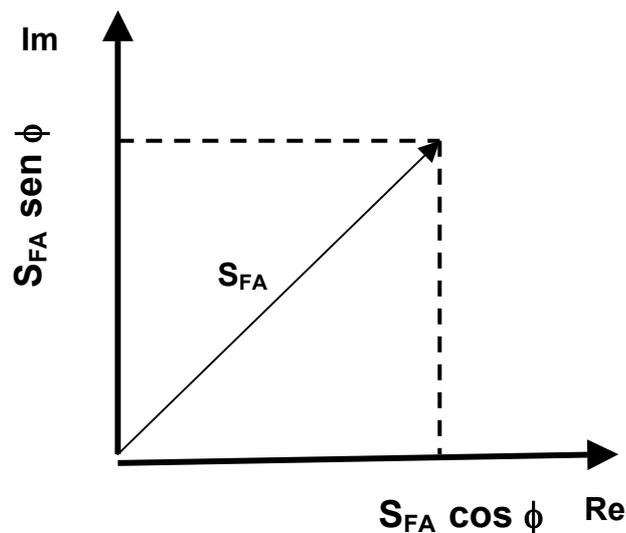


Figura 8 – Espaço fasorial do sinal fotoacústico.

### III.3.1 – INTENSIDADE DO SINAL

A intensidade do sinal fotoacústico depende linearmente da potência luminosa, descontada a intensidade refletida, e está relacionada com o inverso da temperatura média na superfície da amostra e o inverso do comprimento da camada de gás. É proporcional ao perfil de temperatura na interface amostra-gás. Como esse perfil depende da quantidade de radiação transformada em calor, a intensidade fica relacionada diretamente com as propriedades de absorção, difusão e com o comprimento de absorção óptica  $l_{\beta}$  ( $l_{\beta} = 1/\beta$  é a distância que o feixe percorre até ter sua intensidade reduzida a  $1/e$  do valor inicial, ou seja, é a profundidade na amostra para o qual a intensidade foi atenuada de 63%).

A amplitude do sinal fotoacústico (Eq. 54) está relacionada às fontes de calor contidas em uma profundidade igual a 1 comprimento de difusão térmica  $\mu_s$ . Assim, reduzindo-se o valor de  $\mu_s$ , a intensidade do sinal também diminui (Bento, 1990).

### III.3.2 – FASE DO SINAL

Além da amplitude, pode-se alternativamente explorar a fase do sinal fotoacústico. A fase também varia com a profundidade da amostra onde há geração de calor e, por isso, é diferente para cada comprimento de difusão térmica  $\mu_s$ .

Uma medida experimental realizada através da fase apresenta vantagem sobre uma medida utilizando a intensidade, pois a fase é independente da potência de iluminação. Assim, variações da potência de iluminação não influenciam a fase do sinal, enquanto que a intensidade apresenta grandes modificações.

Mandelis e colaboradores (Mandelis *et al.*, 1979) mostraram, simulando um sistema de duas camadas, que são muito diferentes os espectros de absorção observados para a intensidade e para a fase do sinal, em função do comprimento de onda. O espectro observado para a intensidade mostra a superposição das bandas de absorção, enquanto que o da fase consegue defini-las com melhor precisão.

### III.4 – CASOS ESPECIAIS PARA O MODELO RG

A aplicação de um dado modelo a um sistema físico depende de suposições e simplificações sobre o caso mais geral. Na geração do sinal fotoacústico, seja por difusão térmica, flexão termoelástica ou por expansão térmica, utiliza-se casos limites que se relacionam com as propriedades ópticas e térmicas do material (Bento, 1990).

Observando as equações anteriores para o sinal fotoacústico, em particular a equação 51, podemos observar o quanto pode ser complexa a expressão final. Entretanto, muitas simplificações podem ser feitas na expressão final quando são consideradas as propriedades ópticas e térmicas do material, ou seja, a sua classificação óptica e térmica. Tais simplificações referem-se a casos especiais para a medida do sinal fotoacústico (Rosencwaig e Gersho, 1976; Vargas e Miranda, 1988).

Classificação Óptica – Classificam-se as amostras opticamente comparando sua espessura  $l_s$  com o comprimento de absorção óptica  $l_\beta$ , sendo:

$l_\beta \ll l_s$  para amostras opacas;

$l_\beta \approx l_s$  para amostras absorvedoras;

$l_\beta \gg l_s$  para amostras transparentes, com baixa absorção.

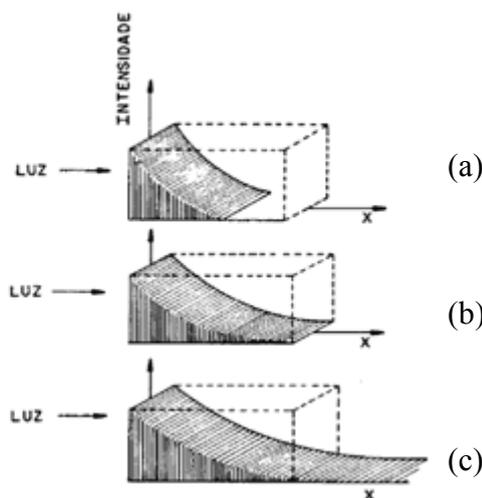


Figura 9 – Representação dos três casos para a classificação óptica de um material. (a) amostras opacas; (b) amostras absorvedoras; (c) amostras transparentes.

Classificação Térmica – Classificam-se termicamente as amostras comparando sua espessura  $l_s$  com o comprimento de difusão térmica  $\mu_s$ , dado por:

$$\mu_s = \sqrt{\frac{\alpha_s}{\pi f}} \quad (55)$$

onde  $f$  é a frequência de modulação da luz incidente.

Sendo assim, as amostras classificam-se em:

$\mu_s \ll l_s$  para amostras termicamente grossas;

$\mu_s \gg l_s$  para amostras termicamente finas.

É de grande importância ressaltar que o parâmetro  $\mu_s$  não é uma propriedade intrínseca do material, pois depende das propriedades térmicas do material e também da frequência de modulação da luz incidente. Assim, uma mesma amostra submetida à variação da frequência de modulação  $f$  pode passar de termicamente fina para termicamente grossa. A condição  $\mu_s = l_s$  define a frequência em que ocorre essa transição, denominada frequência de corte ( $f_c$ ):

$$f_c = \frac{\alpha_s}{\pi l_s^2} \quad (56)$$

Pelas classificações ópticas e térmicas apresentadas anteriormente, pode-se estabelecer a dependência da amplitude do sinal fotoacústico através do modelo RG para alguns casos limites (Rosencwaig e Gersho, 1976, Varga e Miranda, 1988, Marquezini, 1990). Na tabela 5 apresenta-se a expressão simplificada para a amplitude do sinal fotoacústico em cinco casos limites. Os dois primeiros casos referem-se a amostras transparentes ( $\beta l_s \ll 1$ ) e os três últimos a amostras opacas ( $\beta l_s \gg 1$ ). Os casos limites listados na tabela 5 constituem a base para a espectroscopia fotoacústica estabelecida pelo modelo RG utilizando uma célula fotoacústica convencional, onde a radiação incidente atravessa o gás antes de incidir na superfície da amostra (também denominada incidência traseira).

Tabela 5 – Dependência da amplitude do sinal fotoacústico com as propriedades ópticas e térmicas para alguns casos limites (Marquezini, 1990).

Casos Limites	Amplitude do Sinal Fotoacústico (S <sub>FA</sub> )
$\beta l_s \ll 1, l_s \ll \mu_s$	$\frac{\beta l_s (\alpha_g \alpha_a)^{1/2}}{k_a f}$
$\beta l_s \ll 1, l_s \gg \mu_s$	$\frac{\beta (\alpha_g \alpha_a)^{1/2}}{k_s f^{3/2}}$
$\beta l_s \gg 1, l_s \ll \mu_s, \beta \mu_s \gg 1$	$\frac{(\alpha_g \alpha_a)^{1/2}}{k_a f}$
$\beta l_s \gg 1, l_s > \mu_s, \beta \mu_s > 1$	$\frac{(\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{k_s f}$
$\beta l_s \gg 1, l_s \gg \mu_s, \beta \mu_s < 1$	$\frac{(\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{k_s f^{3/2}}$

### III.5 - CÉLULA FOTOACÚSTICA ABERTA (OPC)

Entre as técnicas de detecção de um sinal fotoacústico podemos destacar a célula fotoacústica aberta, ou OPC, do inglês *Open Photoacoustic Cell*, que tem sido muito utilizada na caracterização térmica de amostras sólidas. Esta técnica consiste em utilizar a câmara de ar frontal de um microfone como a célula fotoacústica. Na célula OPC a amostra é colocada diretamente sobre o microfone de eletreto, ficando posicionada externamente no topo do sistema; neste sentido a célula é considerada aberta (Marquezini, 1990).

A detecção fotoacústica em célula aberta utilizando amostra opticamente opaca possui apenas uma fonte de calor que é a própria amostra (Marquezini, 1990). Assim, o aquecimento periódico da amostra faz variar a pressão na câmara fotoacústica, causando deflexões no diafragma (membrana), que geram uma voltagem mensurável (Vargas e Miranda, 1988).

A tensão de saída do microfone de eletreto ( $V_{opc}$ ) se relaciona com a variação da pressão na câmara fotoacústica ( $\delta P$ ) através da seguinte expressão obtida do modelo Kettledrum (Morse, 1943; Sessler e West, 1980):

$$V_{opc} = V_0 \frac{i\omega RC}{1+i\omega RC} \frac{\delta P}{\gamma P_0} \exp(j\omega t) \quad (57)$$

onde  $\omega = 2\pi f$ ;  $f$  é a freqüência de modulação da luz;  $R$  é a resistência interna e  $C$  é a capacitância do microfone de eletreto;  $P_0$  é a pressão constante;  $\gamma$  é a razão entre calores específicos  $c_p/c_v$  para o ar;  $V_0$  é a voltagem dependente dos constituintes do microfone dada por:

$$V_0 = l_b l_m \sigma_0 / (l_b \varepsilon + l_m \varepsilon_0) \quad (58)$$

onde,  $\varepsilon$  e  $\varepsilon_0$  são constantes dielétricas do eletreto e do ar, respectivamente;  $l_m$  e  $l_b$  são as espessuras da membrana e da câmara de ar existente entre a membrana e a placa de fundo, e  $\sigma_0$  é a densidade superficial de carga de eletreto.

A flutuação de pressão na OPC é resultado da equação geral de difusão térmica aplicada aos três meios: amostra, gás e membrana, tendo em consideração as condições de contorno para o modelo unidimensional de Rosencwaig-Gersho, bem como a configuração da amostra, oposta à superfície de incidência do feixe de luz. (Marquezini, 1990; Almond e Patel, 1996; Alexandre *et al.*, 1999).

Admitindo que a amostra a ser analisada seja opaca à radiação incidente e que não haja fluxo de calor para o ambiente, temos a seguinte expressão:

$$\delta P = \frac{\mathcal{I}_0 (\alpha_g \alpha_s)^{1/2}}{2\pi l_g T_0 k_s f} \frac{e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2})}}{\sinh(\sigma_s l_s)} \quad (59)$$

sendo  $l_s$  e  $l_g$  os comprimentos da amostra e do gás respectivamente,  $k_s$  a condutividade térmica da amostra,  $\alpha_s$  e  $\alpha_g$  as difusividades térmicas da amostra e do gás e  $\mathcal{I}_0$  a intensidade incidente.

A condição de opacidade significa que toda a radiação incidente deve ser absorvida na região superficial da amostra. Como a equação acima engloba parâmetros térmicos intrínsecos do absorvedor, então podemos fazer simplificações relativas às suas propriedades térmicas.

Para amostras termicamente finas, ou seja  $l_s \mu_s \ll 1$ , temos:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g \alpha_s)^{1/2}}{(2\pi)^2 l_g l_s T_0 k_s} e^{j(\omega t - 3\frac{\pi}{4})} \frac{1}{f^{\frac{3}{2}}} \quad (60)$$

Assim, o sinal detectado deve apresentar uma variação que depende de  $f^{-\frac{3}{2}}$ .

Para amostras termicamente grossas, ou seja  $l_s \mu_s \gg 1$ , temos:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g \alpha_s)^{1/2}}{\pi l_g T_0 k_s} e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2} - l_s \alpha_s)} \frac{e^{-l_s \sqrt{\pi f / \alpha_s}}}{f} \quad (61)$$

Esta expressão indica que a amplitude de sinal fotoacústico deve descrever exponencialmente com a frequência de modulação como  $f^{-1} e^{-b\sqrt{f}}$  sendo,

$$b = l_s \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_s}} \quad (62)$$

A difusividade térmica  $\alpha$  pode ser determinada pelo ajuste dos dados correspondentes ao regime de classificação da amostra (equações 60 e 61). Ao considerarmos amostras termicamente grossas, a difusividade térmica pode ser determinada a partir do ajuste dos dados experimentais da amplitude  $S_{FA}$  ou pela fase  $\phi$  do sinal fotoacústico, conforme as equações 63 e 64, respectivamente:

$$S_{FA} = A f^{-1} e^{-b\sqrt{f}} \quad (63)$$

$$\phi = -\frac{\pi}{2} - b\sqrt{f} \quad (64)$$

sendo  $A$  uma constante relacionada à intensidade da luz incidente, à geometria da célula, às propriedades térmicas do gás e outros fatores, e  $b$  o parâmetro de ajuste que, pela Eq. 62, permite determinar o valor da difusividade  $\alpha$  da amostra.

## Capítulo IV

### PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo descrevemos os procedimentos aplicados para obter a distribuição de tamanhos de grão do solo estudado e para a separação do solo em suas diferentes frações granulométricas, bem como para as medidas de difração de raios X e análise de Rietveld. Descrevemos ainda a metodologia aplicada para obtenção das propriedades térmicas e análise de área superficial (BET).

#### **IV.1 – PREPARAÇÃO DA AMOSTRA E SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES GRANULOMÉTRICAS**

As amostras de solo argiloso foram coletadas em uma jazida em exploração por indústrias cerâmicas no município de Campos dos Goytacazes, RJ. A amostra denominada solo natural foi coletada de acordo com uma análise tátil visual do perfil da jazida. Esta análise, realizada diretamente no local, permitiu distinguir diversas camadas de sedimentação, sendo que neste trabalho optamos por estudar amostras da camada mais próxima à superfície, imediatamente abaixo da camada de solo fértil.

Após a coleta, a amostra passou por um processo de secagem e destorroamento, reduzindo-se a um pó homogêneo, que atravessou uma peneira #10 (com uma abertura de malhas de 2 mm). A amostra seca apresentava poucos torrões, que foram desmanchados usando mão de gral e almofariz (Fig. 10). As etapas para análise granulométrica podem ser assim distinguidas: aplicação de pré-tratamentos em solução química para remoção de agentes cimentantes e floculantes, dispersão em água destilada e separação das frações do solo através de sedimentação ou peneiramento, de acordo com as normas da ABNT (Associação Brasileira de Normas e Técnicas). Estes procedimentos são descritos em detalhes a seguir.

Após o peneiramento, o material foi dividido em duas partes. Uma parte foi pesada e colocada em estufa a uma temperatura de aproximadamente 110 °C por 24 horas, para retirada de sua umidade natural. Após a secagem foi realizada uma nova pesagem. Através da relação entre a massa da água e a massa do solo seco foi determinada a umidade higroscópica do material. A outra parte foi misturada a uma solução composta por 7,90 g de carbonato de sódio e 45,70 g de hexametáfosfato de sódio por 1 litro de água destilada. Em seguida a solução foi agitada e deixada em repouso por 36 horas. A solução reagiu defloculando a amostra e separando os seus grãos, ou seja, soltando os finos depositados sobre os grãos maiores.

Em seguida a solução contendo a amostra foi colocada em um dispersor de solos (Fig.11) e homogeneizada durante 15 minutos, e então transferida para uma proveta até preencher um volume de 500 ml. Para completar 1000 ml de solução foi adicionada água destilada na proveta, que depois foi agitada durante 1 minuto, e na seqüência deixada em repouso durante 3 horas. Ao final do repouso observou-se na proveta uma separação da mistura em duas fases bem distintas. Na fase menos densa encontramos a fração argila misturada ao líquido, sendo considerada argila de maior pureza aquela com menor grau de sedimentação, localizada entre as marcas volumétricas de 600 a 1000 ml. Retirou-se então este volume de 400 ml, que foi levado para uma estufa a 110 °C até que a fase líquida fosse evaporada. Ao volume de 600 ml restante, onde se encontrava a fase mais densa, foi novamente adicionada água destilada até completar 1000 ml, repetindo o processo anterior até que toda a fração argila do solo fosse removida. Após a extração da fração argila, as frações silte e areia foram separadas entre si através de peneiramento fino.



Figura10 - Almofariz, mão de gral e peneira.



Figura 11 - Dispersor

## IV.2 – ENSAIOS REOLÓGICOS OU DE CONSISTÊNCIA

Ensaio reológico foram realizados para determinação dos limites de Atterberg, isto é, do limite de plasticidade, limite de liquidez e índice de plasticidade (Vargas, 1977).

