

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Solos
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

Manual de Métodos de Análise de Solo

3ª edição revista e ampliada

*Paulo César Teixeira
Guilherme Kangussu Donagemma
Ademir Fontana
Wenceslau Geraldes Teixeira*
Editores Técnicos

Embrapa
Brasília, DF
2017

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Solos

Endereço: Rua Jardim Botânico, 1024. Jardim Botânico

CEP: 22460-000 - Rio de Janeiro, RJ

Fone: + 55 (21) 2179-4500

Fax: + 55 (21) 2179-5291

<https://www.embrapa.br>

<https://www.embrapa.br/fale-conosco/sac/>

Unidade responsável pelo conteúdo e edição

Embrapa Solos

Comitê de Publicações da Embrapa Solos

Presidente: *José Carlos Polidoro*

Secretária-Executiva: *Jacqueline Silva Rezende Mattos*

Membros: *Ademar Barros da Silva, Adriana Vieira de C. de Moraes, Alba Leonor da Silva Martins, Enyomara Lourenço Silva, Evaldo de Paiva Lima, Joyce Maria Guimarães Monteiro, Luciana Sampaio de Araujo, Maria Regina Laforet, Maurício Rizzato Coelho, Moema de Almeida Batista, Wenceslau Geraldes Teixeira*

Supervisão editorial: *Jacqueline Silva Rezende Mattos*

Normalização bibliográfica: *Luciana Sampaio de Araujo*

Editoração eletrônica: *Jacqueline Silva Rezende Mattos*

Capa: *Eduardo Guedes de Godoy*

Revisão de texto: *André Luiz da Silva Lopes e
Marcos Antônio Nakayama*

3ª edição

Publicação digitalizada (2017)

Todos os direitos reservados.

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Embrapa Solos

Manual de métodos de análise de solo / Paulo César Teixeira ... [et al.], editores técnicos. – 3. ed. rev. e ampl. – Brasília, DF : Embrapa, 2017.

574 p. : il. color.

ISBN 978-85-7035-771-7

1. Análise do solo. 2. Física do solo. 3. Química do solo. 4. Matéria orgânica. 5. Mineralogia. I. Teixeira, Paulo César. II. Donagemma, Guilherme Kangussu. III. Fontana, Ademir. IV. Teixeira, Wenceslau Geraldes. V. Embrapa Solos.

CDD 631.40202

— Capítulo 7 —

AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DE MINERAIS CRISTALINOS DE SOLOS PELO MÉTODO DE RIETVELD

Marcelo Metri Corrêa

José Coelho de Araújo Filho

Maurício Paulo Ferreira Fontes

7.1 Introdução

O método de Rietveld foi especialmente desenvolvido para refinamento estrutural de minerais por meio de dados de difração de nêutrons (Rietveld, 1969). A possibilidade de seu uso com dados de DRX é descrita desde 1969, o que resultou num crescimento de sua aplicação (Young et al., 1977), tornando-o um dos métodos mais utilizados no estudo de estruturas cristalinas naturais e sintéticas. Hill e Howard (1987) demonstraram seu potencial na determinação da quantidade relativa de diferentes fases (denominação dada para minerais) em uma amostra polifásica.

A aplicação na ciência do solo é relativamente escassa e foi iniciada por Jackman et al. (1997) em argilominerais. Posteriormente, Weidler et al. (1998) demonstraram que a composição mineralógica e química de solos pode ser determinada quantitativamente por meio do método de Rietveld.

Faz-se necessário destacar que na aplicação do método de

Rietveld são utilizados softwares que têm como principal finalidade o refinamento de parâmetros estruturais dos minerais que compõem a amostra. Para isso, torna-se fundamental o conhecimento de cristalografia estrutural e da DRX a partir de amostras não orientadas na forma de pó.

7.2 Princípio

O método de Rietveld é um procedimento estatístico que procura minimizar a soma dos quadrados das diferenças entre as intensidades observada e calculada a cada intervalo 2θ em um espectro de difração de raios-X digitalizado. A estratégia de refinamento adotada deverá garantir que o espectro calculado se ajuste o melhor possível em relação ao espectro observado, o que dependerá de fatores como preparo da amostra, configuração do aparelho, escolha de programa (software), do modelo inicial e da estratégia de refinamento.

7.3 Material e Equipamentos

- Almofariz de ágata.
- Espátula de laboratório.
- Difratômetro de Raio-X.
- Peneira de 0,053 mm de malha.
- Papel rugoso tipo ofício de papelaria.
- Softwares específicos para refinamento estrutural de fases cristalinas.

