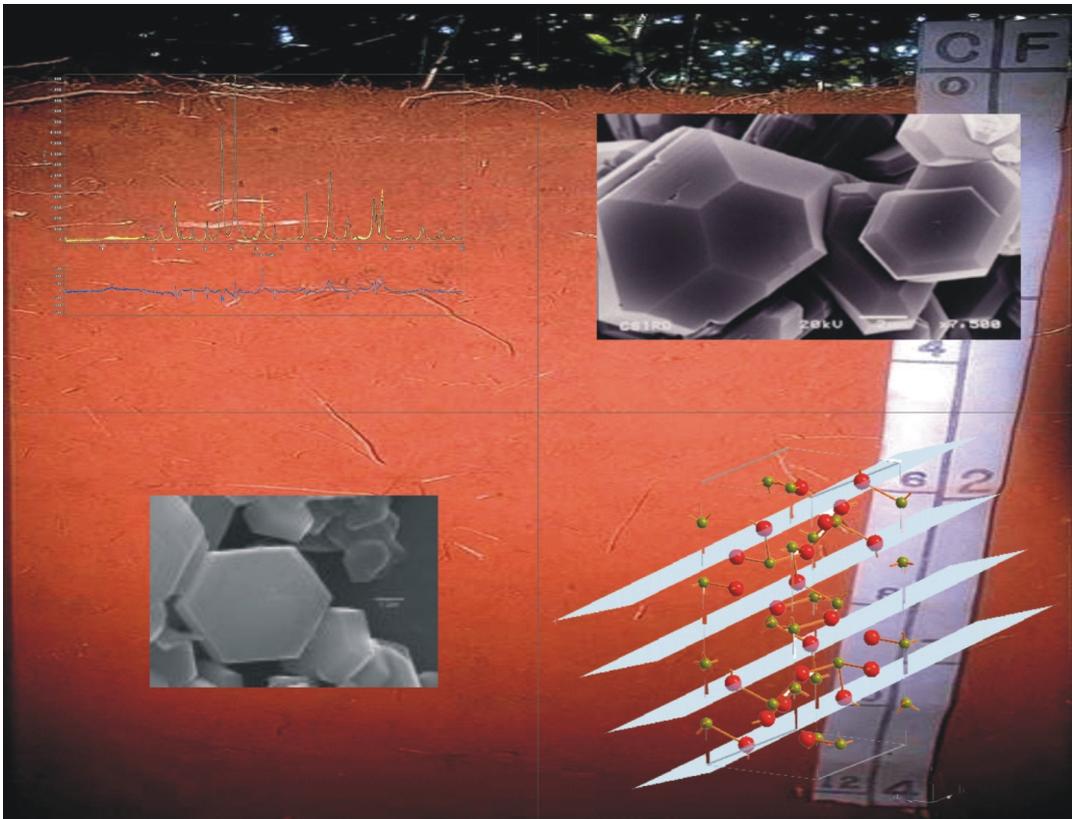


**Aspectos Teóricos e Perspectivas da Aplicação do Método de Rietveld à Quantificação Mineralógica de Solos**



## **República Federativa do Brasil**

*Luiz Inácio Lula da Silva*  
Presidente

## **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA**

*Roberto Rodrigues*  
Ministro

## **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa**

### **Conselho de Administração**

*Luis Carlos Guedes Pinto*  
Presidente

*Silvio Crestana*  
Diretor-Presidente

*Alexandre Kalil Pires*  
*Ernesto Paterniani*  
*Hélio Tollini*  
*Cláudia Assunção dos Santos Viegas*  
Membros

### **Diretoria Executiva da Embrapa**

*Silvio Crestana*  
Diretor-Presidente

*José Geraldo Eugênio de França*  
*Kepler Euclides Filho*  
*Tatiana Deane de Abreu Sá*  
Diretores

### **Embrapa Instrumentação Agropecuária**

*Ladislau Martin Neto*  
Chefe Geral

*Carlos Manoel Pedro Vaz*  
Chefe Adjunto de Pesquisa e Desenvolvimento

*Maria do Socorro Gonçalves de Souza Monzane*  
Chefe Adjunto de Administração

*Ricardo Yassushi Inamasu*  
Gerente da Área de Comunicação e Negócios

# ***Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 13***

## **Aspectos Teóricos e Perspectivas da Aplicação do Método de Rietveld à Quantificação Mineralógica de Solos**

Marcelo Eduardo Alves  
Yvonne Primerano Mascarenhas  
Carlos Manoel Pedro Vaz

**Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:**

Embrapa Instrumentação Agropecuária  
Rua XV de Novembro, 1452  
Caixa Postal 741  
CEP 13560-970 - São Carlos-SP  
Fone: (16) 3374 2477  
Fax: (16) 3372 5958  
www.cnpdia.embrapa.br  
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