O limite de plasticidade (LP) representa o teor de água de uma massa plástica argilosa, acima do qual a massa começa a se fraturar quando se tenta enrolar cilindros de 3 a 4 mm de diâmetro e de 10 a 15 cm de comprimento. O ensaio segue os procedimentos apresentados por norma (ABNT, 1984a). Pode ser definido como a quantidade mínima de água, onde a massa plástica perde sua plasticidade tornando-se sem coesão, ou seja, a umidade de transição entre os estados plástico e semi-sólido do solo.

O limite de liquidez (LL) representa o teor de água acima do qual a massa, quando agitada ligeiramente, flui como um líquido. Seu valor é obtido pelo ensaio de Casagrande (Fig. 12), obedecendo às normas técnicas (ABNT, 1984b), sendo igual ao teor de umidade para o qual o sulco se fecha com 25 golpes. Portanto, representa a umidade na qual o solo sofre transição entre os estados líquido e plástico.

Ambos os índices LL e LP são expressos em porcentagem em relação à massa de argila seca a 110 °C.



Figura 12 - Casagrande e cinzel.

O índice de plasticidade (IP) é calculado através da diferença entre o limite de liquidez e o limite de plasticidade. O índice de plasticidade é máximo para solos argilosos, e nulo para solos arenosos.

### IV.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Para as medidas de difração de raios X foram utilizadas amostras de solo natural e de suas três frações, argila, silte e areia. As medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro de pó Seifert URD65, em geometria  $\theta-2\theta$ , operando à tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Foram utilizadas fendas de divergência e de resolução de 1 mm, radiação característica Co  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$ ) com filtro de ferro para redução da componente  $K\beta$ . A radiação difratada foi medida na faixa  $6^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  com passo de  $0,02^\circ$  e tempo de acumulação de 5,0 segundos por passo. A identificação das fases cristalinas foi feita por comparação com o banco de dados JCPDS-ICDD do ano 2000, através de uma rotina de buscas do *software* de controle do difratômetro, *Rayflex*. Em anexo encontram-se as fichas para as fases identificadas, conforme a seção de resultados experimentais.

### IV.4 – REFINAMENTO DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS

O refinamento pelo método de Rietveld foi realizado utilizando o *software* GSAS-EXPGUI. Os dados de entrada referentes às condições experimentais e aos dados estruturais de cada fase identificada foram introduzidos no programa juntamente com o histograma observado (difratograma experimental).

O refinamento foi realizado inicialmente em conjuntos de 3 ciclos, aumentando depois para 10 e para 30 ciclos quando o ajuste estava próximo da convergência. Os valores do resíduo ponderado  $R_{wp}$  e do desvio quadrático médio  $\chi^2$ , bem como o gráfico do ajuste, foram avaliados ao final de cada conjunto de ciclos com a finalidade de acompanhar os resultados obtidos.

Na Fig. 13 é apresentado um fluxograma das etapas de refinamento adotadas neste trabalho. Os dados estruturais de entrada estão organizados nas tabelas 6 a 11 para cada fase identificada nas diferentes frações granulométricas. Estas tabelas completam a tabela 1, que apresenta a fórmula química e o tipo de célula unitária para cada uma das 9 fases cristalinas observadas nos experimentos.

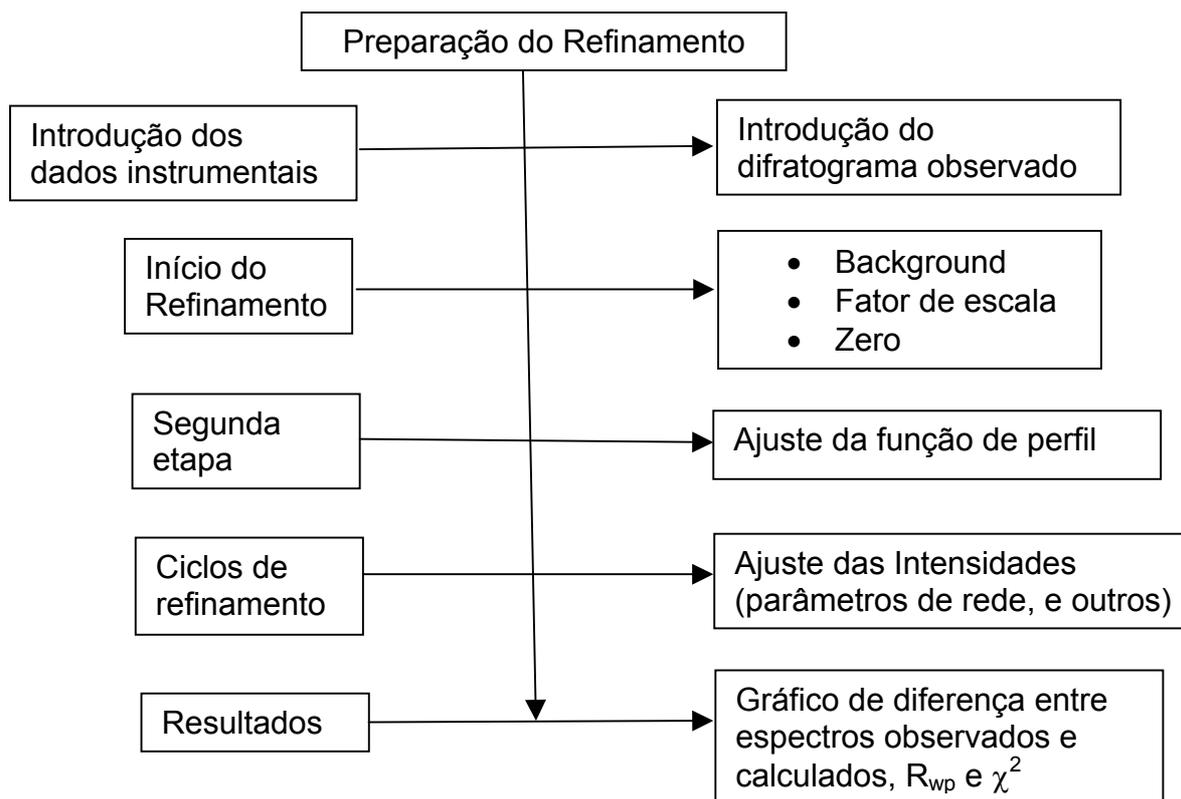


Figura 13 – Fluxograma das etapas do refinamento.

Tabela 6 – Parâmetros de entrada para a fase ilita.

Fase cristalina	Grupo espacial e parâmetros de rede	Coordenadas atômicas			
		x	y	z	
Ilita	C2 / c (15)  a =5,2226 b=9,0183 c=20,143  $\alpha=90,000$ $\beta=95,665$ $\gamma=90,000$	Al1	0,4432	0,2635	0,1365
		Al2	0,2586	0,0828	0,0068
		O1	0,4623	0,9194	0,1370
		O2	0,3835	0,2665	0,0663
		O3	0,4259	0,1039	0,1530
		O4	0,2226	0,8368	0,1685
		O5	0,2735	0,3722	0,1678
		O6	0,4080	0,5671	0,1678
		K	0,0000	0,0901	0,2500
		Si	0,4825	0,9297	0,1370

Tabela 7 – Parâmetros de entrada para os minerais caulinita e gibsitita.

Fase cristalina	Grupo espacial e parâmetros de rede	Coordenadas atômicas			
			x	y	z
Caulinita	C1  a = 5,1554 b = 8,9448 c = 7,4048  $\alpha = 91,700$ $\beta = 104,862$ $\gamma = 89,822$	Al1	0,2971	0,4957	0,4721
		Al2	0,7926	0,3300	0,4699
		Si1	0,9942	0,3393	0,0909
		Si1	0,5064	0,1665	0,9130
		O1	0,0501	0,3539	0,3170
		O2	0,1214	0,6604	0,3175
		O3	0,0000	0,5000	0,0000
		O4	0,2085	0,2305	0,0247
		O5	0,2012	0,7657	0,0032
		O6	0,0510	0,9698	0,3220
		O7	0,9649	0,1665	0,6051
		O8	0,0348	0,4769	0,6080
		O9	0,0334	0,8570	0,6094
		Gibsitita	P2 <sub>1</sub> /n (14)  a=8,6840 b=5,0780 c=9,7360  $\alpha=90,000$ $\beta=94,500$ $\gamma=90,000$	Al1	0,1679
Al2	0,3344			0,0236	-0,0024
O1	0,1779			0,2183	-0,1115
O2	0,6692			0,6558	-0,1023
O3	0,4984			0,1315	-0,1044
O4	-0,0205			0,6293	-0,1068
O5	0,2971			0,7178	-0,1052
O6	0,8194			0,1491	-0,1015
H1	0,1010			0,1520	-0,1240
H2	0,5950			0,5730	-0,9800
H3	0,5030			0,1370	-0,1900
H4	-0,029			0,8010	-0,1070
H5	0,2930			0,7240	-0,1960
H6	0,8150			0,1600	-0,1900

Tabela 8 – Parâmetros de entrada para a fase anortoclásio.

Fase cristalina	Grupo espacial e parâmetros de rede	Coordenadas atômicas			
			x	y	z
Anortoclásio	P $\bar{1}$ (2)  a=8,2168 b=12,9166 c=7,1270  $\alpha$ =92,754 $\beta$ =116,357 $\gamma$ =90,239	Al1	0,0087	0,1686	0,2168
		Al2	0,0054	0,8153	0,2275
		Al3	0,6923	0,1099	0,3256
		Al4	0,6886	0,8789	0,3514
		Si1	0,0087	0,1686	0,2168
		Si2	0,0054	0,8153	0,2275
		Si3	0,6923	0,1099	0,3256
		Si4	0,6886	0,8789	0,3514
		Na	0,2743	0,0051	0,1350
		K	0,2743	0,0051	0,1350
		O1	0,0045	0,1369	0,9881
		O2	0,5969	0,9925	0,2818
		O3	0,8220	0,1145	0,2051
		O4	0,8203	0,8499	0,2422
		O5	0,0188	0,2940	0,2724
		O6	0,0225	0,6882	0,2267
		O7	0,1932	0,1146	0,3911
O8	0,1882	0,8685	0,4232		

Tabela 9 – Parâmetros de entrada para as fases goetita e quartzo.

Fase cristalina	Grupo espacial e parâmetros de rede	Coordenadas atômicas			
			x	y	z
Goetita	Pbnm (62)  a=9,9560 b=3,0215 c=4,6080  $\alpha=90,000$ $\beta=90,000$ $\gamma=90,000$	Fe	0,1450	0,2500	0,9550
		O1	0,8010	0,2500	0,2880
		O2	0,9470	0,2500	0,8020
		H	0,9200	0,2500	0,6200
Quartzo-syn	P6 <sub>2</sub> 22 (180)  a=4,9977 b=4,9977 c=5,4601  $\alpha=90,000$ $\beta=90,000$ $\gamma=120,000$	Si	0,5000	0,5000	0,0000
		O	0,4141	0,2681	0,7855

Tabela 10 – Parâmetros de entrada da fase muscovita.

Fase cristalina	Grupo espacial e parâmetros de rede	Coordenadas atômicas			
			x	y	z
Muscovita 2M1	C2 / c (15)  a= 5,1918 b= 9,0153 c= 20,0458  α= 90,000 β= 95,735 γ= 90,000	Al1	0,4646	0,9291	0,1355
		Al2	0,4516	0,2581	0,1356
		Al	0,2502	0,0835	0,0001
		Fe	0,2502	0,0835	0,0001
		K	0,0000	0,0980	0,2500
		H	0,3727	0,6499	0,0599
		Si1	0,4646	0,9291	0,1355
		Si2	0,4516	0,2581	0,1356
		O1	0,4167	0,0927	0,1683
		O2	0,2505	0,8107	0,1578
		O3	0,2502	0,3703	0,1687
		O4	0,4610	0,9432	0,0534
		O5	0,3859	0,2515	0,0535
		O6	0,4566	0,5627	0,0502

Tabela 11 – Parâmetros de entrada das fases microclina e óxido de silício.

Fase cristalina	Grupo espacial e parâmetros de rede	Coordenadas atômicas			
			x	y	z
Microclina	$C\bar{1}$  a= 8,552 b= 12,975 c= 7,205  $\alpha$ = 90,090 $\beta$ = 115,920 $\gamma$ = 89,510	Al(1o)	0,0096	0,1850	0,2229
		Al(2o)	0,7086	0,1183	0,3434
		Al(1m)	0,0093	0,8165	0,2260
		Al(2m)	0,7074	0,8829	0,3459
		Si(1o)	0,0096	0,1850	,2229
		Si(2o)	0,7086	0,1183	0,3434
		Si(1m)	0,0093	0,8165	0,2260
		Si(2m)	0,7074	0,8829	0,3459
		K	0,2838	0,9985	0,1366
		Na	0,2838	0,9985	0,1366
		O(A1)	0,9999	0,1442	0,9959
		O(A2)	0,6352	0,0012	0,2851
		O(Bo)	0,8255	0,1453	0,2263
		O(Bm)	0,8273	0,8552	0,2301
		O(Co)	0,0344	0,3129	0,2579
		O(Cm)	0,0353	0,6902	0,2616
		O(Do)	0,1842	0,1251	0,4064
		O(Dm)	0,1809	0,8741	0,4077
O(Bm)	0,8273	0,8552	0,2301		
Dióxido de Silício	$C2 / m (12)$  a= 14,039 b= 13,602 c= 7,428  $\alpha$ = 90,000 $\beta$ = 102,22 $\gamma$ = 90,000				
		Si	0,5000	0,0000	0,6667
		O	0,4141	0,2681	0,7855

## IV.5 – MEDIDAS DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS

Os materiais utilizados para a obtenção das propriedades térmicas consistiram de um pó fino em uma mesma quantidade de massa (0,150 g). As amostras do solo natural argiloso e suas frações (argila e silte), foram prensadas a 2 ton/min na forma de pequenas pastilhas com diâmetro igual a 12 mm e espessura inferior a 500  $\mu\text{m}$ .

### IV.5.1 – DIFUSIVIDADE TÉRMICA ( $\alpha$ )

As medidas de difusividade térmica foram realizadas no Laboratório de Ciências Físicas da UENF utilizando uma célula fotoacústica aberta. A amostra foi colocada sobre o microfone de eletreto (Fig. 14) e fixada com a ajuda de graxa de vácuo, de modo a que a câmara de ar ficasse convenientemente selada. A fonte luminosa utilizada neste experimento foi o laser de He-Ne de 25 mW (Unilaser modelo 025). Sua luz monocromática foi modulada por um sistema de pás giratórias (Stanford Research Systems SR540) para em seguida incidir sobre a amostra.

A incidência da luz modulada sobre a amostra gerou calor na sua superfície externa; difundindo-se através da amostra o calor alcançou o gás contido na câmara fotoacústica gerando ao sinal fotoacústico no microfone, o qual estava conectado a um pré-amplificador e um amplificador (Lock-in Stanford Research Systems SR830). Este amplificador controlou a frequência de rotação do modulador, além de ser responsável pela medição da amplitude e da diferença de fase entre o sinal acústico e a frequência do modulador. O amplificador estava conectado a um microcomputador o qual controlou a aquisição de dados e armazenou os dados experimentais. Através de um programa gráfico denominado Labview (National Instruments), o operador especificou a faixa de frequência e a quantidade de pontos a serem medidos durante o experimento. As medidas de difusividade térmica foram realizadas a temperatura ambiente.

A Fig. 14 ilustra esquematicamente a célula fotoacústica aberta que utiliza um microfone de eletreto, com a forma de um cilindro que tem uma abertura circular no centro de sua face superior, e sob essa abertura uma camada de ar, a qual é adjacente a um diafragma (membrana) de eletreto metalizado. Entre o diafragma e a placa metálica de fundo há uma camada de ar. A membrana está ligada à placa

metálica de fundo através de um resistor. Quando a luz modulada incide sobre a amostra, a flutuação periódica de temperatura faz variar a pressão na câmara de ar do microfone (câmara fotoacústica), provocando deflexões da membrana que são responsáveis pela geração de correntes elétricas originadas pelo eletreto, resultando em uma voltagem  $V$  através do resistor  $R$ . Esta voltagem é realimentada por um pré-amplificador que existe dentro da cápsula do microfone.

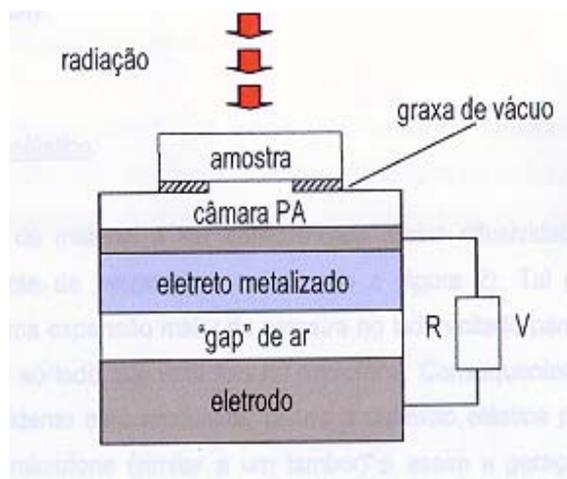


Figura 14 - Esboço do microfone de eletreto

#### IV.5.2 – CAPACIDADE TÉRMICA ESPECÍFICA ( $\rho c$ )

A capacidade térmica específica foi medida pela monitoração do aumento de temperatura da amostra, que foi provocado pela iluminação contínua de uma das faces da amostra no vácuo utilizando luz branca. São exigidas algumas condições para a determinação do calor específico: a amostra deve ser fina e absorvedora de luz, a perda de calor deve ocorrer somente por radiação e as faces da amostra devem ter a mesma emissividade.