7.4 Procedimento

7.4.1 Preparo da amostra

- Inicialmente, fazer a separação da fração de interesse (areia, silte ou argila) conforme descrito no Capítulo 1 (“Separação das Frações Granulométricas do Solo para Análises Mineralógicas”). Em parte da fração argila, fazer a remoção dos óxidos de Fe (item 3.5.4.2) ou a concentração dos óxidos de Fe (item 4.2.4).
- Para as análises quantitativas na fração argila, os espectros de DRX devem ser obtidos em amostras não orientadas, na forma de pó. De acordo com Bish e Reynolds Junior (1989), o adequado preparo da amostra deverá ter as seguintes características: tamanho de partícula inferior a 10 μm ; ocupar uma área idêntica à área exigida pelo feixe de raios-X do instrumento; e espessura constante e suficiente para que seja considerada “infinitamente espessa”. Além disso, deverá também garantir que não haja o mínimo de orientação preferencial para qualquer plano atômico de qualquer fase mineral da mistura. Nessa etapa, uma atenção especial deverá ser dispensada na montagem da amostra de solos que contenham minerais com forma planar (Ex. filossilicatos). Para tal, utilizar papel rugoso ou outros procedimentos que não promovam a orientação das partículas.
- A amostra deve ser macerada cuidadosamente em almofariz de ágata até que não haja mudança de coloração, passada em peneira de 0,053 mm e distribuída na cavidade do porta-amostra de forma homogênea e levemente prensada com uma espátula reta para garantir a aderência da amostra no porta-amostra. Nessa última etapa, deverá ser colocado um papel rugoso entre a amostra e a espátula, o qual minimizará a orientação das partículas na superfície da amostra.
- Maiores detalhes do procedimento de confecção da amostra poderão ser obtidos em Amonette e Zelazny (1994).

7.4.2 Configuração do aparelho

- Os espectros de DRX deverão ser acurados e de boa qualidade. O difratômetro deverá escanear a amostra em varredura passo a passo para a obtenção de dados em intervalos constantes do goniômetro. Deve ser adicionado à amostra um padrão interno, na forma de um mineral de alta cristalinidade, como halita.
- O tempo e o incremento de aquisição da intensidade, para cada passo do goniômetro, também são fatores que interferem na acurácia do resultado. Recomenda-se tempo de varredura superior a 3 segundos para passo igual ou inferior a $0,02^\circ 2\theta$.

7.4.3 Escolha do software

Alguns softwares de domínio público que utilizam o método de Rietveld para refinamento estrutural de fases cristalinas e seus respectivos endereços eletrônicos estão listados em seguida.

- PowderCell for Windows – disponível em:
ftp://ftp.bam.de/Powder_Cell/
- *LHPM Rietica* – disponível em:
<http://www.rietica.org/index.html>
- GSAS – disponível em:
<http://www.ncnr.nist.gov/programs/crystallography/software/gsas.html>

Entre os softwares listados, recomenda-se o uso do LHPM Rietica em função da sua praticidade. Entretanto, é importante realizar testes comparativos entre softwares para decidir o que melhor se adapta à realidade financeira e do trabalho de cada laboratório.

7.4.4 Inclusão das fases mineralógicas (modelo inicial)

- Fazer um escaneamento prévio para obtenção do espectro de DRX para identificação dos diferentes minerais que compõem

a amostra (fração do solo que está sendo estudada). Obs.: a modelagem inicia com uma identificação dos componentes da amostra, por exemplo, se há hematita, gibbsita, caulinita.

- Observar outras características, como a existência de deslocamentos de picos, para verificar se os modelos iniciais incorporados ao software (grupo especial, parâmetros da cela unitária, posicionamento dos átomos, fator ocupação dos átomos, etc.) estão próximos da estrutura cristalina real do mineral presente na amostra (Figura 1). Obs.: esses deslocamentos são comuns nos óxidos de ferro de solos de ambientes tropicais, onde o alumínio pode substituir o ferro na estrutura octaédrica em até 13% e 33% para hematitas e goethitas, respectivamente.
- As inclusões das fases minerais deve ser realizada nos campos apropriados do software e com especial atenção no posicionamento atômico.
- Os modelos iniciais podem ser obtidos nos seguintes sites:
 - **Crystallography Open Database.** Disponível em:
<http://www.crystallography.net/>
 - **Mincryst.** Disponível em:
<http://database.iem.ac.ru/mincryst/index.php>
 - **American Mineralogist.** Disponível em:
http://www.minsocam.org/MSA/Crystal_Database.html
 - **WebMineral.** Disponível em:
<http://www.webmineral.com/>

7.4.5 Estratégia para o refinamento

- O software escolhido utilizará cálculos numéricos iterativos para encontrar os valores com o menor resíduo (R_v) (Equação 1) das diferenças entre as intensidades dos reflexos dos minerais da amostra e dos modelos.

$$\mathbf{R}_y = \sum w_i [y_i(o) - y_i(c)]^2 \quad (\text{Equação 1})$$

Em que:

R_y – menor resíduo das diferenças entre as intensidades dos reflexos dos minerais.

w_i – peso determinado de cada intensidade.

$y_i(o)$ – intensidades observada.

$y_i(c)$ – intensidade calculada que corresponde à soma das contribuições da linha de base e de todos os reflexos de Bragg vizinhos.