**Comitê de Publicações da Unidade**

Presidente: Dr. Carlos Manoel Pedro Vaz  
Secretária-Executiva: Valéria de Fátima Cardoso  
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,  
Dr. João de Mendonça Naime,  
Dr. Washington Luiz de Barros Melo  
Membro Suplente: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto  
Revisor de texto: Dr. Victor Bertucci Neto  
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso  
Tratamento de ilustrações: Valentim Monzane  
Capa foto montagem: Marcelo Eduardo Alves  
Editoração eletrônica: Valentim Monzane

**1ª edição**

1ª impressão (2005): tiragem 300

**Todos os direitos reservados.**

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

**CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.**

**Embrapa Instrumentação Agropecuária**

---

A474a Alves, Marcelo Eduardo

Aspectos Teóricos e Perspectivas da Aplicação do Método de Rietveld à Quantificação Mineralógica de Solos. / Marcelo Eduardo Alves, Yvonne Primerano Mascarenhas, Carlos Manoel Pedro Vaz. -- São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2005.

39 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, ISSN 1678-0434; 13)

1. Cristalografia Solo. 2. Mineralogia Solo. 3. Difractometria de raios X. 4. Método de Rietveld. 5. Solo Quantificação mineralógica.I. Mascarenhas, Y. P. II. Vaz, C. M. P. III. Título. IV. Série.

# Sumário

RESUMO .....	5
ABSTRACT .....	6
INTRODUÇÃO .....	7
DIFRATOMETRIA DE RAIOS X E MÉTODO DE RIETVELD .....	8
Considerações iniciais .....	8
Aspectos básicos de cristalografia e difração de raios X .....	8
Compostos cristalinos e amorfos .....	10
Difração de raios X .....	11
Raios X .....	11
Medidas de difração de raios X .....	13
Posições dos picos de difração .....	16
Intensidade dos picos de difração .....	17
Outros fatores que exercem influência na intensidade de difração ..	18
Orientação preferencial .....	18
Contraste de absorção .....	21
Extinção .....	22
Equação geral para o cálculo da intensidade de difração .....	22
Método de Rietveld .....	23
Ajuste de difratogramas .....	24
Quantificações mineralógicas com o método de Rietveld .....	26
MATERIAL E MÉTODOS .....	27
RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	30
CONCLUSÕES .....	37
AGRADECIMENTOS .....	37
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	37

# Aspectos Teóricos e Perspectivas da Aplicação do Método de Rietveld à Quantificação Mineralógica de Solos

---

Marcelo Eduardo Alves<sup>1</sup>

Yvonne Primerano Mascarenhas<sup>2</sup>

Carlos Manoel Pedro Vaz<sup>3</sup>

## Resumo

Embora possam fornecer valiosas informações relativas à gênese e às propriedades físicas e eletroquímicas de um solo, a identificação e a quantificação dos minerais que constituem a sua fase sólida, nas diferentes frações granulométricas, caracterizam-se por requererem diferentes métodos de análise, muitos deles laboriosos. O tratamento de dados de difratometria de raios X com o método de Rietveld mostra-se como uma alternativa bastante promissora no sentido de proporcionar, de modo simultâneo e com boa exatidão, a identificação, a quantificação e a caracterização estrutural dos minerais constituintes de um solo, bem como, a concomitante quantificação do seu teor total de amorfos. Nesse contexto, a adequação do Método de Rietveld à caracterização mineralógica de solos poderá representar a possibilidade de obtenção de um grande número de informações mineralógicas com economia de tempo e de recursos financeiros. No presente boletim, são apresentados os aspectos teóricos do método de Rietveld, os resultados preliminares de estudos que vêm sendo realizados no IFSC/USP em parceria com a Embrapa Instrumentação Agropecuária relativos à aplicação do método na quantificação mineralógica da fração argila de Latossolos e os pontos que necessitam ser mais bem examinados visando-se à sua melhor adequação a essa finalidade.