O arranjo experimental utilizado para medir  $\rho c$ , conhecido como técnica fototérmica de iluminação contínua, é apresentado na Fig. 15. Uma das superfícies da amostra foi pintada com uma fina camada de tinta preta (com espessura desprezível) para garantir uma boa absorção superficial de luz, bem como tornar conhecida a emissividade ( $\varepsilon = 1$ ). Em seguida, a amostra foi suspensa adiabaticamente dentro de um *dewar* para a produção de vácuo. Sob tais condições o mecanismo principal de troca de calor foi a radiação. Através de uma janela óptica, o feixe de luz foi focalizado na superfície pintada da amostra. Um termopar tipo T,

colocado no lado oposto ao iluminado (face não pintada), permitiu o monitoramento da temperatura da amostra ao longo do tempo. A radiação incidente sobre a face negra foi convertida em calor, elevando a temperatura da amostra desde a temperatura ambiente até a um valor de saturação. Ao atingir este estágio de saturação da amostra, a fonte de luz foi desligada (interrompida) e, como consequência da emissão de calor, a temperatura da amostra diminuiu até retornar à temperatura ambiente. Os valores da temperatura em função do tempo foram monitorados e armazenados através de um microcomputador.

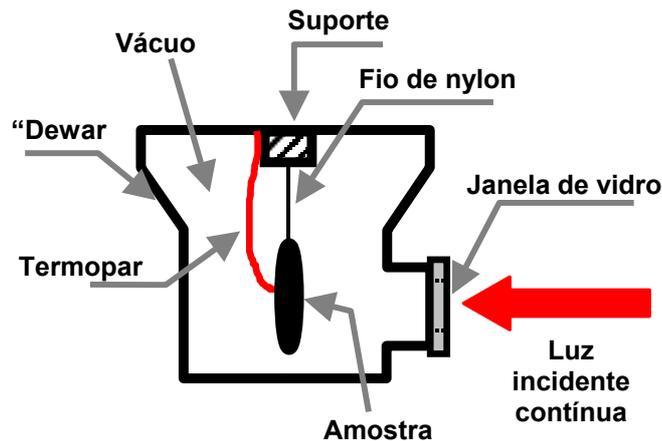


Figura 15 – Ilustração da montagem experimental usada para a determinação da capacidade térmica específica.

Para a determinação dos resultados experimentais foram ajustadas expressões teóricas que permitem obter a capacidade térmica específica do material analisado, quer seja através da curva de subida ou da curva de descida da temperatura (Marquezini, 1990; Almond e Patel, 1996; Alexandre *et al.*, 1999).

O aumento e a diminuição da temperatura são dados conforme as seguintes expressões respectivamente:

$$\Delta T \uparrow = \frac{I_0}{H} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (65)$$

$$\Delta T \downarrow = \frac{I_0}{H} e^{-t/\tau} \quad (66)$$

onde,  $\tau$  representa a constante de tempo de subida e descida da temperatura que pode ser descrita pela equação :

$$\tau = l_s \rho c / (2H) \quad (67)$$

sendo  $H = 4S\varepsilon\sigma T_0^3$  o coeficiente de transferência de calor,  $\sigma$  a constante de Stefan-Boltzmann ( $5,67 \times 10^{-12}$  W/cm<sup>2</sup> K),  $S$  a área superficial da amostra,  $T_0$  a temperatura ambiente e  $I_0$  a intensidade da luz incidente.

O ajuste de uma das equações 65 e 66 a conjunto de pontos experimentais fornece o parâmetro  $\tau$ ; e o valor de  $\rho c$  é determinado a partir da equação 67.

#### IV.5.3 – CONDUTIVIDADE TÉRMICA (k) E EFUSIVIDADE TÉRMICA (e)

Uma vez que a difusividade térmica e a capacidade térmica específica tenham sido obtidas experimentalmente, a condutividade e a efusividade são calculados utilizando-se as equações (41) e (42).

#### IV.6 – ÁREA SUPERFICIAL BET

Foi utilizado o método desenvolvido por Braunauer, Emmet e Teller (BET) para a determinação da área específica das amostras a partir de isotermas de adsorção de nitrogênio. Este método considera a seguinte equação:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{P(C - 1)}{V_m C P_0} \quad (68)$$

onde  $V$  é o volume de gás adsorvido à pressão  $P$ ,  $P_0$  é a pressão de saturação do gás adsorvente e  $C$  é uma constante dada por:

$$C = e^{\frac{E_1 - E_2}{RT}} \quad (69)$$

onde  $E_1$  é o calor de adsorção da primeira camada adsorvida,  $E_2$  é o calor de liquefação do gás adsorvente,  $R$  a constante dos gases e  $T$  a temperatura em Kelvin.

Antes das medidas de adsorção gasosa, as amostras foram degaseificadas em vácuo de  $10^{-6}$  Torr, à temperatura de  $110^\circ$  C durante uma hora. As medidas de

adsorção física foram realizadas em um equipamento do tipo Autosorb 1C, Quantachrome. Considerou-se a área de uma molécula de nitrogênio igual a  $0,162 \text{ nm}^2 = 16,2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ .

Quatro amostras de solo natural foram analisadas pelo método de BET somente para a determinação da área superficial específica. Durante o período de degaseificação foram marcados dois pontos de adsorção e dois pontos de dessorção do nitrogênio e um ponto de BET. Após uma hora de tratamento de cada uma das amostras, o gás nitrogênio foi inserido no porta-amostra e foram medidas a pressão atmosférica na temperatura do nitrogênio ( $P_0$ ) e a pressão da amostra ( $P$ ) de onde temos a pressão relativa ( $P/P_0$ ).

A seguir calculou-se o número de moléculas adsorvidas através do volume de gás que foi inserido no porta-amostra e determinou-se a área total superficial de acordo com as equações (68) e (69).]

## Capítulo V

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

#### V.1 – CLASSIFICAÇÃO DO SOLO NATURAL

A curva de distribuição granulométrica do solo natural foi levantada através da porcentagem em massa de partículas passantes em peneiramentos sucessivos (para as frações silte e areia) ou sedimentação (para a fração argila). A Fig. 16 apresenta a distribuição de diâmetros de grãos obtida para a amostra designada J41 (jazida 4, 1ª camada do perfil imediatamente abaixo do solo fértil, segundo a designação de Toledo, 2003). Esta curva corresponde à distribuição granulométrica típica das amostras desta jazida. Sendo assim, a amostra J41 foi selecionada para a caracterização térmica e estrutural subsequente.

Esta amostra foi classificada através dos limites de Atterberg utilizando o Sistema Unificado de Classificação de Solos (SUCS) descrito sucintamente no anexo A.2. Na tabela 12 são apresentados os resultados obtidos para o solo natural, indicando a classificação da amostra e a distribuição percentual das suas frações granulométricas sem sua composição. A tabela 13 apresenta a caracterização física feita através de ensaios reológicos utilizando os limites de Atterberg, (valores de LL, LP e IP) bem como a densidade real dos grãos e a umidade higroscópica.

Tabela 12 - Descrição táctil-visual, caracterização granulométrica e classificação do solo.

Classificação táctil visual : Argila siltosa, com pouca areia fina de coloração marrom.				
Fração granulométrica ( % )			Classificação (SUCS)	
			CH	
Argila (< 2µm)	Silte (2-60µm)	Areia		
		Fina (60-200µm)	Média (200-600µm)	Grossa (> 600µm)
56,1	40,1	3,3	0,5	---

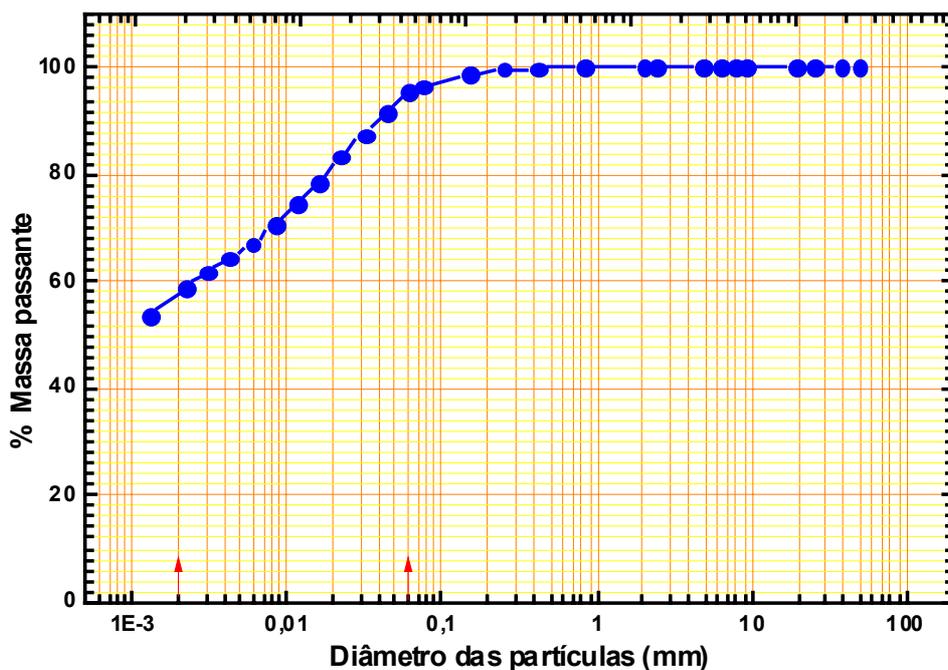


Figura 16 - Distribuição granulométrica para o solo natural.

Tabela 13 - Resultados dos ensaios reológicos.

ENSAIOS REOLÓGICOS				
DENSIDADE REAL DOS GRÃOS (g/cm <sup>3</sup> )	ÍNDICES DE ATTERBERG (%)			UMIDADE HIGROSCÓPICA (%)
	LIMITE DE LIQUIDEZ	LIMITE DE PLASTICIDADE	ÍNDICE DE PLASTICIDADE	
2,65	53,2	27,6	25,6	3,3

Os resultados dos ensaios reológicos demonstram que o material estudado é um ótimo material para ser utilizado pelas indústrias cerâmicas, uma vez que o índice de plasticidade está dentro do padrão estabelecido pelo controle de qualidade de cerâmica. Esta amostra apresenta uma forte proporção das frações argila (56,1 % em massa) e silte (40,1 % em massa), e uma pequena fração de areia (3,8 % em massa) não ultrapassando o diâmetro de 600  $\mu\text{m}$ .

Na seção seguinte analisamos a composição cristalina das amostras de argila, silte e areia por DRX.

## V.2 – IDENTIFICAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS

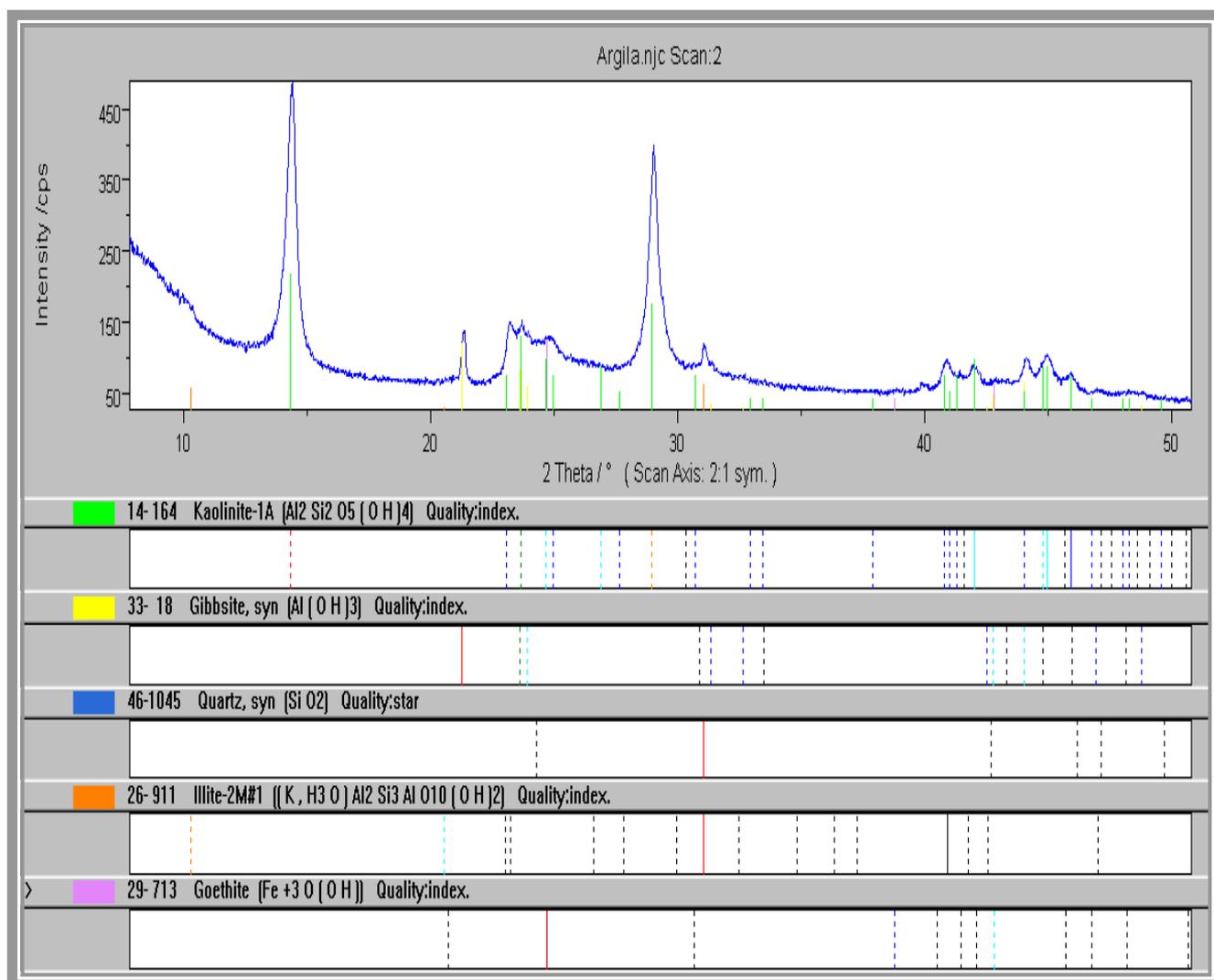


Figura 17 – Difratoograma de raios X e identificação das 5 fases cristalinas presentes na fração argila: caulinita, gibsitita, quartzo, ilita e goetita.

A Fig. 17 apresenta o difratograma obtido para a fração argila, identificando a presença de 5 fases cristalinas: caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ ), gibsitita  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , quartzo  $\text{SiO}_2$ , ilita  $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$  e goetita  $\text{Fe}+3\text{O}(\text{OH})$ . Nesta figura, as posições dos picos da caulinita previstas pela ficha JCPDS – ICDD número 14 - 164 são indicados no difratograma pela cor verde, e destacadas na legenda. Todas as fichas cujos números são indicados na figura são reproduzidas no anexo A.1. A presença majoritária da caulinita, ilita e gibsitita é indicada pela intensidade integrada dos picos mais intensos do difratograma. Nesta fração também foi identificada uma pequena quantidade de goetita e de quartzo, devido aos finos de quartzo facilmente encontrados no solo argiloso da região.