- Iniciar o refinamento pelo software por meio do ajuste dos parâmetros de maior interferência no ajuste do espectro calculado, tais como linha de base (ou radiação de fundo), zero (instrumental) e fator de escala das diferentes fases minerais. Posteriormente, refinar os parâmetros de forma, largura e assimetria dos reflexos de Bragg, parâmetros da cela unitária (distâncias e ângulos) e, finalmente, as posições atômicas. O refinamento das posições atômicas deve iniciar pelos cátions de maior massa atômica (McCusker et al., 1999).
- Seguir a seguinte ordem para o refinamento: zero; fator de escala das fases minerais; linha de base; parâmetros que definem a forma; largura e assimetria dos reflexos de Bragg; parâmetros cristalográficos da cela unitária; e o posicionamento atômico.

7.4.5.1 Zero instrumental

- Utilizar um padrão interno de alta cristalinidade descrito no item 7.4.2 para refinar o zero instrumental (Figura 2A). Dessa forma, serão minimizados possíveis erros decorrentes da utilização de picos de referência que naturalmente são

deslocados devido à natureza da amostra (caso substituição isomórfica de ferro por alumínio em goethitas e hematitas).

- Caso não haja uma sobreposição dos espectros calculado e observado, realizar o ajuste (Figura 2B) até verificar uma sobreposição satisfatória dos espectros. Para facilitar esse ajuste, sugere-se que o fator de escala também esteja no modo de ajuste iterativo. Essa correção refere-se ao deslocamento devido à má calibração do aparelho de DRX, sendo descrito como erro instrumental.

7.4.5.2 Radiação de fundo (linha de base ou ruído)

- Modelar a linha de base preferencialmente por meio de equações polinomiais de alta ordem (Figura 3A). O parâmetro inicial que define o intercepto no eixo “y” (intensidade; B0) deverá ser obtido inicialmente de forma visual no espectro. Em seguida, solicitar ao programa o ajuste matemático iterativo.
- Em algumas situações, para facilitar o ajuste da linha basal, faz-se necessário eliminar da simulação parte do espectro (Figuras 3A e 3B). Assim, no exemplo da Figura 3, procedeu-se a eliminação da faixa do espectro de DRX entre $5^\circ 2\theta$ e $9^\circ 2\theta$ devido à sua assimetria em relação à linha de base. Em seguida, solicitou-se o ajuste do parâmetro B1 da equação polinomial.

7.4.5.3 Forma dos reflexos de Bragg

- Modelar as formas dos reflexos de Bragg do espectro de DRX utilizando as funções Pseudo-Voigt e Pearson VII. Ambos os modelos podem ser utilizados no refinamento de Rietveld, entretanto o primeiro apresenta a vantagem de menor complexidade de cálculos (Young; Wiles, 1982). Tais funções são uma combinação linear das equações de Lorentzian e Gaussian ponderadas pelo parâmetro γ (Equação 2), que varia

de 0 a 1 (Pseudo-Voigt) ou de 1 a ∞ (Pearson VII) (Hunter; Howard, 2000).

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 2\theta + \gamma_3 (2\theta)^2$$

(Equação 2)

Em que:

γ_1 , γ_2 e γ_3 – parâmetros refináveis a partir do software (γ_3 não é utilizado em Pearson VII).

θ – ângulo de Bragg obtido no espectro de DRX.

- Obter a largura a meia altura (H_{hkl}) (Equação 3), que é outra variável comum, para ambos os modelos (Caglioti et al., 1958).

$$H_{hkl} = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W}$$

(Equação 3)

Em que:

U, V e W – parâmetros refináveis a partir do software, de acordo com Hunter e Howard (2000).

θ – ângulo de Bragg obtido no espectro de DRX.

- Iniciar o refinamento pelo parâmetro da equação de Caglioti que independe do ângulo (W) e em seguida os demais (U e V).
- Posteriormente, refinar o parâmetro γ , que define a tendência Gaussiana ou Lorentziana dos reflexos de todo o espectro de DRX (Figura 4).
- Em situações quando o fator γ (Equação 2) assumir valores superiores a 1 (um) após o refinamento, reiniciar o refinamento acrescentando mais uma fase do mesmo mineral, uma vez que a amostra pode conter uma distribuição bimodal do tamanho do cristalito da fase mineral em questão (Young; Sakhivel, 1988).

- Para modelagem de reflexos de Bragg assimétricos, ajustar o parâmetro “Asy1” (Figura 4). Essa assimetria é muito comum em reflexos referentes ao plano (001) da caulinita.
- Recomenda-se não modelar grande número de parâmetros nessa etapa do refinamento. Ajustar apenas aqueles relacionados com a forma dos reflexos de Bragg, descritos nas equações 2 e 3.

7.4.5.4 Orientação preferencial

- Realizar o ajuste da função de orientação preferencial apenas para os minerais que apresentem hábito planar (Ex. caulinita) e, ou que possuam clivagem. Os valores ideais são sempre aqueles próximos a 1 (um). Para os óxidos, o valor deve ser mantido em 1 (um) (Figura 4).