*Termos de indexação: análises mineralógicas quantitativas, difratometria de raios X, solos tropicais.*

<sup>1</sup>Eng. Agrônomo, DSc., IFSC/USP, Caixa Postal 369, 13560-970, São Carlos, SP. E-mail: mealves@ifsc.usp.br

<sup>2</sup>Química, DSc., IFSC/USP, Caixa Postal 369, 13560-970, São Carlos, SP. E-mail: yvonne@ifsc.usp.br

<sup>3</sup>Físico, Dr., Embrapa Instrumentação Agropecuária, Caixa Postal 741, CEP 13560-970, São Carlos, SP, e-mail: vaz@cnpdia.embrapa.br

# Soil Mineralogical Quantification Using the Rietveld Method: Theoretical Aspects and Perspectives

---

Marcelo Eduardo Alves  
Yvonne Primerano Mascarenhas  
Carlos Manoel Pedro Vaz

## Abstract

Although the mineralogical characterization of a soil can provide important information on its formation process, physical and electrochemical properties, this task often requires the use of different and time-consuming analytical methods. The treatment of X-ray diffraction data with the Rietveld method shows itself as a promising alternative for performing mineralogical analysis allowing one, simultaneously and accurately, to identify, to quantify and to make the structural characterization of the minerals of a soil, as well as, to determine its total content of amorphous phases. In this context, the adequacy of the Rietveld method to the soil mineralogical characterization may represent the possibility of getting a great amount of mineralogical information requiring less time and financial resources. In the present bulletin, the theoretical aspects of the Rietveld method are present as well as the preliminary results of the studies that are being carried out at IFSC/USP and Embrapa Agricultural Instrumentation Center on its application to the quantitative mineralogical analysis of the clay fraction of Oxisols and the points that require more studies aiming at to improve the application of this approach to soil mineralogical analysis.

*Index terms: mineralogical quantitative analysis, soil minerals, tropical soils, X-ray diffraction.*

## Introdução

A fase sólida do solo é constituída por partículas de natureza orgânica e inorgânica, de tamanhos bem variados. Tal fato levou à separação dessas partículas, mais especificamente das inorgânicas, em classes de tamanho de acordo com o diâmetro médio que apresentam. As classes granulométricas foram então estabelecidas, variando desde as que contemplam frações mais grosseiras como os cascalhos, com diâmetro médio maior que 2 mm, até a fração argila, composta por partículas cujo diâmetro médio é inferior a 0,002 mm. Entre esses extremos, encontram-se as frações areia e silte, cujas partículas apresentam diâmetro médio entre 0,05 - 2 mm e 0,002 - 0,05 mm, respectivamente (SOIL SURVEY STAFF, 1951).

A composição mineralógica das frações areia e, em especial, da fração silte fornece indicações quanto à reserva de elementos químicos que, por efeito do intemperismo, podem se tornar biodisponíveis. Por outro lado, devido aos diminutos tamanhos de suas partículas e à conseqüente elevada área superficial específica que apresenta, a fração argila é, juntamente com a matéria orgânica humificada, a maior responsável pelo comportamento eletroquímico do solo. Fenômenos como a adsorção e a dessorção iônicas, que interferem na dinâmica de nutrientes vegetais e de elementos poluentes, e a floculação e a dispersão de partículas, que exercem influência na porosidade do solo com conseqüências na aeração, capacidade de retenção de água e resistência mecânica ao desenvolvimento radicular, ocorrem de forma mais acentuada na fração argila.

A caracterização da composição mineralógica de um solo é imprescindível para a melhor compreensão de sua gênese, de suas propriedades físicas e de seu comportamento eletroquímico. Contudo, à medida que o detalhamento das informações aumenta há a necessidade de utilização de um maior número de métodos e equipamentos. Em conseqüência, há um considerável aumento do tempo despendido nas análises e nos custos analíticos, principalmente quando um grande número de amostras necessita ser caracterizado.

Embora a caracterização mineralógica de solos possa ser realizada utilizando-se diferentes procedimentos, tais como análises térmicas, espectroscopias Mössbauer e no infravermelho e métodos químicos e microscópicos, a difratometria de raios X (DRX) pode ser considerada como uma das técnicas de maior versatilidade. Além da identificação dos minerais mais bem cristalizados presentes em uma amostra, a avaliação convencional de difratogramas de raios X possibilita também a estimativa da substituição de Fe por Al nas estruturas da hematita (SCHWERTMANN et al., 1979), goethita (SCHULZE, 1984) e maghemita (SCHWERTMANN e FECHTER, 1984), a determinação do grau de desordem estrutural da caulinita (HUGHES e BROWN, 1979) e o cálculo do diâmetro médio dos cristais (DMC) em direções perpendiculares aos planos cristalográficos considerados (KLUG e ALEXANDER, 1974). Essa última informação possibilita ainda a realização de inferências sobre o formato dos

cristais e a estimativa da superfície específica dos mesmos (PENA e TORRENT, 1984; SCHULZE e SCHWERTMANN, 1984; RODRIGUES NETTO, 1996).