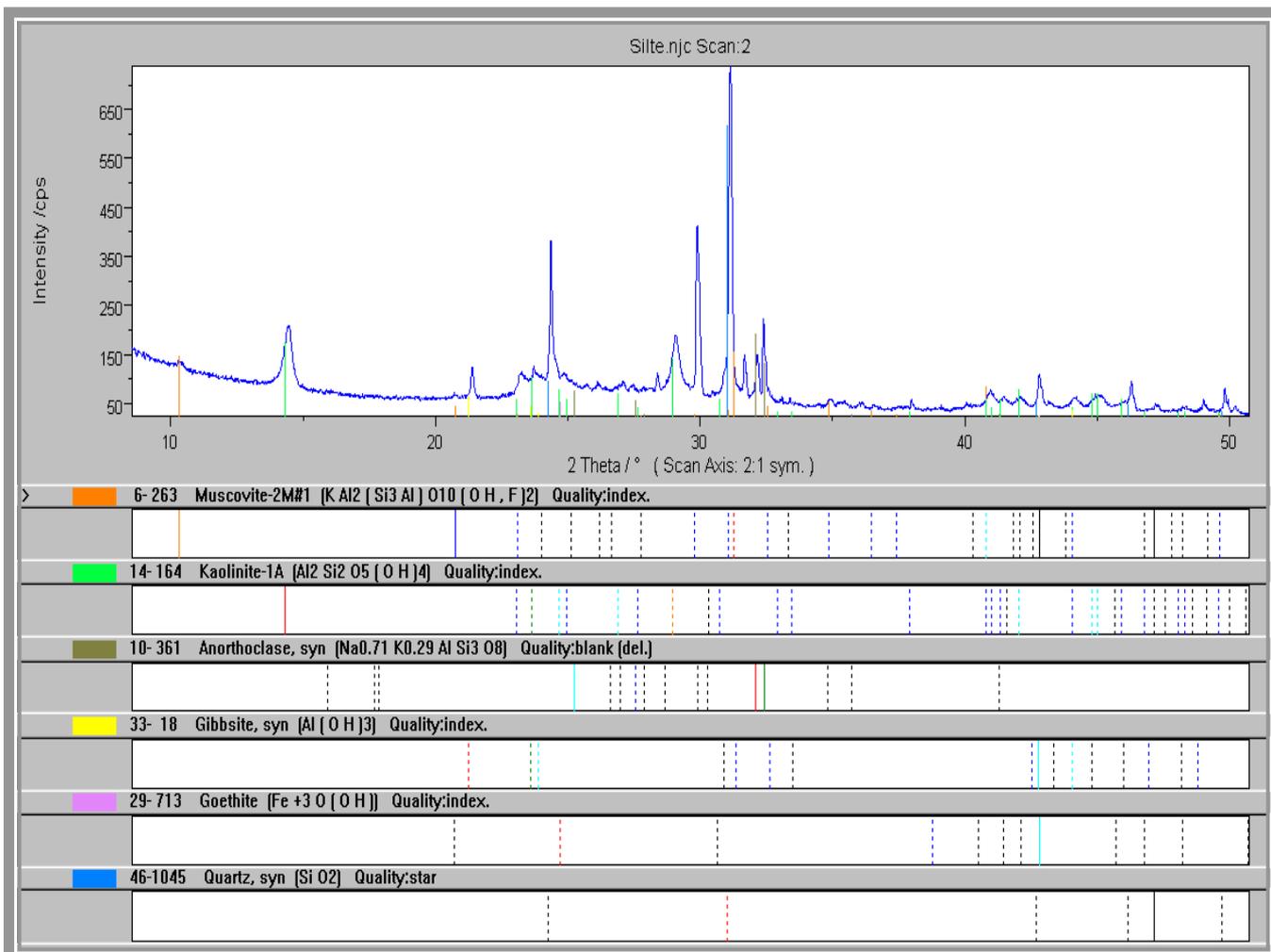


Figura 18 – Difratoograma de raios X e identificação das 6 fases cristalinas presentes na fração silte: muscovita, caulinita, anortoclásio, gibbsite, goetita e quartzo.

A Fig. 18 apresenta o difratograma obtido para a fração silte, onde foram identificados os picos de caulinita, gibbsite, goetita e quartzo (presentes também na fração argila), e também a anortoclásio  $Na_{0,71}K_{0,29}AlSi_3O_8$  e a muscovita  $[KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2]$ . A Fig. 19 apresenta o espectro de difração de raios X para a fração areia, onde foram identificados os picos da caulinita, quartzo, óxido de silício  $[SiO_2]$  e também a possível presença de microclina  $KAlSi_3O_8$ .

Nas figuras 20 e 21 os difratogramas das três frações e do solo natural são apresentados juntos, para melhor visualização. A separação do solo natural em frações foi de grande contribuição para a identificação de fases minoritárias, como a goetita, a muscovita e o anortoclásio, que não apresentaram picos no difratograma do solo total devido à sua pequena proporção em relação à amostra completa. Após

a separação granulométrica observamos, no difratograma da fração silte, a presença dos picos  $(\bar{1},1,4)$  e  $(006)$  da muscovita, aproximadamente em  $30^\circ$  e  $31^\circ$ , e dos picos mais intensos do anortoclásio aproximadamente em  $32^\circ$  (ver fichas no anexo A.1). A presença dessas fases minoritárias foi confirmada através do refinamento de Rietveld (seção 5.3).

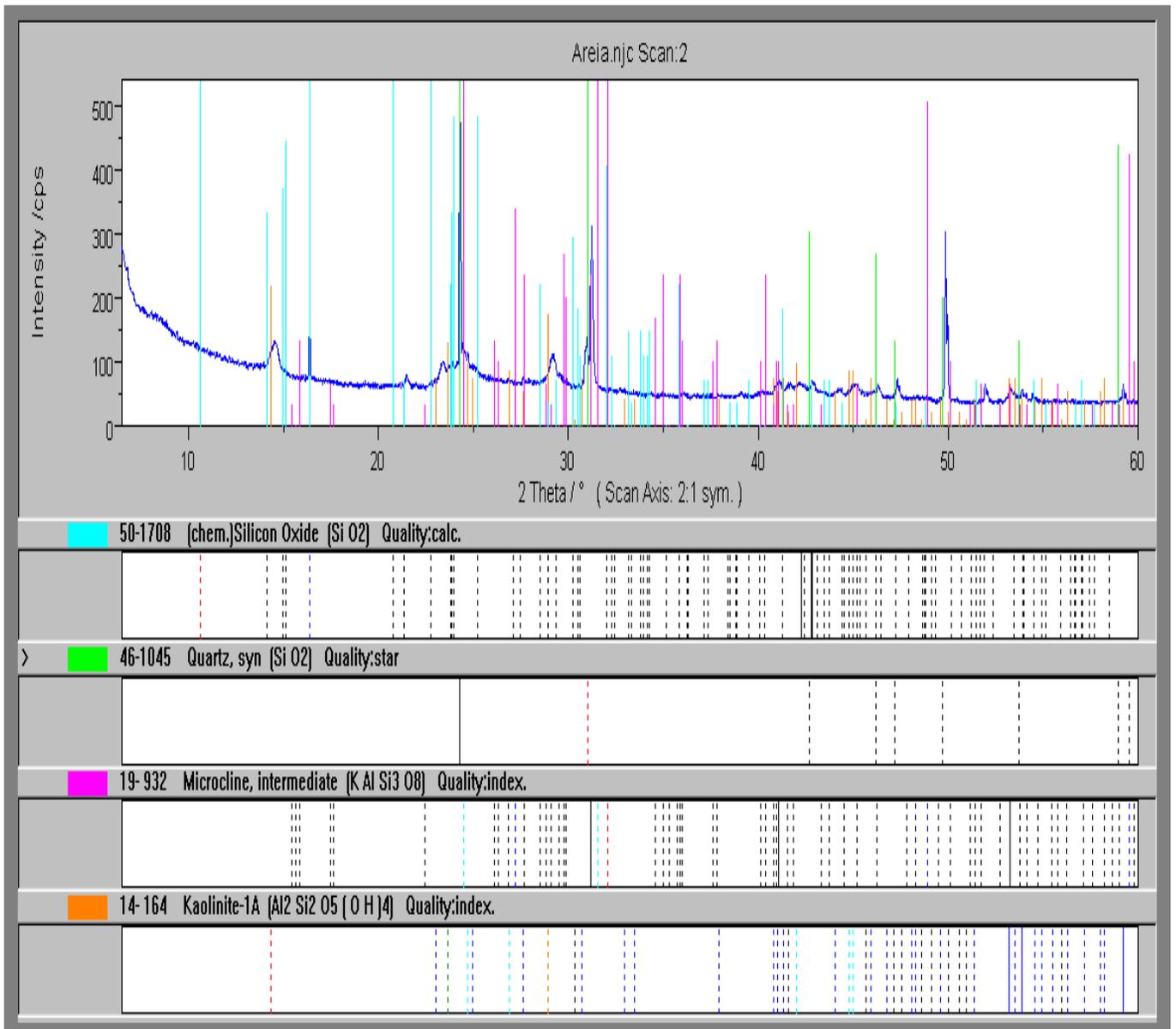


Figura 19 – Difratograma de raios X e identificação das fases cristalinas presentes na fração areia: caulinita, quartzo, óxido de silício, e a possível presença de microclina.

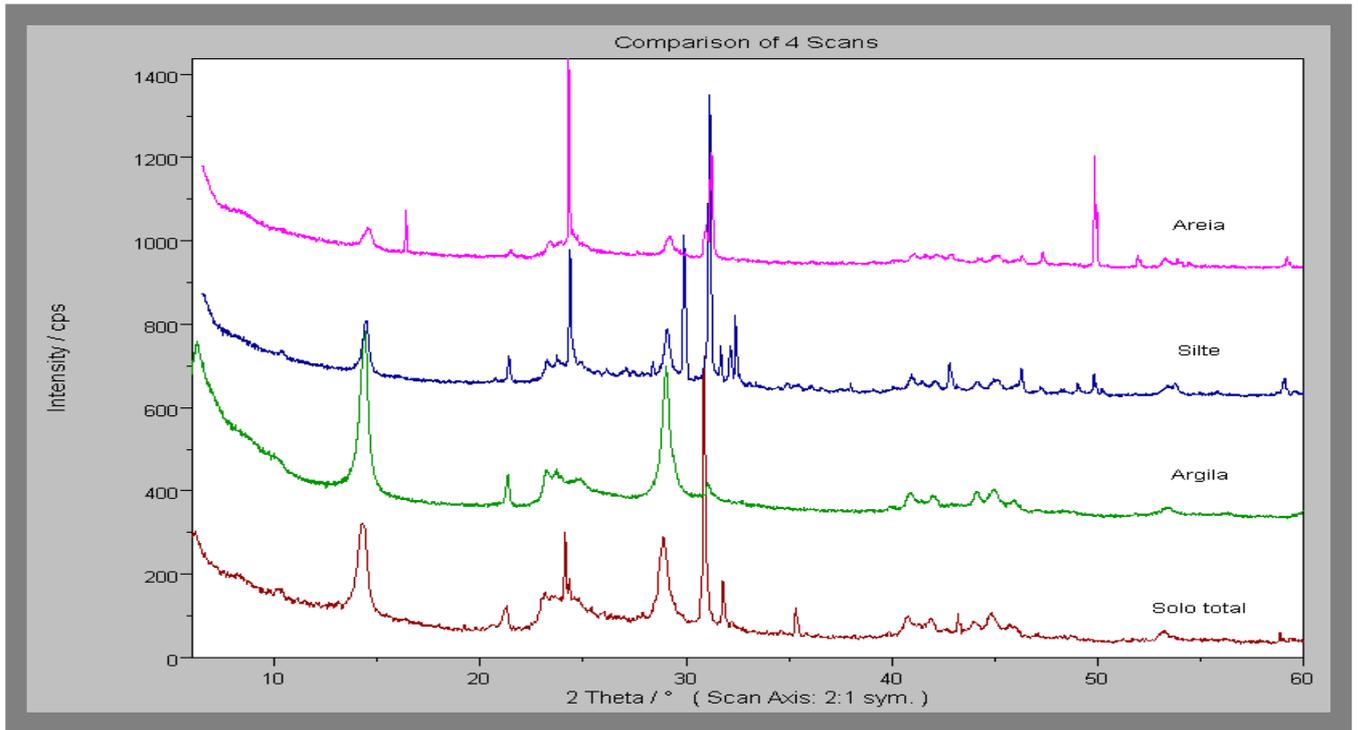


Figura 20 – Comparação entre os difratogramas do solo natural e das frações argila, silte e areia.

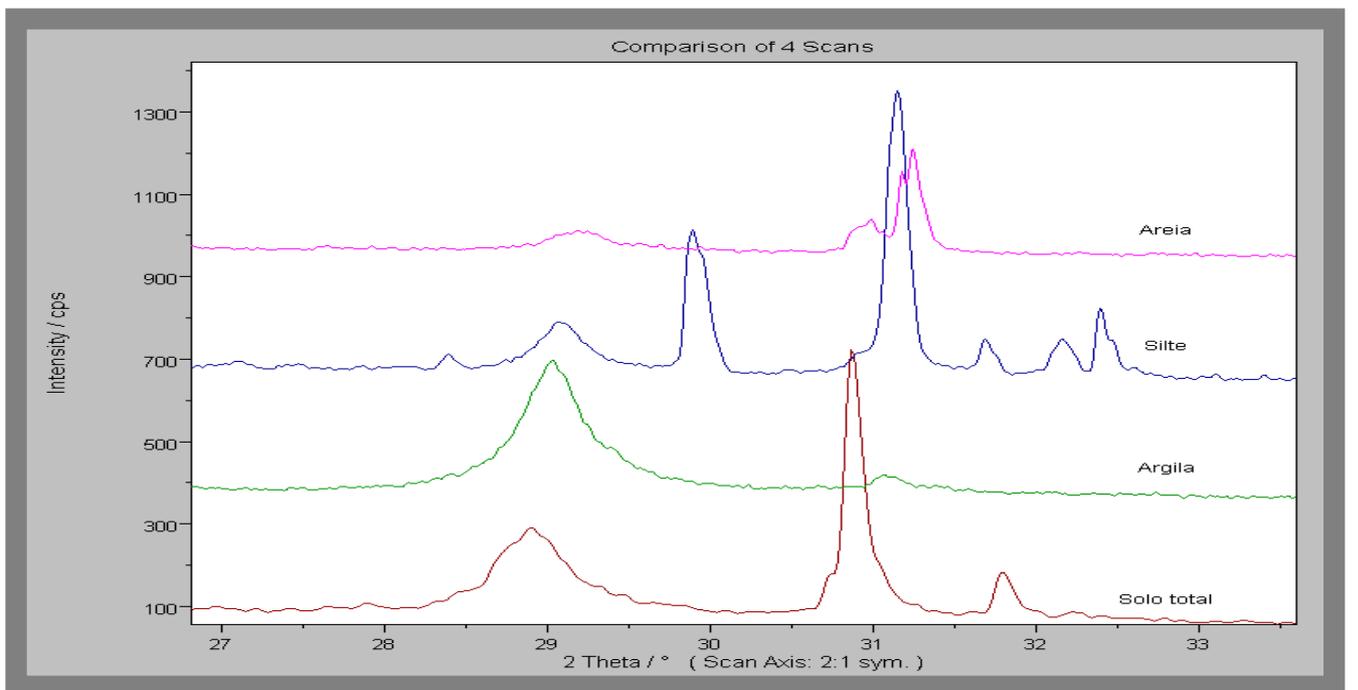


Figura 21 – Detalhe da região entre 26,7° e 33,5° dos difratogramas do solo natural e suas quatro frações.

### V.3 – APLICAÇÃO DO MÉTODO DE RIETVELD

Com os resultados da seção anterior nota-se que o material estudado apresenta estruturas cristalinas complexas, sendo que seus picos apresentam vizinhanças muito próximas, provocando a superposição das suas intensidades. Neste caso a análise quantitativa pelo método convencional não apresentará resultados confiáveis, e o método de Rietveld torna-se uma ferramenta analítica de grande importância. As separações das linhas sobrepostas foram realizadas com a ajuda do software *GSAS-EXPGUI*. Na figura 22 apresentamos o melhor resultado obtido após o refinamento de Rietveld para a fração argila, considerando como dados de entrada as 5 fases identificadas (caulinita, gibsitita, quartzo, goetita e ilita), bem como os parâmetros apresentados nas tabelas 1, 6, 7 e 9. A quantificação destas fases, e os índices de qualidade do ajuste ( $\chi^2$ ,  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ) são apresentados na tabela 14.

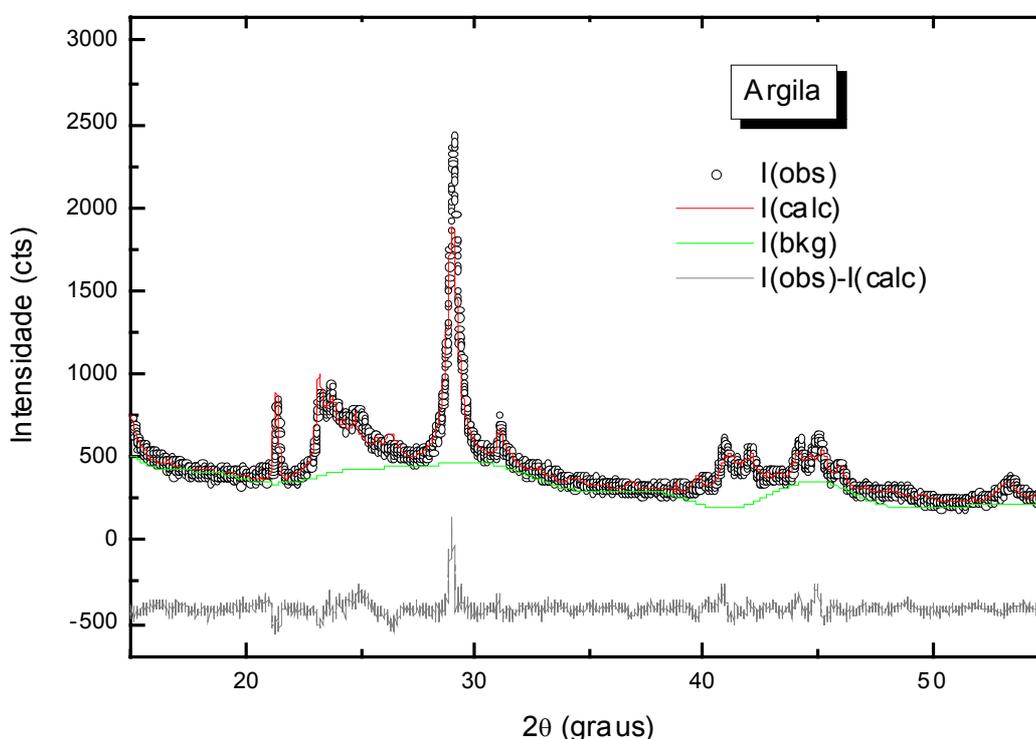


Figura 22 – Difratograma observado experimentalmente e difratograma calculado pelo método de Rietveld para a fração argila.