7.4.5.5 Parâmetros da cela unitária e posicionamento dos átomos

- Inicialmente, realizar o refinamento por meio dos parâmetros cristalográficos relacionados com as distâncias da cela unitária e, posteriormente, os ângulos (Figura 5).
- Evitar o ajuste desses parâmetros de minerais pouco expressivos na amostra.
- Iniciar o ajuste das posições atômicas pelos cátions de maior massa atômica (McCusker et al., 1999). Evitar ajustar o oxigênio e nunca ajustar as posições do hidrogênio em espectros de DRX.
- Ao finalizar o refinamento dos parâmetros da cela unitária, é sempre conveniente realizar um novo ajuste dos parâmetros já refinados. Portanto, fazer uma revisão total do refinamento, tendo o cuidado de verificar em todos os passos dessa etapa se os novos parâmetros obtidos resultam em menores índices R (item 7.5) e se apresentam significado cristalográfico.

7.5 Avaliação do refinamento

- Avaliar a qualidade final do refinamento (que também pode ser utilizada como indicador para cada iteração) e se o refinamento está sendo conduzido de modo satisfatório por meio da visualização da linha de diferença da difração calculada e a observada (Figura 6); verificar o significado cristalográfico do modelo estrutural obtido; e visualizar os índices R (R_{wp} e R_{exp}). De acordo com McCusker et al. (1999), os índices R são indicadores úteis para avaliação do refinamento e são recalculados pelo software a cada iteração.
- O R_{wp} deverá sempre ser reduzido durante o refinamento e, ao final, não deverá apresentar grandes variações no seu valor após cada iteração, indicando assim que o refinamento foi finalizado. Obs.: o aumento no valor R_{wp} após uma iteração sugere que algum(s) parâmetro(s) que está(ão) sendo refinado(s) está(ão) divergindo do valor verdadeiro. Ocorrendo isso, o refinamento deve ser interrompido para uma análise mais minuciosa dos parâmetros refinados.
- Utilizar o R_{exp} que reflete a qualidade dos dados (McCusker et al. 1999).
- Utilizar o índice de qualidade de ajuste χ^2 , que é a relação entre o R_{wp} e R_{exp} , conforme sugerido ou utilizado por vários autores (Hunter; Howard, 2000; Jones et al., 2000; McCusker et al., 1999). Nesse caso, se os dados são coletados com qualidade (alta contagem) o R_{exp} apresenta-se muito pequeno e χ^2 é maior que 1 para toda a estrutura refinada. Contrariamente, caso o espectro seja obtido rapidamente (baixa contagem), tem-se baixos valores de χ^2 (McCusker et al., 1999).

7.6 Avaliação quantitativa

Após ajustar os parâmetros para obtenção do espectro calculado o mais semelhante possível ao espectro observado, o software procede automaticamente a análise quantitativa das fases

minerais cristalinas em amostras multifásicas pela equação 4 (Hunter; Howard, 2000).

$$W_p = \frac{S_p(ZMV)_p}{\sum_{i=1}^n S_i(SMV)_i} \quad (\text{Equação 4})$$

Em que:

W – peso relativo de uma dada fase “p” em uma mistura de “n” fases.

S – fator de escala de Rietveld.

Z – número de unidades de fórmula por cela unitária.

M – massa da unidade de fórmula, em unidade de massa atômica.

V – volume da cela unitária.

“p” – valor de uma fase particular “i” para “n” fases presentes.

Na Figura 6 (concentrado de óxidos), como exemplo, o software LHPM Rietica utilizou a equação 4 para estimar a quantidade dos minerais na amostra. Utilizando 5,2% de halita como padrão interno. As quantidades determinadas em porcentagem de massa foram: halita (6,6%); anatásio (11%); goethita (56,63%); hematita (21,07%); quartzo (1,25%) e rutilo (3,45%). O valor estimado da halita deve ser distribuído de forma ponderada para as outras fases minerais da amostra.

7.7 Observações

É importante ressaltar que o preparo da amostra é um momento decisivo, pois pode influenciar significativamente na intensidade das difrações que constituem a base para as análises quantitativas. Fatores como a homogeneidade da amostra, concentração das fases cristalinas, tamanho de partículas e seu

grau de floculação (empacotamento), perfeição e orientação dos cristais, composição química e a presença de fases não cristalinas podem influenciar substancialmente nas intensidades da DRX (Moore; Reynolds Junior, 1997).

Ressalta-se que a utilização da peneira de 0,053 mm não garante o tamanho de partícula adequado (menor que 10 μm). Contudo, quando se tratar de amostras de argila, o tamanho naturalmente será menor que 2 μm .