Considerando-se a importância da caracterização mineralógica detalhada da fração argila dos solos e os vários procedimentos e equipamentos necessários para essa avaliação, seria extremamente vantajosa a possibilidade de realização de investigações mineralógicas que possibilitassem, de modo simultâneo e exato, a identificação e a quantificação dos minerais presentes, a avaliação de suas propriedades estruturais e a concomitante quantificação do teor total de minerais de baixa ordenação cristalina, também designados por minerais amorfos. Dentro dessa perspectiva, a utilização do método de Rietveld no tratamento de dados de DRX constitui-se em uma opção potencial para a realização de análises mineralógicas nos moldes supracitados.

Nesse contexto, o presente boletim tem por objetivo apresentar os aspectos teóricos e as perspectivas da aplicação do método de Rietveld na caracterização mineralógica de solos com ênfase na quantificação de seus componentes cristalinos e mal cristalizados. A revisão aqui apresentada baseou-se nos textos de Taylor e Hinczak (2003) e de Pecharsky e Zavalij (2005).

## **Difratometria de Raios X e o Método de Rietveld**

### **Considerações iniciais**

O método de Rietveld foi concebido em 1969 pelo físico holandês Hugo M. Rietveld para o refinamento de estruturas cristalinas a partir de dados de difração de nêutrons. Posteriormente, o método passou a ser empregado em refinamentos de estrutura com dados de difração de raios X e, em meados da década de 80, descobriu-se sua aplicabilidade na quantificação de fases cristalinas e do teor total de amorfos presentes em misturas de minerais.

Em linhas gerais, o método de Rietveld consiste no ajuste do difratograma teórico de um mineral, calculado a partir de seus dados cristalográficos, ao seu difratograma experimental medido em um difratômetro. O mesmo se aplica a uma mistura de minerais, sendo que, nesse caso, o difratograma teórico da mistura corresponderá à soma dos difratogramas de cada um dos minerais que a compõem. A perfeita justaposição dos difratogramas teórico e experimental, obtida por meio da minimização da soma dos quadrados das diferenças entre as intensidades de difração calculadas e observadas, resulta em uma grandeza chamada fator de escala, a qual, juntamente com outros valores resultantes do refinamento, permite o cálculo do teor de cada um dos minerais presentes na mistura.

### **Aspectos básicos de cristalografia e difração de raios X**

### **Compostos cristalinos e amorfos**

Os compostos cristalinos são aqueles que apresentam estrutura atômica tridimensional periódica de longo alcance; por outro lado, os compostos amorfos apresentam uma distribuição atômica aleatória em toda a sua extensão, ou, mais exatamente, uma estrutura atômica periódica de curto alcance.

A unidade básica que constitui um composto cristalino é denominada cela unitária. A cela unitária pode ser definida como sendo uma entidade que, por satisfazer a uma série de operações de simetria, constitui-se na menor unidade representativa de um cristal, encerrando todas as suas propriedades. Fazendo-se uma analogia, ao comparar-se um cristal com uma parede de tijolos, cada tijolo corresponderia a uma cela unitária do cristal. Cada cela unitária apresenta arestas designadas pelas letras *a*, *b* e *c*, cujos comprimentos, juntamente com ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  constituem as chamadas dimensões da cela unitária ou parâmetros reticulares. Por convenção, o ângulo  $\alpha$  é situado entre as arestas *b* e *c*; o ângulo  $\beta$  encontra-se entre as arestas *a* e *c* e o ângulo  $\gamma$  ocorre entre as arestas *a* e *b* (Fig. 1).

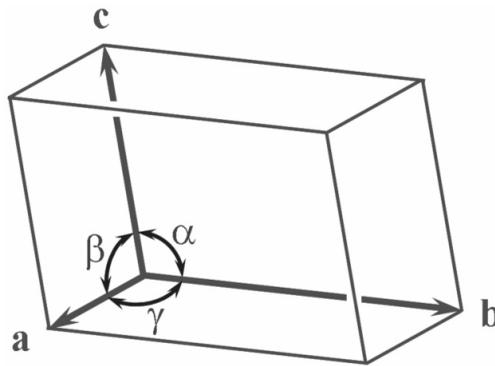


Fig. 1. Cela unitária e suas dimensões *a*, *b*, *c*,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ .

Há alguns séculos, descobriu-se que existem apenas sete tipos possíveis de cela unitária, os quais constituem os sistemas cristalinos cúbico ( $a = b = c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ), tetragonal ( $a = b \neq c$ ;  $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$ ), ortorrômbico ( $a \neq b \neq c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ), romboédrico ( $a = b = c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ ), hexagonal ( $a = b \neq c$ ;  $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$ ), monoclinico ( $a \neq b \neq c$ ;  $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$ ) e triclinico ( $a \neq b \neq c$ ;  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ ).