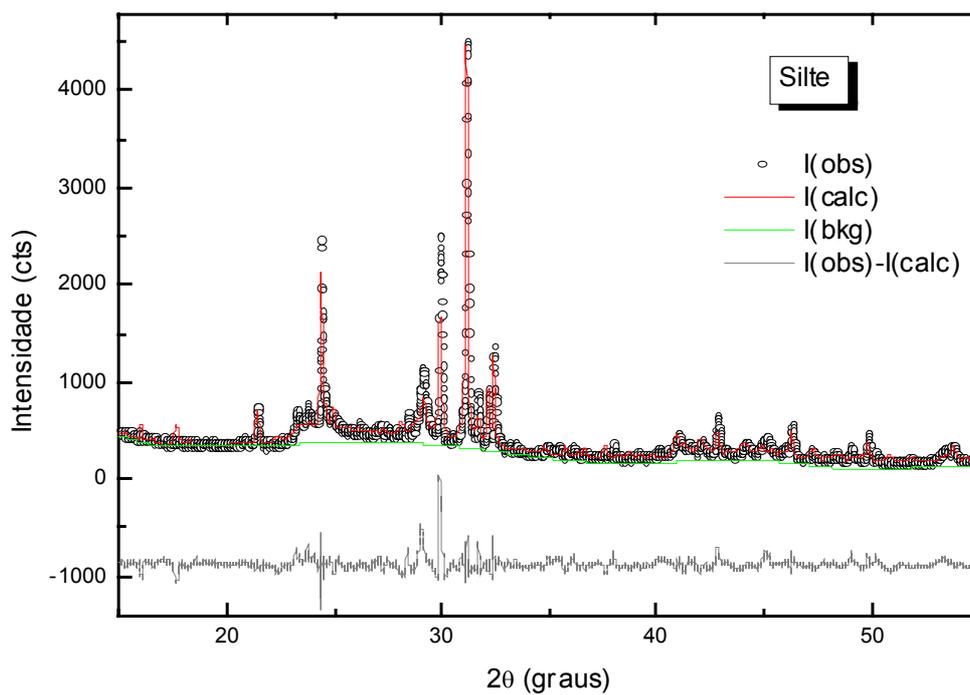


Figura 23 – Difratoograma observado experimentalmente e difratoograma calculado pelo método de Rietveld para a fração silte.

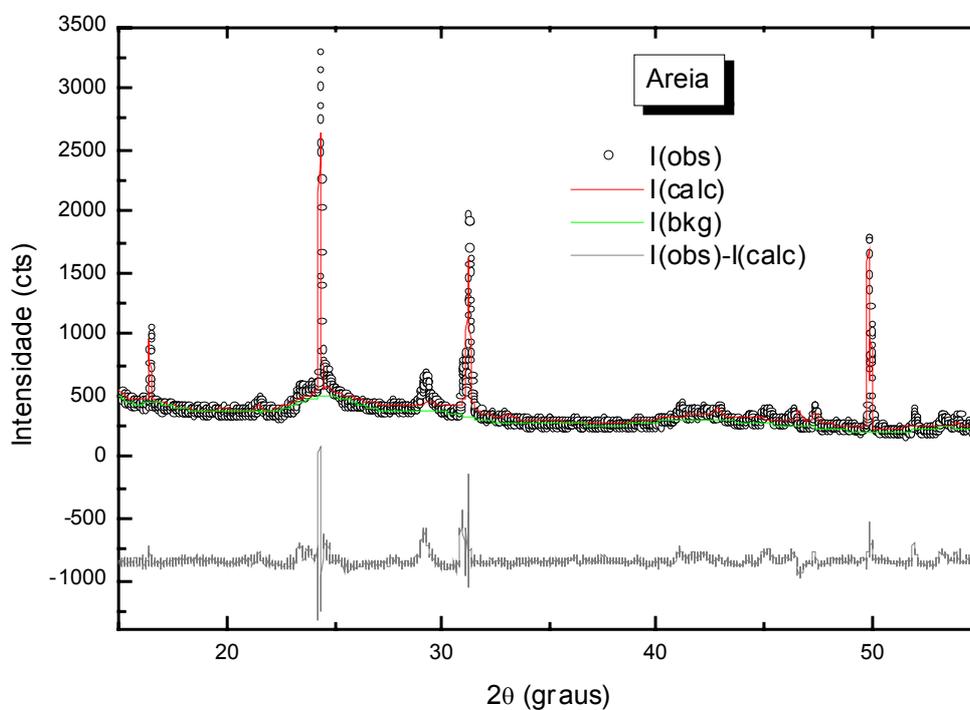


Figura 24 – Difratoograma observado experimentalmente e difratoograma calculado pelo método de Rietveld para a fração areia.

Tabela 14 – Resultados do refinamento de Rietveld e quantificação das fases cristalinas identificadas na fração argila.

Fase	Caulinita	Ilita	Gibsitita	Quartzo	Goetita
Grupo Espacial	C1	C 1 2/c 1	P 1 21/n 1	P 32 2 1	P n m a
a (Å)	5.128(5)	5.137(3)	8.710(3)	4.921(4)	9.957(2)
b (Å)	8.797(3)	8.62(1)	5.031(1)	4.921(4)	3.026(1)
c (Å)	7.368(2)	20.4(1)	9.741(1)	5.390(9)	4.594(2)
$\alpha$ (°)	95.89(4)	90.000	90.000	90.000	90.000
$\beta$ (°)	103.76(7)	94.8(3)	94.64(4)	90.000	90.000
$\gamma$ (°)	90.4(1)	90.000	90.000	120.000	90.000
Volume (Å <sup>3</sup> )	321.0(3)	899(7)	425.5(1)	113.0(1)	138.43(9)
Porcentagem em massa (%)	36,29(9)	43,4(3)	17,7(2)	1,15(9)	1,4(5)
$R_{wp} = 7.57\%$ $R_p = 5.86\%$ $R_{Bragg} = 4.85\%$ $\chi^2 = 2.834$					

Tabela 15 – Resultados do refinamento de Rietveld e quantificação das fases cristalinas identificadas na fração silte.

Fases	Quartzo	Anortoclásio	Muscovita	Caulinita	Gibsitita	Goetita
Grupo Espacial	P 32 2 1	C -1	C 1 2/c 1	C 1	P 1 21/n 1	P n m a
a (Å)	4.9518(2)	8.426(1)	5.36(3)	5.07(2)	8.625(9)	9.941(9)
b (Å)	4.9518(2)	12.502(3)	7.36(6)	8.99(2)	5.053(8)	3.156(2)
c (Å)	5.4509(5)	7.1283(7)	33.8(3)	7.564(8)	9.625(3)	4.639(3)
$\alpha$ (°)	90.000	93.05(2)	90.000	80.5(2)	90.000	90.000
$\beta$ (°)	90.000	115.530(7)	120.2(6)	104.7(2)	94.70(8)	90.000
$\gamma$ (°)	120.000	89.99(2)	90.000	87.4(3)	90.000	90.000
Volume (Å <sup>3</sup> )	115.752(7)	676.4(2)	1153(11)	327(1)	418.0(6)	145.5(1)
Porcentagem em massa (%)	39,5(2)	22,6(2)	17,1(7)	15,8(6)	3,3(2)	1,7(1)
$R_{wp} = 11.52\%$ $R_p = 8.26\%$ $R_{Bragg} = 16.66\%$ $\chi^2 = 5.929$						

Tabela 16 – Resultados do refinamento de Rietveld e quantificação das fases cristalinas identificadas na fração areia.

Fase	Quartzo	Caulinita	Gibbsita
Grupo Espacial	P 32 2 1	C 1	P 1 21/n 1
a (Å)	4.89603(7)	5.6(1)	8.50(3)
b (Å)	4.89603(7)	8.3(2)	4.82(1)
c (Å)	5.3342(7)	7.5(1)	9.61(1)
$\alpha$ (°)	90.000	101(2)	90.000
$\beta$ (°)	90.000	107(2)	91.7(2)
$\gamma$ (°)	120.000	80(3)	90.000
Volume (Å <sup>3</sup> )	110.74(1)	324(7)	394(1)
Porcentagem em massa (%)	34,0(2)	55,9(6)	10,5(5)
$R_{wp} = 11.64\%$	$R_p = 8.56\%$	$R_{Bragg} = 9.67\%$	$\chi^2 = 4.961$

Para realizar os refinamentos foi necessário considerar o efeito de orientação preferencial. Na fração silte foi considerado a orientação preferencial dos grãos de quartzo (101), caulinita (001), anortoclásio (210) e muscovita (006). Para a fração areia foi levada em consideração a orientação preferencial na direção (100) para o quartzo, assim como a direção (001) para a caulinita. Os efeitos de orientação preferencial dificultaram muito o processo de refinamento, reduzindo a qualidade do ajuste das intensidades experimentais, como pode ser observado nas Figs. 23 e 24. Mesmo evitando experimentalmente este efeito através da preparação cuidadosa das amostras para as medidas de DRX, a presença de grãos de maiores dimensões nas frações areia e silte, dificultou o controle da orientação preferencial.

Como esperávamos, a boa qualidade do ajuste permitiu quantificar as fases minoritárias (goetita, anortoclásio e muscovita). Observa-se também a presença de quartzo na fração argila (1% em massa) bem como a presença não desprezível de caulinita na fração areia. Este efeito foi atribuído a grãos finos de argila (< 2  $\mu\text{m}$ ) aderidos aos grãos maiores de areia (> 60  $\mu\text{m}$ ), permanecendo parcialmente aderidos após o processo de defloculação e peneiramento que foi realizado com a finalidade de separar as frações granulométricas.

## V.4 – PROPRIEDADES TÉRMICAS

As difusividades térmicas das frações argila e silte que compõem o solo natural argiloso foram obtidas utilizando a técnica fotoacústica de célula aberta (laser He-Ne), com incidência traseira de radiação e varredura entre 10 a 20 Hz. Inicialmente, foram realizados alguns testes com as amostras em diversas faixas de frequência compreendidas entre 10 e 200 Hz, onde foi observado que todas as amostras comportaram-se como opticamente opacas e termicamente grossas, atendendo aos padrões exigidos de espessura  $l_s$  e de comprimento  $\mu_s$  para obtenção da difusividade térmica das amostras.

As Figs. 25, 26 e 27 ilustram curvas semilogarítmicas, onde a amplitude do sinal fotoacústico  $S$ , dada pela equação 63, é graficada em função da raiz quadrada da frequência de modulação  $f$ .

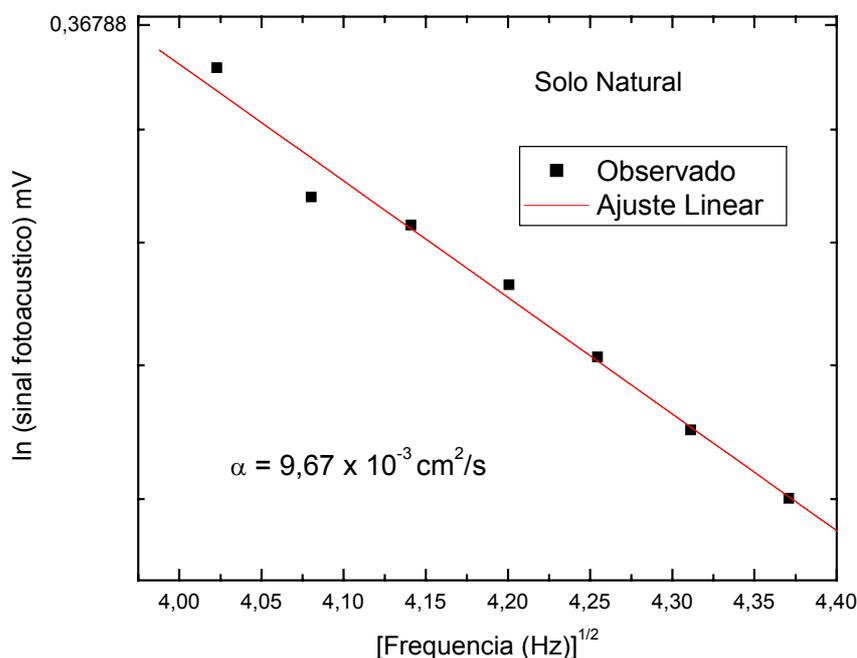


Figura 25 - Amplitude do sinal fotoacústico em função da raiz quadrada da frequência de modulação para o solo natural total.

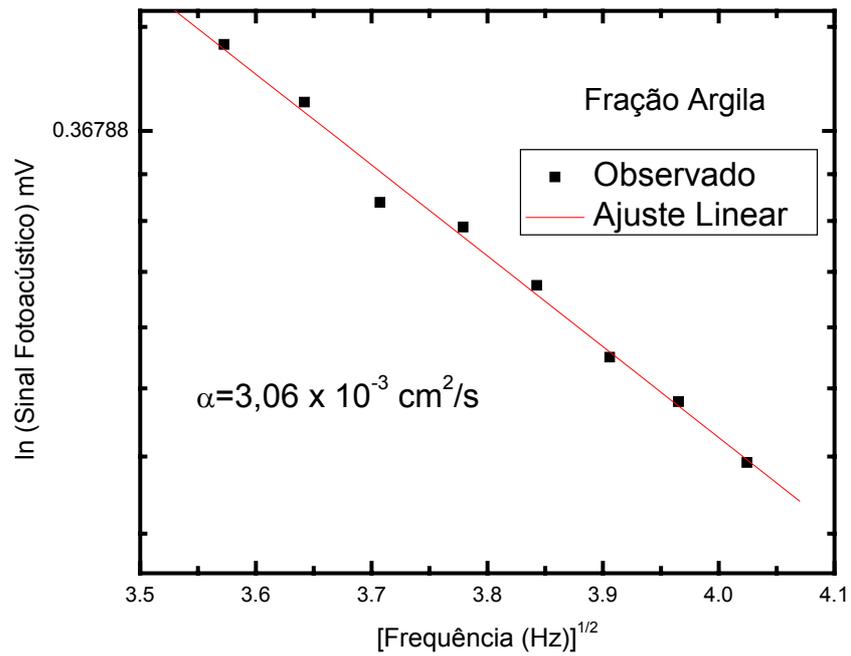


Figura 26 - Amplitude do sinal fotoacústico em função da raiz quadrada da frequência de modulação para a fração argila.

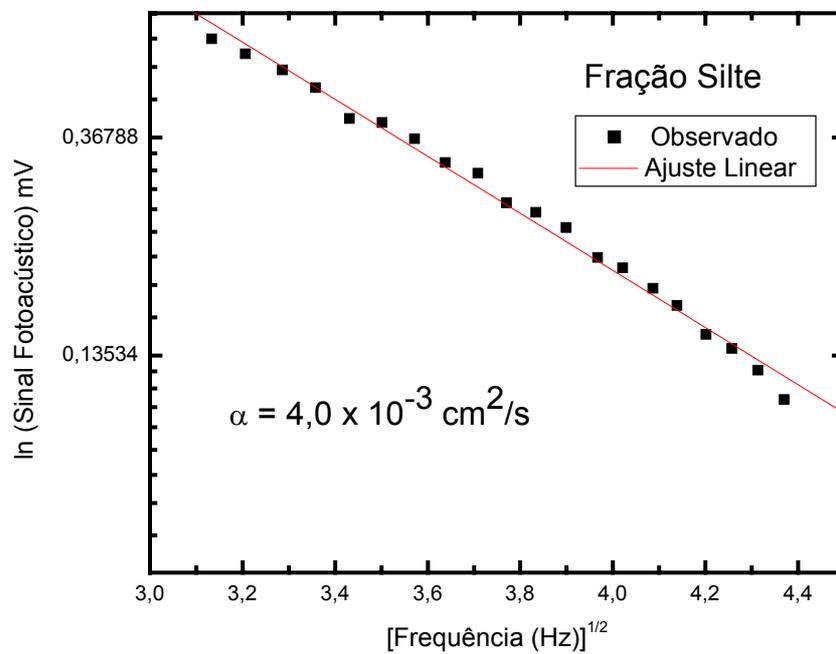


Figura 27 - Amplitude do sinal fotoacústico em função da raiz quadrada da frequência de modulação para a fração silte.

Em seguida, para a determinação da capacidade térmica específica foi utilizada a técnica fototérmica de iluminação contínua descrita na seção IV.5.2. Quando a amostra alcançou o regime de equilíbrio de temperatura a fonte de luz foi desligada e a amostra passou a emitir o calor absorvido até retornar à temperatura ambiente. Nas figuras 28 a 30 apresentamos as curvas experimentais de subida e descida da temperatura, bem como as curvas teóricas dadas pelas equações 65 e 66, cujo ajuste permitiu determinar os valores  $\rho c$ .