A determinação quantitativa de minerais do solo normalmente é feita por meio do uso de métodos de alocação química em conjunto com a difratometria de raios-X (DRX). Porém, existe uma grande dificuldade de se identificar os minerais com base na sua composição química, uma vez que esta, embora fixa, pode apresentar pequenas variações para um mineral específico.

De modo geral, os métodos de análises quantitativas por meio da DRX se baseiam no estudo do espectro ou parte do mesmo (um ou grupo de reflexos), com e sem uso de um padrão interno ou externo (Brindley, 1980; Kahle et al., 2002). Entretanto, aqueles que usam características de um único reflexo de referência, tendo como base a sua intensidade e área, podem gerar grandes erros. Isso se deve, muitas vezes, ao fato de que os reflexos mais expressivos podem apresentar interferência de reflexos de outros minerais da amostra em análise. Essa dificuldade pode ser contornada utilizando-se reflexos com menos interferência e menos intensos, mas, por outro lado, isso dificulta a correta quantificação, principalmente quando o conteúdo do(s) mineral(is) em análise é baixo. Assim, o ajuste total do difratograma mostra-se ser um dos mais promissores no estudo morfológico e quantitativo de argilominerais.

Para melhor compreensão e utilização do método de Rietveld, recomenda-se a leitura complementar de outros textos, como Amonette e Zelazny (1994), McCusker et al. (1999) e Young (1993). Revisão sobre os aspectos conceituais e teóricos da utilização do método na determinação quantitativa de minerais do solo pode ser consultada em Fontes (2005). Em solos brasileiros,

sua utilização é ainda incipiente, mas alguns exemplos são encontrados na literatura como Alves et al. (2007, 2008), Corrêa et al. (2008a, 2008b) e Fontes et al. (2003, 2004).

7.8 Referências

ALVES, M. E.; MASCARENHAS, Y. P.; FRENCH, D. H.; VAZ, C. M. P. Rietveld-based mineralogical quantitation of deferrified oxisol clays. **Australian Journal of Soil Research**, v. 45, n. 3, p. 224-232, 2007.

ALVES, M. E.; MASCARENHAS, Y. P.; VAZ, C. M. P. Comparação de procedimentos de quantificação de caulinita e de gibbsita na fração argila desferrificada de latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 2, p. 569-577, 2008.

AMONETTE, J. E.; ZELAZNY, L. W. (Ed.). **Quantitative methods in soil mineralogy**: proceedings of a symposium sponsored by Division S-9 of the Soil Science Society of America: the symposium was held in San Antonio, Texas on October 23-24, 1990. Madison: Soil Science Society of America, 1994. 462 p.

BISH, D. L.; REYNOLDS JUNIOR, R. C. Sample preparation for x-ray diffraction. In: BISH, D. L.; POST, J. E. (Ed.). **Modern powder diffraction**. 2nd ed. Washington, DC: Mineralogical Society of America, 1989. p. 73-97. (Reviews in mineralogy, v. 20).

BRINDLEY, G. W. Quantitative x-ray mineral analysis of clay. In: BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. (Ed.). **Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification**. London: Mineralogical Society, 1980. p 438-441.

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

CORRÊA, M. M.; KER, J. K.; BARRÓN, V.; FONTES, M. P. F.; TORRENT, J.; CURI, N. Caracterização de óxidos de ferro de solos do ambiente Tabuleiros Costeiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 5, p. 1017-1031, 2008a.

CORRÊA, M. M.; KER, J. K.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; FONTES, M. P. F.; CURI, N. Propriedades cristalográficas de caulinitas de solos do ambiente tabuleiros costeiros, Amazônia e Recôncavo Baiano. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 5, p. 1857-1872, 2008b.

FONTES, M. P. F. Aplicação do método de Rietveld na determinação quantitativa de minerais de solos brasileiros. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 30., 2005, Recife. **Anais...** Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. 1 CD-ROM.

FONTES, M. P. F.; STANJEK, H.; SCHWERTMANN, U. Analytical instrumentation: rietveld analysis of ferrimagnetic minerals from different parent materials in tropical soils. In: PECCHIO, M.; ANDRADE, F. R. D.; D'AGOSTINO, L. Z.; KHAN, H.; SANT'AGOSTINO, L. M.; TASSINARI, M. M. M. L. (Org.). **Applied mineralogy: developments in science and technology**. São Paulo, SP: ICAM, 2004. v. 1, p. 107-111.

FONTES, M. P. F.; STANJEK, H.; SCHWERTMANN, U. Minerais ferrimagnéticos em solos brasileiros: estudo de suas características pela análise de refinamento de estruturas cristalinas de Rietveld. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 29., 2003, Ribeirão Preto. **Anais...** Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. 1 CD-ROM.

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

HUNTER, B. A.; HOWARD, C. J. **LHPM**: a computer program for Rietveld analysis of x-ray and neutron powder diffraction patterns. Menai: Australian Nuclear Science and Technology Organization: Lucas Heights Research Laboratories, 2000. 27 p.