Os vértices da cela unitária constituem os pontos reticulares, os quais podem pertencer a diferentes planos que são denominados planos cristalográficos. A identificação desses planos é feita por meio de três índices inteiros *h*, *k* e *l*, os quais constituem os índices cristalográficos ou índices de Miller; a distância entre esses planos é denominada distância interplanar.

Os índices de Miller indicam que os planos que pertencem a uma família  $(hkl)$  dividem as arestas  $a$ ,  $b$  e  $c$  da cela unitária em, respectivamente,  $h$ ,  $k$  e  $l$  partes iguais. Quando os planos são paralelos às arestas  $a$ ,  $b$  ou  $c$ , os respectivos índices de Miller  $h$ ,  $k$  e  $l$  são iguais a zero (Fig. 2).

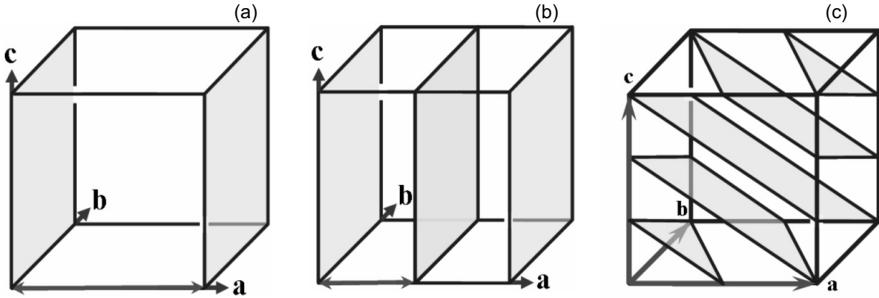


Fig. 2. Famílias de planos cristalográficos (100) (a), (200) (b) e (213) (c).

Pode-se demonstrar que a distância  $d$  entre os planos de uma família  $(hkl)$  pode ser calculada por meio de diferentes equações a depender do tipo de sistema cristalino. Assim, tem-se que:

Sist. Cristalino	Cálculo da distância interplanar	Eq.
Cúbico	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$	(1)
Tetragonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$	(2)
Hexagonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$	(3)
Romboédrico	$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\text{sen}^2 + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 - \cos)}{a^2(1 - 3\cos^2 + 2\cos^3)}$	(4)
Ortorrômbico	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$	(5)
Monoclínico	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \text{sen}^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \text{sen}^2} + \frac{2hl \cos}{ac \text{sen}^2}$	(6)
Triclínico	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \text{sen}^2} + \frac{2kl}{bc} (\cos \cos \cos) + \frac{k^2}{b^2 \text{sen}^2} + \frac{2hl}{ac} (\cos \cos \cos) + \frac{l^2}{c^2 \text{sen}^2} + \frac{2hk}{ab} (\cos \cos \cos)$ <small>(1 - cos<sup>2</sup> - cos<sup>2</sup> - cos<sup>2</sup> - 2cos cos cos)</small>	(7)

### Difração de raios X

#### Raios X

Raios X são ondas eletromagnéticas que possuem comprimento de onda ( $\lambda$ ) entre 0,1 e 100 Å, estando situadas entre as radiações  $\gamma$  e ultravioleta do espectro eletromagnético (Fig. 3). Os comprimentos de onda mais utilizados em cristalografia encontram-se entre 0,5 e 2,5 Å, uma vez que apresentam a mesma ordem de grandeza das menores distâncias interatômicas observadas em materiais orgânicos e inorgânicos. Além disso, radiações com esses comprimentos de onda podem ser facilmente produzidas em laboratório.