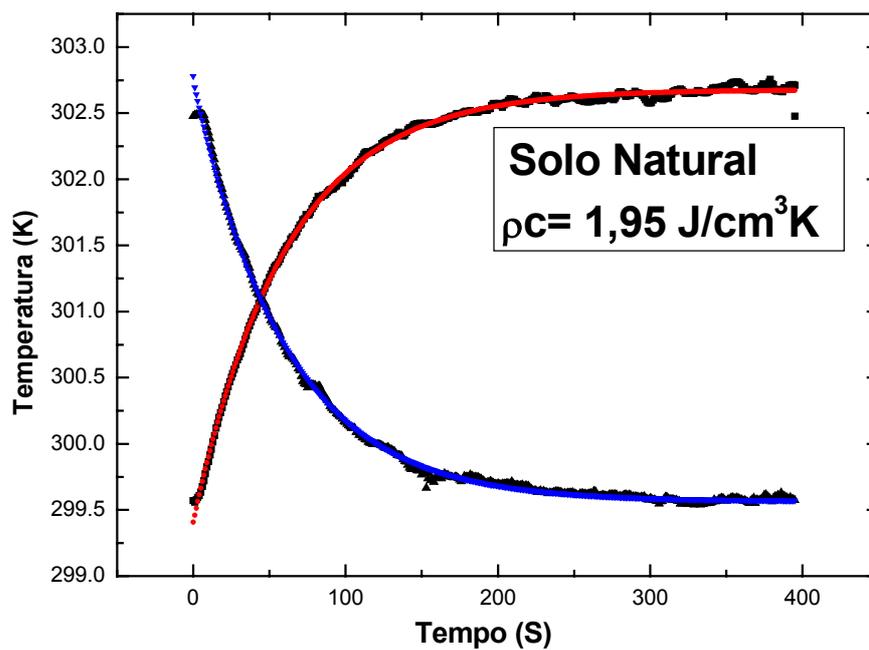


Figura 28 - Comportamento da variação da temperatura em função do tempo do solo natural total.

Os valores da condutividade térmica e da efusividade térmica foram obtidos aplicando-se as equações (40) e (41), e todos os resultados estão organizados na tabela 17.

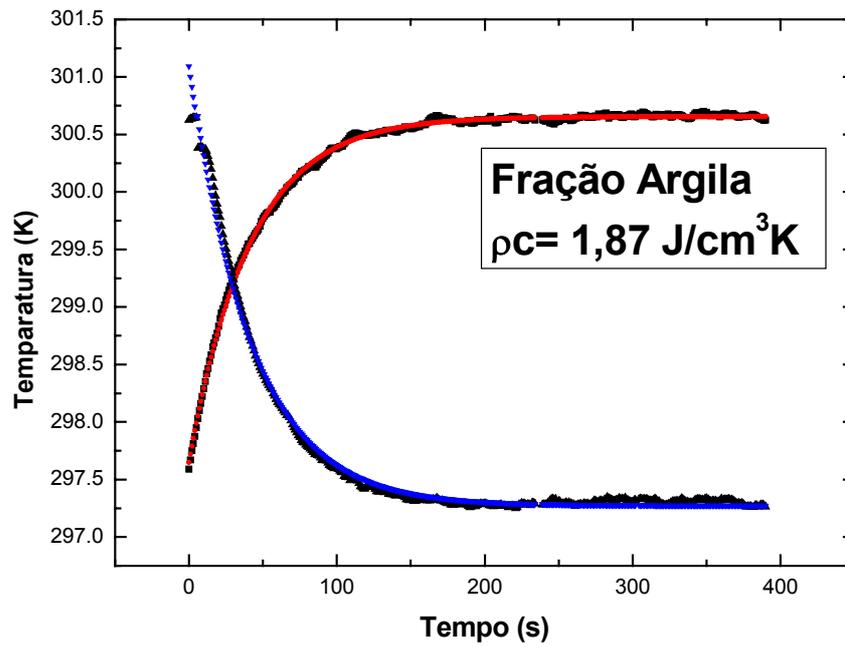


Figura 29 - Comportamento da variação da temperatura em função do tempo para a fração argila.

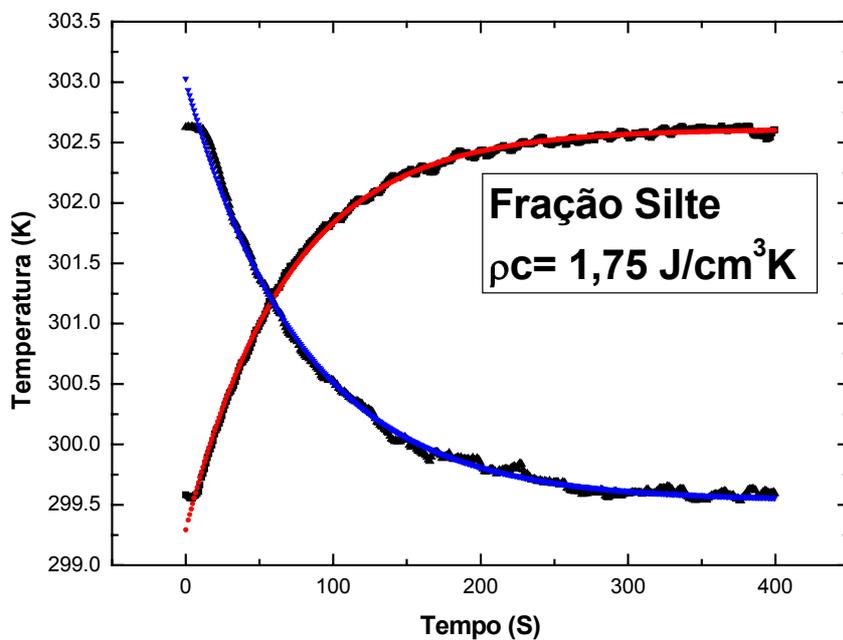


Figura 30 - Comportamento da variação da temperatura em função do tempo para a fração silte.

Tabela 17: Propriedades térmicas do solo natural e frações argila e silte

Amostra	$\alpha$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\rho c$ (J/cm <sup>3</sup> K)	k (W/cmK)	e (Ws <sup>1/2</sup> cm <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> )
Solo natural	$9,7 \times 10^{-3}$	1,95	$18,9 \times 10^{-3}$	0,19
Fração argila	$3,1 \times 10^{-3}$	1,87	$5,8 \times 10^{-3}$	0,10
Fração silte	$4,0 \times 10^{-3}$	1,75	$7,0 \times 10^{-3}$	0,11

Podemos encontrar na literatura trabalhos envolvendo as propriedades térmicas da fração argila (Alexandre *et al.*, 1999) ou trabalhos envolvendo propriedades térmicas para amostras de solo integral (Toledo, 2003). No caso de Alexandre *et al.*(1999) uma amostra de argila tratada termicamente a 300 °C apresentou uma difusividade de  $1,5 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s, valor inferior ao observado neste trabalho, porém da mesma ordem de grandeza. Estes autores relatam também um valor inferior para a capacidade térmica específica ( $\rho c = 0,43$  J/cm<sup>3</sup>K) e superior para a condutividade térmica  $k = 6,6 \times 10^{-3}$  W/cmK da argila. Esta discrepância pode ser atribuída a alteração da amostra pelo tratamento térmico a 300 °C, em particular à eliminação de água adsorvida, sem alteração na cristalinidade da amostra (Toledo, 2003).

Os valores obtidos para a difusividade térmica  $\alpha$  podem ser relacionados com os resultados obtidos por DRX, onde podemos observar uma baixa proporção de quartzo para a fração argila enquanto no solo natural e nas frações silte e areia sua presença é mais significativa (tabelas 14 a 16). Observamos que a fração argila apresentou um menor valor de difusividade térmica em relação à fração silte e ao solo natural (tabela 17), levando a crer que a quantidade de quartzo influencia diretamente o valor de difusividade do solo ( $\alpha_{\text{quartzo}} = 10,4 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s; Bento, 1990)

Também é importante mencionar que o alto valor da difusividade do solo total em relação às frações argila e silte se dá ao fato de ser uma amostra natural, na qual não foi realizado nenhum tratamento térmico, o que por sua vez possibilita uma forte presença de matéria orgânica.

A técnica fototérmica de iluminação contínua possibilitou determinar os valores da capacidade térmica específica, e através dos valores obtidos podemos observar a semelhança das amostras quanto à absorção e armazenamento de calor.

O conhecimento das propriedades térmicas para a fração silte foi muito importante para este trabalho, pois evidenciaram uma forte contribuição da fração areia para o solo natural. A determinação das propriedades térmicas da fração areia através das técnicas utilizadas nas demais amostras não foi possível devido à impossibilidade de se preparar pastilhas através da compressão da amostra sem deformar a estrutura do material.

## V.5 – ÁREA SUPERFICIAL BET

Tabela 18 - Resultados da análise de área superficial.

Amostra	Área superficial – BET (m <sup>2</sup> /g)
Solo natural	2,91
Fração argila (< 2 μm)	18,43
Fração silte (2 a 60μm)	6,22
Fração areia (60 a 200μm)	5,34

Os resultados apresentados na tabela 18, em combinação com a tabela 12, permitem analisar a influência de cada fração granulométrica na área superficial do solo natural. A fração majoritária da argila (56,1 % em massa do solo total) apresentou uma área superficial de 18,43 m<sup>2</sup>/g, enquanto que a fração intermediária silte (40,1 % em massa do solo total) apresentou área superficial de 6,22 m<sup>2</sup>/g e a fração minoritária areia (3,8 % em massa do solo total) apresentou a menor área superficial, de 5,34 m<sup>2</sup>/g, ou seja, as frações silte e areia são as contribuições dominantes para a área superficial de 2,91 m<sup>2</sup>/g observado para o solo total. Sendo assim, estudos que avaliam fatores como a porosidade dos materiais cerâmicos após a queima, um fator fortemente relacionado com a sua área superficial, precisam prestar especial atenção à fração silte.

## Capítulo VI

### CONCLUSÃO

O solo natural mostrou a predominância da fração argila com 56,1% em massa, bem como a forte contribuição da fração silte com 40,1% em massa, e uma presença minoritária de areia com 3,8% em massa. Essa distribuição comprova que se trata de um solo predominante argiloso, apropriado para utilização como matéria-prima para produtos cerâmicos, devido à plasticidade conferida pelos minerais presentes na fração argila.

Além de evidenciar que a fração argila predomina, observamos que a fração silte também tem grande influência nas características do solo natural, uma vez que sua percentagem em massa é significativa.

O fracionamento do solo natural permitiu reduzir o número de fases cristalinas por amostra, facilitando a identificação de fases minoritárias e reduzindo o grau de superposição dos picos de Bragg. Porém, a complexidade estrutural dos argilominerais limita fortemente a análise quantitativa utilizando métodos tradicionais. Neste caso, o método de Rietveld mostrou-se um poderoso aliado para a análise quantitativa de misturas de minerais argilosos.

Os resultados das propriedades térmicas das frações argila e silte mostraram grande semelhança entre si. As propriedades térmicas do solo *in natura*, no entanto, mostraram valores acentuadamente maiores, principalmente a difusividade, a condutividade e a efusividade térmicas. Conclui-se que a fração minoritária areia, em particular a fase quartzo, pode estar contribuindo significativamente para este aumento.

Os resultados do método de BET comprovaram que a fração silte apresenta grande contribuição para o valor de área superficial do solo natural.

## Capítulo VII

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Almond, D.P., Patel, P.M. (1996) *Photothermal Science and Techniques*. 1 ed. London: Chapman & Hall, 237p.

Alexandre, J.; Saboya, F.; Marques, B.C.; Ribeiro, M.L.P. ; Salles, C.; Silva, M.G.da; Sthel, M.S.; Auler, L.T. and Vargas, H. (1999) Photoacoustic Thermal Characterization of Kaolinite Clays. *The Analyst*. 124: 1209-1214.

Associação Brasileira de Normas e Técnicas (1984a) Determinação do Limite de Plasticidade: Procedimento, NBR 7180. Rio de Janeiro, RJ.

Associação Brasileira de Normas e Técnicas (1984b) Determinação do Limite de Liquidez: Procedimento, NBR 6459. Rio de Janeiro, RJ.

Bell, A.G. (1880) On the Production and Reproduction of Sound by Light *American Journal of Science* 20: 305-324.

Bento, A.C. (1990) Caracterização de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais por Espectroscopia Fotoacústica - Tese de Doutorado, apresentada no IFGW-UNICAMP, Campinas.

Bish, L.D. and Post, E.J. (1989) *Reviews in Mineralogy* , vol.20 , Modern Powder Diffraction; The Mineralogical Society of America, Washington ,D.C.

Borie, B. (1981) An Estimate of the Surface Roughness Effect. *J. Appl. Cryst.* 14: 219 - 222.

Bragg, L. (1992) *The development of X-ray analysis*, Ed. Dover, New York.

Brindley, G.W. (1945) On the Effect of Grain or Particle Size on X ray Reflections *.Philos.Mag.36: 347-369.*

Carvalho, F.M.S. (1996) Refinamento da Estrutura Cristalina de Quartzo, Coríndon e Criptomelana utilizando o Método de Rietveld. São Paulo, (Dissertação de Mestrado-Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo) p.73.

Cullity, B.D. (1967) *Elements of X ray Diffraction*. Addison-WesleyPub.Company, Inc.,London,.

Cullity, B.D. and Stock, S.R. (2001) *Elements of X-Ray Diffraction*, Ed. Prentice Hall, New Jersey.

Dollase, A. W. (1986) Correction of Intensities for Preferred Orientation in Powder Diffractometry : Application of the March Model. *J.Appl.Cryst.19:267-272,*

Francio, E. (1999) Aplicação do Método de Rietveld para Análise Quantitativa de Fases dos Polimorfos da Zircônia por Difração de Raios X. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear-Aplicações) – São Paulo-SP, Universidade de São Paulo - USP.

Grim, R.E. (1963) Gênese das Argilas. *Revista Cerâmica*. São Paulo. IX

Hall, M.M. (1977) The Approximation of Symmetric X ray Peaks by Pearson type VII distributions. *J.Appl.Cryst.10: 66-68.*

Hill, J.R. and Madsen, C.I. (1987) Data Collection Strategies for Constant Wavelength Rietveld Analysis. *Powder Diffraction 2*, p. 146-163.

Hill, J.R. and Madsen, C.I. (1984) The Effect of Profile Step Counting Time on the Determination of Crystal Structure Parameters by X ray Rietveld Analysis. *J. Appl. Cryst.* 17: 297-306.

Hill, J.R. and Howard, J.C.; (1987) Quantitative Phase Analysis from Neutron Powder Diffraction Data Using Rietveld Method. *J. Appl. Cryst.* 20: 467-474.

Klug, H.P. and Alexander, L.E. (1974) *X ray Diffraction Procedures*; John Wiley & Sons, Inc., New York.

Lara, R.J. (1986) *Fundamentos de Cristalografia Física*, Departamento de Física, Universidade Nacional de Colombia, The General Secretary of the Organization of American States, Washington, D.C..

Larson, A.C. and Von Dreele, R.B. (1988) GSAS Generalized Structure Analysis System LAUR 86-748. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM 87545.

Lima, J.A.P. (1999) Desenvolvimento e Performance de Detectores para o Estudo das Propriedades Térmicas e Ópticas de Líquidos. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais). Campos dos Goytacazes, RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense.

Madsen, C.I. and Hill, J.R. (1988) Effect of Divergence and Receiving Slit Dimensions on Peak Profile Parameters in Rietveld Analysis of X ray Diffractometer Data. *J. Appl. Cryst.* 21:398-405.

Mandelis, A. and Teng, Y.C. and Royce, B.S.H. (1979) Phase Measurements in the Frequency Domain Photoacoustic Spectroscopy; *J. Appl. Phys.* 50 (11), 7138.

Marquezini, M.V, (1990) Aplicação da Espectroscopia Fotoacústica ao estudo "IN VIVO" da Toxicidade Metálicas em Plantas. Tese de Mestrado em Física – Campinas-SP, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 89p.

McCusker, L.B.; Von Dreele, R.B; Cox, D.E; Louër, D. and Scardi, P.(1999) Rietveld Refinement Guidelines. *J Appl.Cryst.* 32: 36-50.

Moore, D.M. and Reynolds Jr., D.C. (1997) *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Second edition. New York: Oxford University Press.

Morse, P. M. (1943) *Vibrations and Sound*, Mc Graw-Hill, New York, p.193.

Mota, E.V. (2006), *A difração de raios X como ferramenta na análise quantitativa de substâncias sólidas – Monografia Final (Licenciatura em Física) Campos dos Goytacazes – RJ – UENF.*

Oliveira, T.F. (2005), *Análise das incertezas da quantificação de fases pelo método de Rietveld em análise de pó por difração de raios X – Tese (Doutorado em engenharia de produção) Rio de Janeiro-RJ-PUC-Rio.*

Paiva-Santos, C.O. (2004) *Caracterização de materiais pelo método de Rietveld com dados de difração por policristais*. Instituto de Química- Unesp. Disponível em:<<http://www.labcacc.iq.unesp.br>>.

Pastore, E.L. e Fontes, R.M. (1998) *Caracterização e Classificação de Solos*. In: Oliveira, A.M.S. e Brito, S.N.A., *Geologia de Engenharia*. São paulo: Associação Brasileira de Geologia de Engenharia. 197 – 226.

Pitschke, W.; Hermann, H. and Mattern, N. (1993) *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*.8: 75-83.

Post, J.E. and Bish, D.L. (1989) *Rietveld Refinement of Crystal Structures Using Power X-ray Diffraction Data*. *Modern Power Diffraction*, Mineralogical Society of America, 20: 277-308.

“*Powder Diffraction Data File*” (1996) International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA.