JACKMAN, J. M.; JONES, R. C.; YOST, R. S.; BABCOCK, C. J. Rietveld estimates of mineral percentages to predict phosphate sorption by selected hawaiian soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 61, n. 2, p. 618-625, 1997.

JONES, R. C.; BABCOCK, C. J.; KNOWLTON, W. B. Estimation of the total amorphous content of hawai'i soils by the Rietveld method. **Soil Science Society of America Journal**, v. 64, n. 3, p. 1100-1108, 2000.

KAHLE, M.; KLEBER, M.; JAHN, R. Review of XRD-based quantitative analyses of clay minerals in soils: the suitability of mineral intensity factors. **Geoderma**, v. 109, n. 3/4, p. 191-205, 2002.

McCUSKER, L. B.; VON DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOUE, D.; SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 36-50, 1999.

MOORE, D. M.; REYNOLDS JUNIOR, R. C. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 1997. 378 p.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65-71, 1969.

WEIDLER, P. G.; LUSTER, J.; SCHNEIDER, J.; STICHER, H.; GEHRING, A. U. The Rietveld method applied to the quantitative mineralogical and chemical analysis of a ferralitic soil. **European Journal of Soil Science**, v. 49, n. 1, p. 95-105, 1998.

YOUNG, R. A.; MACKIE, P. E.; VON DREELE, R. B. Application of pattern-fitting structure-refinement method to x-ray powder diffractometer patterns. **Journal of Applied Crystallography**, v. 10, p. 262-269, 1977.

YOUNG, R. A.; SAKTHIVEL, A. Bimodal distribution of profile-broadening effects in Rietveld refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 21, p. 416-425, 1988.

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

YOUNG, R. A. (Ed.). **The Rietveld method**. Oxford: Oxford University Press, 1993. 298 p. (International Union of Crystallography monographs on crystallography, 5).

7.9 Anexos

Para amostras contendo goethitas com alta substituição isomórfica, pode ser utilizado, por exemplo, o modelo a seguir: classe de simetria (ortorômbico); grupo espacial (Pbnm); parâmetros da cela unitária ($a = 4,5929 \text{ \AA}$; $b = 9,8480 \text{ \AA}$; $c = 2,9887 \text{ \AA}$) e as seguintes posições atômicas e fatores de ocupação (Quadro 1).

Quadro 1. Posições atômicas e fatores de ocupação dos elementos que compõem uma goethita com $0,20 \text{ mol mol}^{-1}$ de substituição isomórfica do Fe por Al.

N/N	x/a	y/b	z/c	B(j)	Ocupação
1	-0,0481	0,1462	0,2500	0,7200	Fe = 0,80, Al = 0,20
2	0,2902	-0,2011	0,2500	0,2100	0
3	-0,1920	-0,0509	0,2500	1,4700	0

Fonte: http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?GOETHITE+1777. x/a, y/b, e z/c, posições atômicas nos eixos cristalográficos x, y e z; B(j), parâmetro termal.

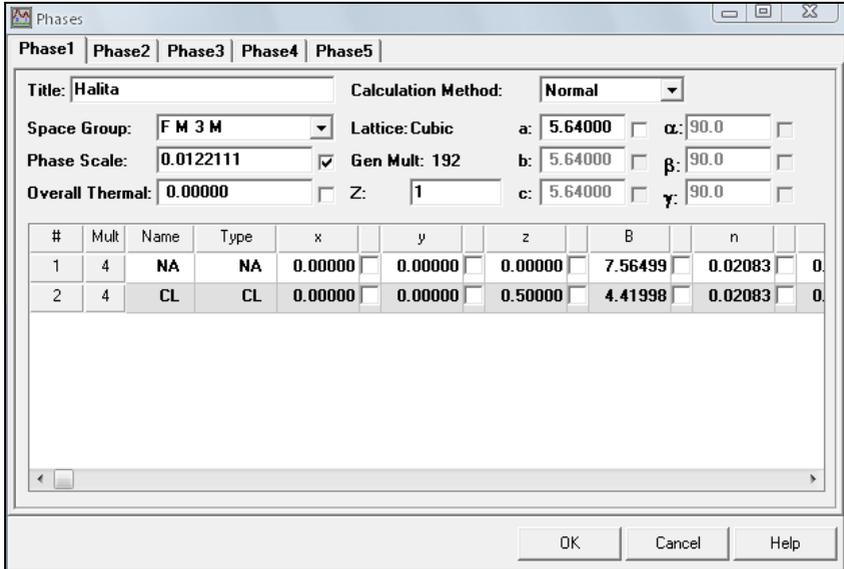


Figura 1. Esquema para inclusão e avaliação quantitativa de fases cristalinas no software em amostra de argilas, utilizando a halita como padrão interno.