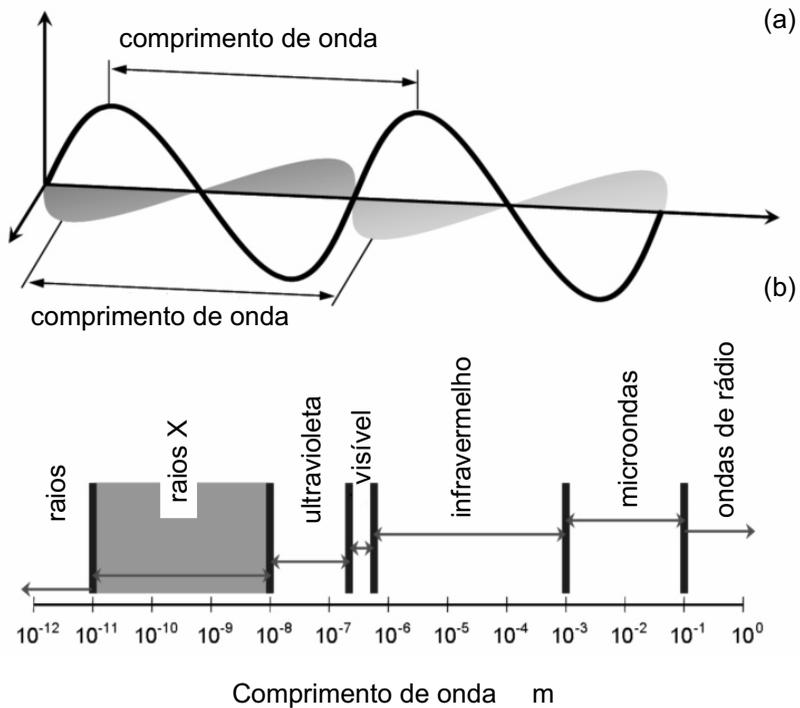


Fig. 3. Representação de uma onda eletromagnética (a) e do espectro eletromagnético (b).

Em laboratório, raios X empregados em estudos de cristalografia são produzidos nos chamados tubos de raios X, que fazem parte dos difratômetros de raios X e que podem ser de dois tipos: selados ou de ânodo rotatório.

O tubo de raios X selado é constituído por um ânodo refrigerado estacionário

e um cátodo, estando ambos sob vácuo em um tubo metálico ou cerâmico (Fig. 4). Na produção de raios X, elétrons são emitidos pelo cátodo, usualmente um filamento de tungstênio aquecido, e acelerados em direção ao ânodo por uma elevada diferença de potencial (30 a 60 kV). A típica corrente entre ânodo-cátodo é da ordem de 10 a 50 mA.

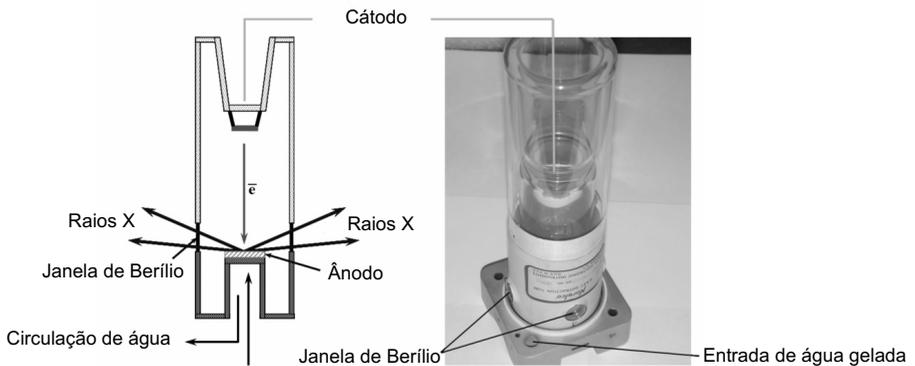
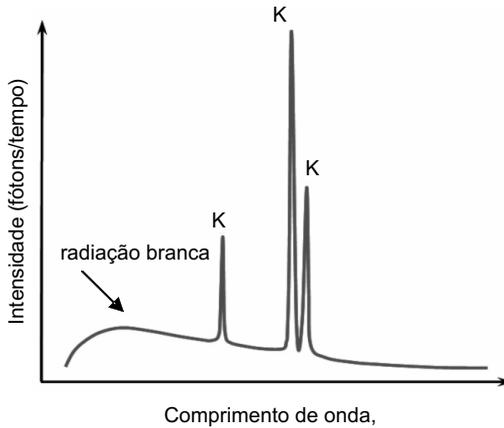


Fig. 4. Tubo selado utilizado na produção de raios X.

Alguns elétrons acelerados sofrem desaceleração antes mesmo de colidirem com o ânodo; essa desaceleração dá origem a um espectro contínuo cuja distribuição de comprimentos de onda depende apenas da voltagem empregada no tubo. Essa radiação é chamada radiação branca ou radiação de freamento, do alemão *bremsstrahlung*. Além da radiação branca, observam-se no espectro gerado em um tubo de raios X alguns picos que constituem os raios X característicos formados pelas transições eletrônicas que ocorrem entre os níveis de energia dos átomos que constituem o ânodo. Após a colisão dos elétrons acelerados que possuem energia cinética suficiente para remover elétrons das camadas mais internas dos átomos do ânodo, as vacâncias são preenchidas por elétrons mais externos que, por meio de saltos quânticos, perdem parte de sua energia sob a forma de fótons de raios X de comprimentos de onda bem definidos passando a ocupar orbitais de menor energia. Os saltos quânticos que ocorrem da camada L para a camada K dão origem aos chamados raios X K ; esses podem ser divididos em  $K_{1}$ , resultantes da transição eletrônica  $2p_{1/2}$  para  $1s_{1/2}$  e em  $K_{2}$ , resultantes da transição  $2p_{3/2}$  para  $1s_{1/2}$ , em que os subscritos 1/2 e 3/2 correspondem ao número quântico de momento angular total. Além dos raios X K , podem-se observar também aqueles produzidos nas transições eletrônicas  $M \rightarrow K$ , também chamados de raios X K (Fig. 5).