Rietveld, H. M. (1967) Line profile of Neutrons Power diffraction Peaks for Structure Refinement. *Act. Crystallographica*, 22:151-152.

Rietveld, H.M.; (1969) A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J.Appl.Cryst.*2: 65-71.

Rosencwaig, A. and Gersho, A. (1976) *J. Appl. Phys.* 47 - 64.

Ruhle, M.; Claussen, N. and HEUER, H.A. (1988) Microestrutural Studies of Y2O3-Containing Tetragonal ZrO2 Polycrystals (Y-TZP) . *Advances in Ceramics*. 24: 352-369.

Salvador, V.L.R. (2005) Separação de Efeitos de Sobreposição de Espectros Obtidos por WDXRF Usando o Método de Rietvel - Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) USP, São Paulo-SP.

Sakata, M. and Cooper, J. M. (1979) An Analysis of the Rietveld Profile Refinement Method. *J.Appl.Cryst.*12: 554-563.

Sessler, G.M.; west, J.E. (1980) *Electrets*, Springer, Berlin, edidado por G.M. Sessler Springer Series em Topics in Applied Physics, 33: 347.

Souza Santos, P. de (1989) *Ciências e Tecnologia de Argilas*. Vol. 1, 2º ed., São Paulo, Edgard Blücher Ltda.

Taylor, C.J. and Matulis, E.C.; (1991) Absorption Contrast Effects in the Quantitative XRD Analysis of Powder by Full Multiphase Profile Refinement. *J.Appl.Cryst.* 24:14-17.

Thompson, P. and Wood, G. I. (1983) X Ray Rietveld Refinement Using Debye-Scherrer Geometry. *J.Appl.Cryst.*20: 458-472.

Toledo, R. (2003) Monitoramento por técnicas fototérmicas e de raios-X da qualidade de materiais cerâmicos da região norte fluminense – Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Campos dos Goytacazes, RJ, UENF.

Vargas, H. and Miranda, L.C.M. (1988) Photoacoustic and Related Photothermal Technique. *Physics Reports (Review Section of Physics Letters)*. North Holland/Amsterdam 161(2): 43 -101.

Vargas, M. (1977) *Introdução à Mecânica dos Solos*. Ed. USP, São Paulo, p. 16-25.

Wiles, D. B. and Young, R. A. (1981) DBWS. *J. Appl. Cryst.* 16: 611-622.

Wiles, B. D. and Young, R. A. (1981) A New Computer Program for Rietveld Analysis of X ray Powder Diffraction Patterns. *J. Appl. Cryst.* 14: 149 -151.

Wiles, B.D. and Young, R. A. (1982) Profile Shape Functions in Rietveld Refinements *J. Appl. Cryst.* 15: 430-438.

Wiles, B.D.; Young, R.A. (1982) Profile Shape Functions in Rietveld Refinements *J. Appl. Cryst.* 15:430-438.

Wilson, M.J. (1999) The Origin and Formation of Clay Minerals in Soils: Past, Present and Future Perspectives. *Clay Minerals*. 34: 7 – 25.

Young, R.A. (1995) Introduction to the Rietveld method. *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography, Cap.1, p.1-38. (IUCr Monographs on Crystallography, Vol.5)

Young, R.A. (1995) *The Rietveld Method*; I. U. C., Oxford University Press Inc., New York.

Young, R.A. (1994) *Using Rietveld Method*; School of Physics, Georgia Institute of Technology; Atlanta.

## ANEXOS

### A.1 – FICHAS JCPDS - ICDD

Nesta pesquisa foram utilizados os padrões PDF (*Powder Diffraction File*) para a identificação das fases cristalinas do solo natural e das frações argila, silte e areia, segundo o JCPDS (*Joint Comitee of Powder Diffraction Standards*) – ICDD (*International Centre for Diffraction Data*):

#### A.1.1- Illita

26-0911		Wavelength= 1.78897				i
(K,H3O)Al2Si3AlO10(OH)2						
Potassium Aluminum Silicate Hydroxide	2 $\theta$	Int	h	k	l	
	10.264	90	0	0	2	
	20.528	50	0	0	4	
	23.034	16	1	1	0	
	23.245	14	1	1	1	
Illite-2M#1	26.588	8b	1	1	3	
Rad.: CoKa	$\lambda$ : 1.7902	Filter: Fe	Beta	d-sp:		
Cut off:	Int.: Diffract.	I/ICor.:				
Ref: Sekino et al., Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., 189 (1973)	27.827	12	0	2	3	
	29.965	14b	1	1	4	
	31.068	100	0	0	6	
	32.464	16	1	1	4	
	34.838	18b	0	2	5	
	36.359	12b	1	1	5	
	37.274	12	1	1	6	
Sys.: Monoclinic	S.G.: C2/c (15)					
a: 5.19	b: 9.00	c: 20.16	A: 0.5767	C: 2.2400		
$\alpha$ :	$\beta$ : 95.18	$\gamma$ :	Z: 4	mp:		
Ref: Ibid.	40.936	12b	1	3	1	
	41.772	8	0	0	8	
	42.590	8	1	3	3	
	47.050	4	2	2	0	
	52.991	50	1	3	6	
	73.271	14	3	3	1	
Dx: 2.820	Dm: 2.790	SS/FOM: F <sub>18</sub> = 2(0.082, .148)				
$\epsilon\alpha$ : 1.579	$\eta\phi\beta$ : 1.602	$\epsilon\gamma$ : 1.618	Sign: - 2V: 37°			
Ref: Ibid.						
Color: White						
Specimen from Tanakami-yama pegmatite, Shiga Prefecture, Japan.						
Chemical analysis (wt.%): Si O2 45.67, Al2 O3 36.88, Mn O 0.82, K2 O 8.90, H2 O 6.78, F 0.64, minor Na2 O, Fe O, Fe2 O3. Density calculated for K1 no H3 O. 2M1 structure. Mica group, diocthdrl-2\ITM\RG subgroup. C.D. Cell: a=20.160, b=9.000, c=5.190, $\beta$ =95.18, a/b=2.2400, c/b=0.5767, S.G.=A2/a(15). Silicon used as an internal stand. PSC: mC84. To replace 9-334 and 15-603. Volume[CD]: 937.83.						



### A.1.3- Gibbsite

33-0018		Wavelength= 1.78897						i			
Al(OH) <sub>3</sub>		2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Aluminum Hydroxide		21.262	100	0	0	2	69.267		5	0	$\bar{3}$
		23.616	70	1	1	0	69.267	8	2	3	0
		23.907	50	2	0	0	70.362	3	2	0	$\bar{6}$
Gibbsite, syn		30.888	17	2	0	$\bar{2}$	74.100		2	1	$\bar{6}$
Rad.: CuK $\alpha$ 1	$\lambda$ : 1.54060	Filter:		d-sp: Diff.			31.335	30	1	1	$\bar{2}$
Cut off:	Int.: Diffract.	I/Icor.: 1.0					32.643	25	1	1	$\bar{2}$
Ref: Cisar, A., Poulsen, K., Dow Chemical Company, Freeport, TX, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1979)							33.482	13	1	0	$\bar{3}$
							42.539	25	3	1	$\bar{1}$
							42.787	40	0	2	1
							43.339	15	0	0	4
Sys.: Monoclinic	S.G.: P2 <sub>1</sub> /n (14)						44.052	55	3	1	1
a: 8.6552	b: 5.0722	c: 9.7161	A: 1.7064	C: 1.9156			44.804	4	1	2	1
$\alpha$ :	$\beta$ : 94.607	$\gamma$ :	Z: 8	mp:			45.986	15	3	1	$\bar{2}$
Ref: Ibid.							46.930	20	0	2	$\bar{2}$
							48.158	2	1	2	$\bar{2}$
							48.814	27	3	1	2
							50.823	4	1	1	4
							51.770	40	3	1	$\bar{3}$
Dx: 2.437	Dm: 2.400	SS/FOM: F <sub>30</sub> = 10(0.025 , 113 )					52.472	3	2	2	$\bar{2}$
							53.295	28	0	2	3
							54.196		1	2	$\bar{3}$
$\omega$ : 1.577	$\eta\omega\beta$ : 1.577	$\epsilon\gamma$ : 1.595	Sign: 2V: 0°				54.196	6	2	2	2
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 663 (1944)							55.534	15	1	2	3
							59.442	30	3	2	$\bar{2}$
							61.413	30	0	2	4
Color: White							62.009	4	1	2	$\bar{4}$
Sample of reagent grade chemical from Matheson, Coleman, and Bell. Optical data on artificial material; measured density on crystals. C.D. Cell: a=9.716, b=5.072, c=8.655, $\beta$ =94.61, a/b=1.9156, c/b=1.7064, S.G.=P2 <sub>1</sub> /n(14). Silicon used as an internal stand. PSC: mp56. To replace 1-263, 1-264, 1-265, 1-266, 7-324 and 12-460 and validated by calculated pattern 29-41. Mwt: 78.00. Volume[CD]: 425.17.							63.602	4	1	2	4
							64.147	30	3	1	4
							65.316		1	3	0
							65.316	9	2	2	$\bar{4}$
							68.340	7	4	1	$\bar{4}$
							68.639	7	3	1	5



© 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.1

## A.1.4- Anortoclásio

10-0361 Wavelength= 1.78897

Na <sub>0.71</sub> K <sub>0.29</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	2θ	Int	h	k	l
Potassium Sodium Aluminum Silicate	15.918	10	$\bar{1}$	0	1
	17.691	4	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1
	17.877	2	$\bar{1}$	1	1
Anorthoclase, syn	25.253	40	$\bar{2}$	0	1
Rad.: Cu    λ: 1.54056    Filter:    d-sp:	26.602	10	1	$\bar{1}$	1
Cut off:    Int.:    I/Icor.:	26.976	10	1	1	1
Ref: Donnay, Donnay, Am. J. Sci. Bowen, 115 (1952)	27.562	30	$\bar{1}$	3	0
	27.903	16	2	0	0
	28.652	4	$\bar{1}$	$\bar{3}$	1
	29.929	10	$\bar{1}$	$\bar{1}$	2
	30.269	10	$\bar{1}$	1	2
Sys.: Triclinic    S.G.: P $\bar{1}$ (2)	32.103	100	$\bar{2}$	0	2
a: 8.279    b: 12.949    c: 7.149    A: 0.6394    C: 0.5521	32.422	70	0	0	2
α: 91.31    β: 116.3    γ: 90.11    Z: [4]    mp:	34.838	10	1	$\bar{3}$	1
Ref: Ibid.	35.740	16	1	3	1
	41.290	16	$\bar{3}$	1	2

Dx: 2.581    Dm:    SS/FOM: F<sub>16</sub> = 18(.0100 , 90)

C.D. Cell: a=8.198, b=12.949, c=7.149, α=91.31,  
β=115.13, γ=88.75, a/b=0.6331, c/b=0.5521, S.G.=P-1(2).  
PSC: aP52. Deleted by 9-478. Mwt: 266.89. Volume[CD]: 686.83.

 © 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.1

## A.1.5- Goethite

29-0713		Wavelength= 1.78897							i		
Fe+3O(OH)	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l	
Iron Oxide Hydroxide	20.695	12	0	2	0	102.806	1	4	1	0	
	24.695	100	1	1	0	105.156	1	2	4	2	
	30.663	10	1	2	0						
Goethite	38.799	35	1	3	0						
	40.522	12	0	2	1						
Rad.: CoK $\alpha$	$\lambda$ : 1.7902	Filler:	d-sp:			41.461	4	1	0	1	
Cut off:	Int.: Diffract.	I/Icor.:			42.124	10	0	4	0		
Ref: Harrison, R. et al., Bull. Geol. Surv. G.B., 52, 51 (1975)			42.827	50	1	1	1				
			45.710	1	2	0	0				
			46.784	14	1	2	1				
			48.214	18	1	4	0				
Sys.: Orthorhombic	S.G.: Pbnm (62)			50.705	1	2	2	0			
a: 4.608	b: 9.956	c: 3.0215	A: 0.4628	C: 0.3035	52.821	2	1	3	1		
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 4	mp:	55.534	5	0	4	1		
Ref: Ibid.					59.522	6	2	1	1		
					60.604	1	1	4	1		
					62.704	20	2	2	1		
					63.888	6	2	4	0		
					65.241	3	0	6	0		
Dx: 4.258	Dm: 4.000	SS/FOM: F <sub>30</sub> = 47(.0155 , 41)			67.803	4	2	3	1		
$\omega$ : 2.260	$\eta\omega\beta$ : 2.393	$\epsilon\gamma$ : 2.398	Sign: - 2V: 15(15)°		69.784	10	1	5	1		
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 680					69.902	8	1	6	0		
					72.702	8	0	0	2		
					75.111	2	3	2	0		
					75.925	5	0	6	1		
Color: Dark brown					78.043	2	1	1	2		
Specimen from Hindlow quarry, Derbyshire, England, UK (E35891).					79.860	3	3	3	0		
Chemical analysis (wt.%): Si O <sub>2</sub> 1.84, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 86.30, H <sub>2</sub> O (<105C)					81.566	2	3	0	1		
10.79, H <sub>2</sub> O (<105C) 0.86, and minor MgO, CaO, C O <sub>2</sub> and organic C.					82.325	3	1	7	0		
Lead nitrate used as internal standard (a=7.8568). Dx for Fe <sub>3</sub> 88					83.303	1	2	6	0		
Six ( O H ) 4.31 03.69 (x </= 0.012), formula from chemical					85.536	3	1	3	2		
analysis with impurities deducted. Opaque mineral optical data on					87.621	<1	0	4	2		
specimen from Restonnel, Cornwall, England, UK: R1Ro=17.5,					89.963	1	3	3	1		
RR2Re=15.6, Disp.=16, VHN=667 (mean at 100, 200, 300), Color					91.979	1	1	4	2		
values=1 .291, .296, 17.5, 2 .294, .299, 15.5, Ref.: IMA Commission					96.452	1	3	4	1		
on Ore Microscopy QDF. Diaspore group. PSC: oP16. To replace					102.048	1	0	8	1		
17-536. Mwt: 88.85. Volume[CD]: 138.62.											



© 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.1

## A.1.6- Quartzo-Syn

46-1045		Wavelength= 1.78897							*	
SiO2	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Silicon Oxide	24.271	16	1	0	0	114.458	<1	4	0	0
	31.035	100	1	0	1	117.243	1	1	0	5
	42.701	9	1	1	0	117.952	<1	4	0	1
Quartz, syn	46.166	8	1	0	2	119.666	1	2	1	4
	47.158	4	1	1	1	123.612	1	2	2	3
Rad.: CuK $\alpha$ $\lambda$ : 1.540598 Filter: Ge Mono d-sp: Diff.	49.719	6	2	0	0	129.353	<1	1	1	5
Cut off: Int.: Diffract. I/ICor.: 3.41	53.717	4	2	0	1	129.928	<1	3	1	3
Ref: Kern, A., Eysel, W., Mineralogisch-Petrograph. Inst., Univ. Heidelberg, Germany, ICDD Grant-in-Aid, (1993)	58.948	13	1	1	2	132.208	<1	3	0	4
	59.532	<1	0	0	3	132.787	<1	3	2	0
	64.697	4	2	0	2	137.181	<1	3	2	1
Sys.: Hexagonal S.G.: P3 <sub>2</sub> 21 (154)	65.246	2	1	0	3	148.875	<1	4	1	0
a: 4.91344(4) b: c: 5.40524(8) A: C: 1.1001	67.584	<1	2	1	0	153.922	<1	3	2	2
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 3 mp:	70.937	9	2	1	1	155.081	2	4	0	3
Ref: Ibid.	76.000	2	1	1	3	155.587	2	4	1	1
	78.193	<1	3	0	0	159.571	<1	2	2	4
	80.661	6	2	1	2	166.369	<1	0	0	6
	81.167	7	2	0	3	171.103	<1	2	1	5
	81.387	5	3	0	1		1	3	1	4
Dx: 2.649 Dm: 2.660 SS/FOM: F <sub>30</sub> = 539(.0018 , 31)	87.979	2	1	0	4		<1	1	0	6
	90.828	3	3	0	2		<1	4	1	2
$\epsilon\alpha$ : $\eta\omega\beta$ : 1.544 $\epsilon\gamma$ : 1.553 Sign: + 2V:	93.474	1	2	2	0		<1	3	0	5
Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3, 24 (1954)	96.407	2	2	1	3		<1	1	1	6
	96.624	<1	2	2	1		<1	5	0	1
	98.135	2	1	1	4		<1	4	0	4
	98.564	2	3	1	0		1	2	0	6
Color: White	101.756	1	3	1	1		2	4	1	3
Integrated intensities. Pattern taken at 23(1) C. Low temperature quartz. 2 $\theta$ determination based on profile fit method.	103.291	<1	2	0	4		<1	3	3	0
02 Si type. Quartz group. Silicon used as an internal stand. PSC:	106.749	<1	3	0	3		3	5	0	2
hP9. To replace 33-1161. Mwt: 60.08. Volume[CD]: 113.01.	111.592	2	3	1	2		<1	3	3	1