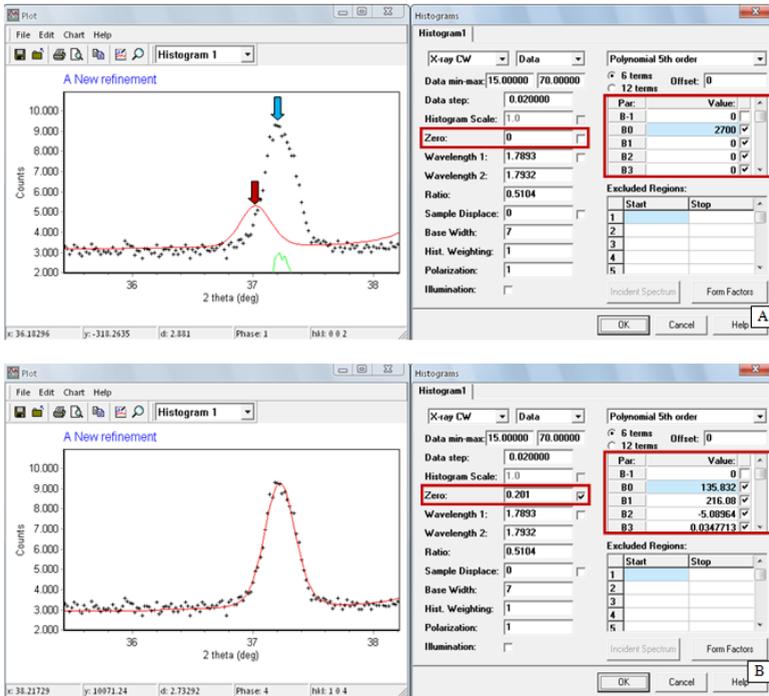


Figura 2. Exemplo de ajuste do zero instrumental no software em que foi utilizado o reflexo de Bragg referente ao plano (200) da halita (padrão interno), utilizando aparelho SIEMMENS D-5000 com radiação $\text{CoK}\alpha$ nas fases: anatásio, goethita, hematita, quartzo, rutilo e halita (padrão interno). (A) antes da realização do ajuste do zero; (B) após a realização do ajuste do zero utilizando como referência o reflexo de Bragg da halita (padrão interno). Linha vermelha representa o espectro calculado; cruzeiros, o espectro observado; e a linha verde, a diferença entre o calculado e observado. Obs.: para facilitar o ajuste da linha basal, foi inserido o valor inicial de 2.700 para o parâmetro "B0" (2B), obtido visualmente.

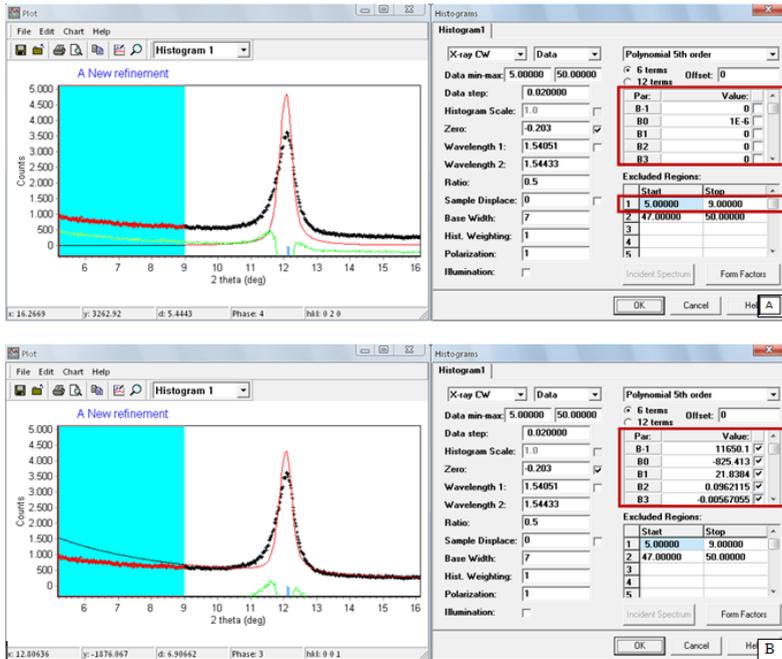


Figura 3. Ajuste da Linha de base (radiação de fundo) no software. (A) eliminação dos dados do espectro entre 5 e 9 °2θ, devido a sua forte assimetria em relação à linha de base a partir de 14 °2θ e solicitação do refinamento iterativo da linha de base, iniciando com o valor de 600 para o parâmetro “B0”; (B) valores iniciais obtidos após o refinamento. Linha vermelha representa o espectro observado; cruzeiros, o espectro observado; e a linha verde, a diferença entre o calculado e observado.