**Fig. 5.** Espectro de raios X produzidos em tubo selado.

Em geral, a eficiência de um tubo de raios X é pequena aproximadamente 1% ou menos. A maior parte da energia fornecida ao tubo é convertida em calor e portanto o ânodo deve ser permanentemente resfriado para um tubo selado para que não sofra fusão. A potência que pode ser transferida para um tubo selado (0,5 a 3 kW) é limitada pela capacidade de resfriamento do ânodo. Uma forma de se aumentar o rendimento do tubo de raios X consiste na utilização de ânodo rotatório, que consiste em um disco de maior tamanho que o ânodo estacionário que é girado a alta velocidade enquanto é resfriado com água gelada. Desse modo, a maior seção de choque, que se encontra constantemente resfriada, pelos efeitos de rotação-resfriamento, permite o emprego de maiores potências no tubo de raios X, da ordem de 15 a 18 kW e assim a produção de um maior número de fótons por unidade de tempo em relação ao tubo selado.

Após serem produzidos, os raios X têm suas divergências angulares corrigidas por fendas de colimação, de modo a formarem feixes o mais paralelos possíveis, e são filtrados por monocromadores de maneira que apenas os raios X K ( $K_1$  e  $K_2$ ) sejam disponibilizados para as medidas de difração. A presença conjunta dos dois comprimentos de onda  $K_1$  e  $K_2$  é aceitável em experimentos de difração porque a completa remoção do componente  $K_2$  reduz substancialmente a intensidade do feixe incidente na amostra aumentando em muito o tempo de análise necessário para a obtenção de bons resultados; além disso, os efeitos da radiação  $K_2$  na intensidade difratada também podem ser considerados nos cálculos cristalográficos.

#### *Medidas de difração de raios X*

No estudo de mineralogia de solos, as medidas de difração de raios X são realizadas em equipamentos denominados difratômetros, os quais são, via de regra, operados em arranjo geométrico Bragg-Brentano (Fig. 6).

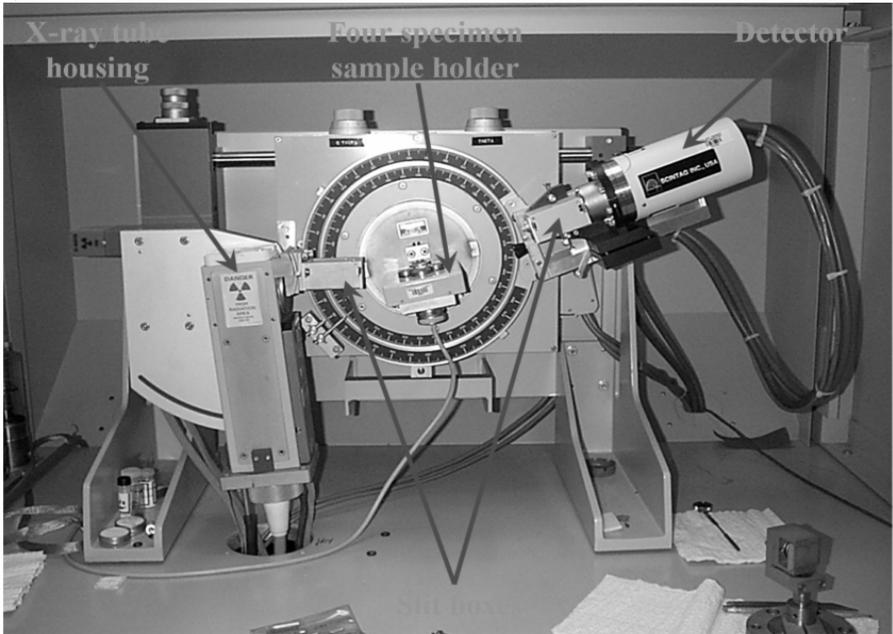


Fig. 6. Aspecto de um difratômetro de raios X.