© 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.1

## A.1.7- Muscovita 2M1

06-0263		Wavelength= 1.78897									
KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>		2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Potassium Aluminum Silicate Hydroxide											
Muscovite-2M#1		10.315	95	0	0	2	53.335	45	0	0	10
Rad.: CuK $\alpha$ $\lambda$ : 1.5418 Filter: Ni Beta d-sp:		20.737	30	0	0	4	53.949	10	$\bar{1}$	3	7
Cut off: Int.: Diffract. I/lor.:		23.087	20	$\bar{1}$	1	1	54.578	6	2	0	6
Ref: Gillery, F., Penn State Univ., University Park, PA, USA, Private Communication		24.013	4	1	1	1	54.882	4	2	2	6
Sys.: Monoclinic S.G.: C2/c (15)		25.140	4	0	2	2	56.364	2	2	0	8
a: 5.19 b: 9.03 c: 20.05 A: 0.5748 C: 2.2204		26.177	6	1	1	2	57.120	4	1	3	7
$\alpha$ : $\beta$ : 95.77 $\gamma$ : Z: 4 mp:		26.657	14	$\bar{1}$	1	3	58.804	4	0	2	10
Ref: Ibid.		27.750	18	0	2	3	61.635	4	2	2	8
Dx: 2.843 Dm: SS/FOM: F <sub>30</sub> = 12(0.045, 56)		29.789	20	$\bar{1}$	1	4	62.228	8	$\bar{1}$	3	9
$\epsilon\alpha$ : 1.50-1.56 $\eta\omega\beta$ : $\epsilon\gamma$ : 1.59-1.61 Sign: - 2V: 36-50°		31.068	25	0	2	4	63.080	6	2	0	8
Ref: Hendricks, Jefferson, Am. Mineral., 24, 759 (1939)		31.260	100	0	0	6	63.327	6	$\bar{1}$	5	1
Color: Colorless		32.569	30	1	1	4	63.536	4	3	1	1
Space group by Jackson, West, Z. Kristallogr., 76 211 (1930) and Hendricks, Jefferson, Am. Mineral., 24 729 (1939). Other sources give refractive indexes for muscovites: $\epsilon\alpha=1.55-1.57$ , $n\omega\beta=1.58-1.61$ , $\epsilon\gamma=1.59-1.62$ . Locality not given. Mica group, diocthdrl-2VTM/RG subgroup. C.D. Cell: a=20.050, b=9.030, c=5.190, $\beta=95.77$ , a/b=2.2204, c/b=0.5748, S.G.=A2/a(15). PSC: mC84. Volume[CD]: 934.90.		33.320	2	$\bar{1}$	1	5	65.122	12	0	0	12
		34.850	35	0	2	5	65.835	25	1	3	9
		36.464	25	1	1	5	66.518	6	$\bar{1}$	5	4
		37.413	20	$\bar{1}$	1	6	67.029	6	2	4	3
		40.310	16	$\bar{1}$	3	1	67.836	6	2	4	5
		40.802	55	1	1	6	69.312	4	3	1	6
		41.842	8	$\bar{1}$	1	7	70.025	8	2	2	10
		42.088	14	0	0	8	70.965	4	$\bar{1}$	5	6
		42.554	8	$\bar{1}$	3	3	71.879	12	$\bar{1}$	3	11
		42.827	8	2	0	2	72.988	30	2	4	7
		43.803	10	2	0	4	75.993	4	0	2	13
		44.074	25	1	3	3	77.827	2	0	0	14
		46.762	10	0	4	0	78.483	2	0	4	11
		47.161	4	$\bar{1}$	3	5	80.248	2	1	5	8
		47.796	8	2	2	1	81.164	2	3	3	7
		48.237	4	0	2	8	82.844	12	$\bar{1}$	3	13
		49.194	16	2	2	2	84.138	10	3	3	8
		49.613	20	1	3	5	85.239	4	2	2	13
		51.204	4	2	2	3	87.038	8	2	6	0
		51.659	6	0	4	4	87.629	6	3	3	9

2 $\theta$	Int	h	k	l
89.193	6	2	6	4
89.819	4	0	4	13
91.102	6	2	2	14
91.760	8	3	5	0
93.606	4	3	5	2
94.207	6	1	7	4
95.543	4	3	5	3
96.388	4	4	2	3
97.437	4	2	2	15
98.268	4	1	7	6
101.123	2	0	6	11
104.667	2	2	6	8
105.732	4	1	5	13
106.453	4	0	6	12


 © 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
 PCPDFWIN v. 2.1

## A.1.8- Microclina

19-0932		Wavelength= 1.78897					i				
KAISI308	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l	
Potassium Aluminum Silicate	15.437	2	1	1	0	40.969	6	1	1	2	
	15.650	<2	1	1	0	41.070	6	2	4	1	
	15.869	8	0	2	0	41.547	2	3	1	0	
Microcline, intermediate	17.470	4	1	1	1	41.842	2	3	1	0	
	17.621	2	1	1	1	43.328	2	1	5	1	
Rad.: CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ : 1.54056 Filter: Mono d-sp: Guinier 114.6	22.475	2	0	2	1	43.746	4	1	5	1	
Cut off: 50.0 Int.: Film I/ICor.:	24.475	45	2	0	1	44.526	<2	3	3	1	
Ref: Technisch Physische Dienst, Delft, The Netherlands, ICDD Grant-in-Aid, (1966)	26.109	8	1	1	1	45.192	4	1	1	3	
	26.312	6	1	1	1	46.262	<2	3	3	2	
	26.869	<2	2	0	0	47.819	<2	1	5	1	
	27.229	20	1	3	0	48.308	<2	1	5	1	
Sys: Triclinic S.G.: C1	27.675	14	1	3	0	48.903	30	0	6	0	
a: 8.560 b: 12.97 c: 7.210 A: 0.6600 C: 0.5559	28.531	6	1	3	1	49.489	<2	2	4	1	
$\alpha$ : 90.3 $\beta$ : 116.1 $\gamma$ : 89.00 Z: 4 mp:	28.856	4	1	3	1	50.140	6	1	5	2	
Ref: Ibid.	29.104	2	2	2	1	51.178	2	1	3	3	
	29.528	<2	2	2	1	51.444	2	3	1	1	
	29.789	16	1	1	2	51.740	4	0	2	3	
	29.876	12	1	1	2	52.708	2	4	2	2	
	31.164	14	2	2	0	53.249	4	4	2	2	
Dx: 2.572 Dm: SS/FOM: F <sub>30</sub> = 47(.0165 . 39)	31.552	50	2	0	2	53.772	2	2	2	2	
	32.052	100	0	4	0	54.127	2	3	3	3	
$\omega$ : 1.518 $\eta\omega\beta$ : 1.522 $\epsilon\gamma$ : Sign: - 2V: 90°	34.576	10	1	3	1	54.729	<2	3	3	3	
Ref: Earth Science Dept., Wageningen, Holland, Private Communication, (1966)	35.008	14	1	3	1	55.440	2	4	0	0	
	35.314	<2	2	2	2	55.787	4	2	4	3	
	35.727	<2	2	2	2	56.235	<2	2	6	0	
Color: Colorless	35.905	14	0	4	1	57.120	<2	2	6	0	
Specimen WR692-V25, Earth Science Dept., Wageningen, Holland.	35.982	8	0	4	1	57.591	2	1	1	3	
Chemical analysis (%): Na2 O 1.60; K2 O 13.8; CaO 0.1. Feldspar group, orthoclase subgroup. C.D. Cell: a=7.707, b=7.832, c=7.210, $\alpha$ =104.17, $\beta$ =103.88, $\gamma$ =113.15, a/b=0.9841, c/b=0.9206, S.G.=P-1(2). PSC: aP26. To replace 10-479 and 12-703 and validated by calculated pattern 22-675. Plus 5 reflections to 1.571. Mwt: 278.33. Volume[CD]: 359.37.	37.637	6	3	1	1	58.208	<2	3	5	0	
	37.807	8	1	3	2	58.663	2	4	2	3	
	40.117	6	3	1	2	58.982	2	2	6	2	
	40.391	14	2	4	1	59.522	25	2	0	4	
	40.802	2	2	2	1	59.778	6	0	6	2	

2 $\theta$	Int	h	k	l
60.184	2	4	4	1
60.710	<2	1	7	1
61.246	<2	4	4	1
61.324	<2	4	4	2
62.029	<2	2	4	2
62.228	<2	1	1	4
62.752	<2	1	3	3
63.577	2	1	7	1
64.126	<2	3	5	3
64.990	2	3	5	3
65.566	2	5	1	1
66.016	<2	4	4	0
66.243	<2	4	4	3
66.936	<2	5	1	3
66.983	4	0	8	0



© 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.1

## A.1.9- Dióxido de Silício

50-1708		Wavelength= 1.78897					C				
SiO2	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l	
Silicon Oxide	10.621	100	1	1	0	32.440	<1	0	2	2	
	14.154	9	0	0	1	33.156	4	2	2	2	
	14.979	10	2	0	0	33.309	1	3	3	1	
	15.119	12	0	2	0	33.778	4	0	4	1	
	16.410	36	1	1	1	33.966	3	4	2	0	
	20.764	15	0	2	1	34.142	3	2	4	0	
	21.347	2	2	2	0	34.283	4	4	2	1	
	22.770	18	2	0	1	35.176	<1	2	0	2	
	23.820	6	3	1	0	35.822	6	2	4	1	
	23.843	9	2	2	1	36.246	<1	4	0	1	
	23.983	13	1	3	0	36.316	<1	1	3	2	
	25.197	13	3	1	1	37.164	2	4	0	2	
	27.113	<1	1	3	1	37.352	2	3	3	1	
	27.452	<1	2	2	1	38.400	<1	2	4	1	
	28.528	6	0	0	2	38.483	1	2	2	2	
	28.949	1	1	1	2	38.848	<1	5	1	0	
	29.335	2	2	0	2	38.871	1	1	3	2	
	30.225	8	3	1	1	39.485	2	4	2	1	
	30.225	4	0	0	0	40.086	<1	3	3	2	
	30.506	5	0	4	0	40.322	<1	4	2	2	
	30.588	3	4	0	1	41.267	5	1	5	1	
	32.030	11	1	1	2	42.260	<1	0	4	2	
	32.253	3	3	3	0	42.425	<1	1	5	1	

Rad.: CuK $\alpha$   $\lambda$ : 1.5418 Filter: d-sp: Calculated  
 Cut off: Int.: Calculated I/Icor.:  
 Ref: Marler, B., Grunewald-Luke, A., Gies, H., Zeolites, 15, 388 (1995)  
 Sys.: Monoclinic S.G.: C2/m (12)  
 a: 14.039 b: 13.602 c: 7.428 A: 1.0321 C: 0.5461  
 $\alpha$ :  $\beta$ : 102.22  $\gamma$ : Z: 24 mp:  
 Ref: Ibid.  
 Dx: 1.727 Dm: SS/FOM: F<sub>30</sub> = 294(.0029 . 35)

Also called: RUB-3, PSC: mC72. See 50-1695 for diffractometer data. Mwt: 60.08. Volume[CD]: 1386.30.

2 $\theta$	Int	h	k	l
42.815	2	2	0	3
42.827	<1	2	4	2
43.111	<1	1	1	3
43.502	2	5	1	2
43.739	2	4	4	1
44.402	1	5	1	1
44.497	<1	5	3	1
44.793	<1	5	3	0
44.983	<1	3	5	0
45.220	<1	6	0	1
45.350	<1	3	1	3
45.659	<1	2	2	3
46.205	<1	0	2	3
46.430	<1	1	1	3
47.238	1	2	4	2
47.940	<1	6	2	1
48.642	<1	1	3	3
48.749	<1	6	2	0
48.808	1	4	4	2
49.106	<1	2	6	0
49.142	<1	6	0	2
49.309	<1	2	0	3
50.191	<1	1	5	2
50.680	<1	3	3	3
51.193	<1	3	5	2
51.480	2	6	0	1
51.683	<1	1	3	3
51.874	<1	2	2	3
52.364	<1	2	6	1
53.477	<1	2	4	3
53.956	<1	0	4	3
53.968	<1	6	2	1
54.520	2	3	1	3
54.903	<1	5	5	1
55.156	1	5	5	0
55.912	<1	2	6	2
56.453	<1	4	6	0
56.645	<1	4	4	2
56.670	<1	4	6	1
56.730	1	7	1	2
57.030	2	1	7	1
57.103	<1	6	0	3
57.428	<1	5	3	3
57.681	1	2	0	4
58.476	<1	7	3	1
58.50	<1	1	5	3

## A.2 – CLASSIFICAÇÃO DOS SOLOS

Uma das classificações de solos mais utilizada é o SUCS – Sistema Unificado de Classificação de Solos que os divide em solos grossos e solos finos, sendo que esses grupos são subdivididos em 14 subgrupos identificados por duas letras, da seguinte forma:

Solos Grossos: GW, GP, GM, GC, SW, SP, SM e SC.

Solos Finos: CL, ML, OL, CH, MH, OH e PT.

O significado resumido de cada letra é dado na tabela 19. A tabela 20 apresenta os critérios e ensaios para a classificação dos solos.

Tabela 19 – Critérios para designação dos subgrupos de solos.

	Primeira letra	Segunda letra
Solo grosso	G = <i>gravel</i> (pedregulho)	W = <i>well graded</i> (bem graduado) P = <i>poorly graded</i> (mal graduado)
	S = <i>sand</i> (areia)	M = <i>mo</i> (silte em sueco) C = <i>clay</i> (argiloso)
Solo fino	C = <i>clay</i> (argila)	L = <i>low</i> (baixa plasticidade)
	M = <i>mo</i> (silte em sueco)	H = <i>high</i> (alta plasticidade)
	O = <i>organic</i> (silte ou argila, orgânicos)	
Turfa	PT = <i>peat</i> (turfa)	

Tabela 20 - Classificação Unificada dos Solos (Pastore e Fontes, 1998).

Processo para identificação no campo				Grupo	Designação característica		
SOLOS DE GRANULAÇÃO GROSSA  Mais de metade é maior que a abertura da peneira de malha nº 40	PEDREGULHOS  Mais de metade da fração grosseira e maior que a # nº 4	PEDREGULHOS PUROS	Grãos cobrindo toda a escala de granulação com quantidade substancial de todas as partículas intermediárias	GW	Pedregulhos bem graduados, misturas de areia e pedregulho com pouco ou nenhum fino.		
		(pouco ou nenhum fino)	Predominância de um tamanho de grão ou graduação falhada (ausência de alguns tamanhos de grão)	GP	Pedregulhos mal graduados, misturas de pedregulho e areia com pouco ou nenhum fino.		
	PDREGULHOS COM FINOS  (apreciável quantidade de finos)	Finos não plásticos (ML ou MH).	GF	Pedregulhos siltosos, misturas de pedregulho, areia e silte mal graduados.			
		Finos plásticos (CL ou CH)	GC	Pedregulhos argilosos, misturas de pedregulho, areia e argila bem graduados.			
	AREIAS  Mais que metade da fração grosseira menor que a # nº 4	AREIAS PURAS  (pouco ou nenhum fino)	Grãos cobrindo toda a escala de granulação com quantidade substancial de todas as partículas intermediárias	SW	Areias bem graduadas, areias pedregulhosas, com pouco ou nenhum fino.		
		Predominância de um grão ou graduação falhada	SP	Areias mal graduadas, areias pedregulhosas, com pouco ou nenhum fino.			
		AREIA COM FINOS  (apreciável quantidade de finos)	Finos não plásticos (ML ou MH)	SF	Areias siltosas, misturas mal graduadas de areia e silte.		
		Finos plásticos (CL ou CH ou OH)	SC	Areias argilosas, misturas bem graduadas de areia e argila.			
	SOLOS DE GRANULAÇÃO FINA  Mais que a metade do material é menor que a abertura de malha da # 200	Processo de identificação executado sobre a fração < # nº 40				A abertura da malha # nº 200 corresponde aproximadamente à menor partícula visível a olho nu	
		ENSAIO EXPEDITO	RESISTENCIA a SECO  (esmagamento pelos dedos)	DILATÂNCIA  (DILAÇÃO)  (sacudindo na palma da mão)	RIGIDEZ  (consistência na proximidade do LP)		
SILTES E ARGILAS		nenhuma	rápida	nenhuma	ML	Siltos inorgânicos e areias muito finas, alteração de rocha, areias finas, siltosas ou argilosas com pequena plasticidade	
		a	a				
		pequena	lenta				
Limite de Liquidez menor que 50		média	Nenhuma a muito lenta	média	CL	Argilas inorgânicas de baixa e média plasticidade, argilas pedregulhosas, argilas arenosas, argilas siltosas, argilas magras	
		a					
		elevada					
Pequena à média		lenta	pequena	OL	Siltos orgânicos e siltos argilosos orgânicos de baixa plasticidade		
		SILTES E ARGILAS	Pequena a média	Lenta a nenhuma	Pequena a média	MH	Siltos inorgânicos, micáceos ou diatomáceos, finos arenosos ou solos siltosos, siltos elásticos
			Elevada a muito elevada	nenhuma	elevada	CH	Argilas inorgânicas de alta plasticidade, argilas gordas
Limite de liquidez maior que 50		Média a elevada	Nenhuma a muito lenta	Pequena a média	OH	Argilas orgânicas de média e alta plasticidade	
		TURFAS	Facilmente identificáveis pela cor, cheiro, porosidade e freqüentemente pela textura fibrosa.		Pt	Solos com elevado teor de matéria orgânica	