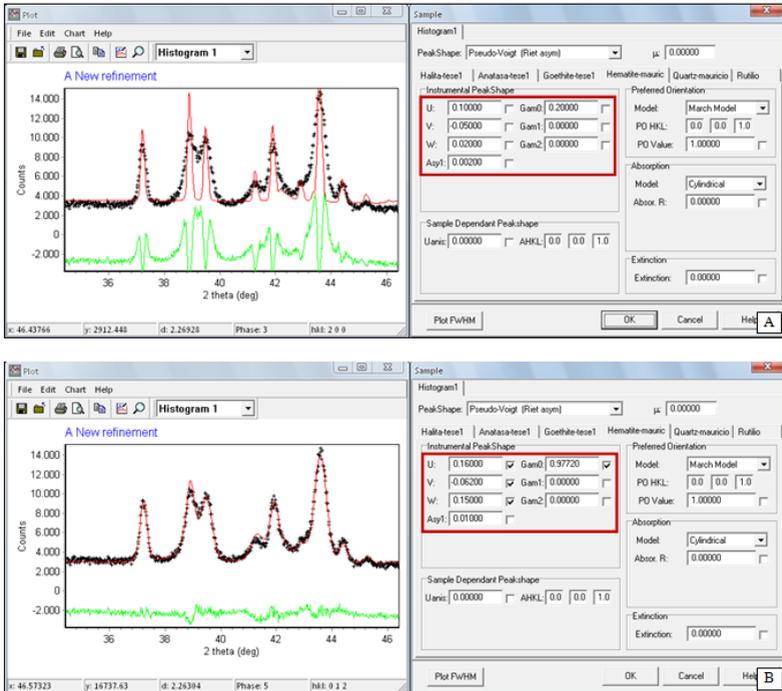


Figura 4. Ajuste no software dos parâmetros relacionados com a forma dos reflexos de Bragg em amostra de concentrado de óxidos obtido por meio de digestão alcalina de argila de Argissolo Amarelo. Linha vermelha representa o espectro calculado; cruzes, o espectro observado; e a linha verde, a diferença entre o calculado e observado. Aparelho SIEMMENS D-5000 com radiação $\text{CoK}\alpha$. Fases: anatásio, goethita, hematita, quartzo, rutilo e halita (padrão interno). A – sem ajuste dos parâmetros; B – parâmetros ajustados.

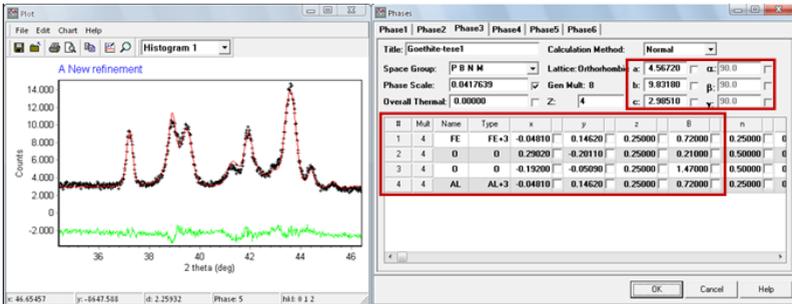


Figura 5. Ajuste no software dos parâmetros da cela unitária e posições atômicas da fase goethita em amostra de concentrado de óxidos obtido por meio de digestão alcalina de argila de Argissolo Amarelo. Linha vermelha representa o espectro observado; cruces, o espectro calculado; e a linha verde, a diferença entre o calculado e observado. Aparelho SIEMMENS D-5000 com radiação $\text{CoK}\alpha$. Fases: anatásio, goethita, hematita, quartzo, rutilo e halita (padrão interno).

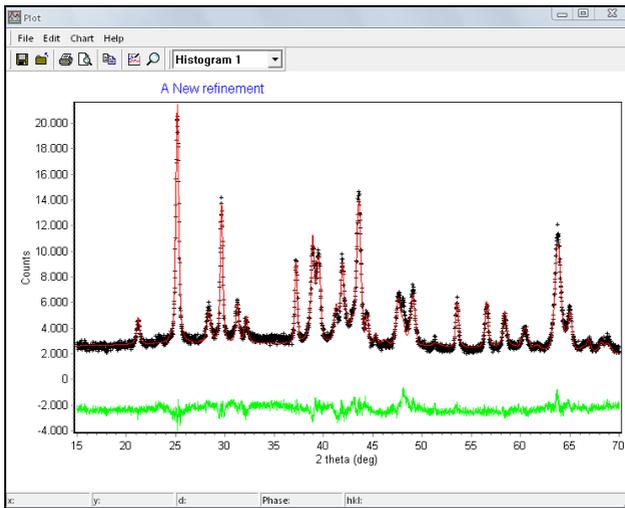


Figura 6. Ajuste no software do espectro calculado ao observado em amostra de concentrado de óxidos obtido por meio de digestão alcalina de argila de Argissolo Amarelo. Linha vermelha representa o espectro calculado; cruces, o espectro observado; e a linha verde, a diferença entre o calculado e observado. Aparelho SIEMMENS D-5000 com radiação $\text{CoK}\alpha$. Fases: anatásio, goethita, hematita, quartzo, rutilo e halita (padrão interno). Os valores R obtidos na análise quantitativa observada nesta figura foram: 5,87 (R_p), 7,55 (R_{wp}) e 1,61 (R_{exp}).