Para o entendimento do conceito de difração, considere-se um conjunto de ondas eletromagnéticas com propagação perfeitamente paralela incidindo com ângulo  $\theta$  em um conjunto de planos  $(hkl)$  espaçados de  $d_{hkl}$  unidades (Fig. 7). Em uma reflexão especular, o feixe refletido também será formado por ondas paralelas que formam o mesmo ângulo com todos os planos; todavia a diferença de percurso causada entre um par de ondas considerando-se o espaçamento entre os planos, será igual a  $2d_{hkl} \sin \theta$ , que, por sua vez, corresponde ao valor  $2d_{hkl} \sin \theta$

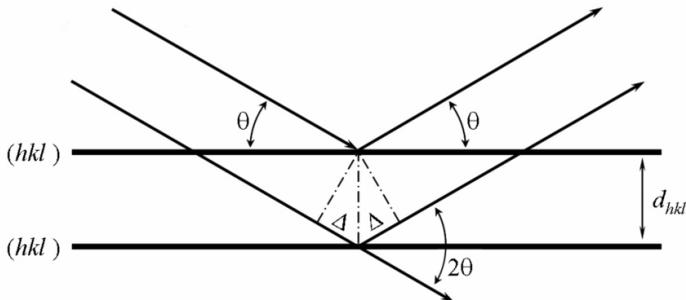


Fig. 7. Ilustração geométrica da Lei de Bragg

$$n = 2d_{hkl} \sin \theta \tag{8}$$

em que  $n$  = ordem da difração;  $\lambda$  = comprimento de onda, Å;  $d_{hkl}$  = espaçamento do plano ( $hkl$ ), Å; e  $\theta$  = ângulo de incidência.

Durante uma análise, os raios X incidem na amostra sob diferentes ângulos o que possibilita que a difração ocorra em diferentes planos ( $hkl$ ). Após o fenômeno, o número de fótons difratados na unidade de tempo, valor que constitui a intensidade de difração, é contado em um detector e registrado. Como resultado da análise tem-se o difratograma de raios X, o qual consiste em um diagrama no qual se relacionam as posições de picos de difração, assinaladas no eixo das abscissas, com as suas respectivas intensidades, situadas no eixo das ordenadas (Fig. 8).

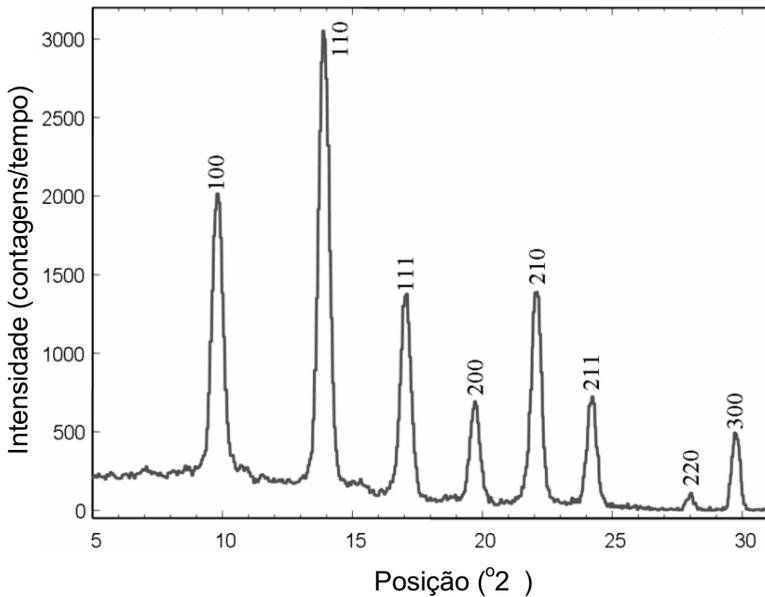


Fig. 8. Ilustração de um difratograma de raios X com picos de difração referentes a diferentes planos ( $hkl$ ).

Pode-se notar na Fig. 8 que as posições dos picos de difração encontram-se determinadas com a unidade  $^{\circ}2\theta$ ; isso ocorre porque, na geometria Bragg-Brentano, as medidas de difração são feitas com o tubo de raios X fixo e com o detector posicionado 2 graus em relação à direção do feixe incidente. Outro aspecto a ser considerado é a existência de uma linha na base dos picos de difração; essa linha, chamada linha de base ou *background*, é formada pelo fato dos átomos da amostra poderem espalhar raios X fora da condição de Bragg.

*Posições dos picos de difração*

As posições teóricas dos picos de difração em um difratograma de um mineral dependem das dimensões  $a, b, c,$  e  $\gamma$  de sua cela unitária. Considerando-se a equação da Lei de Bragg (Equação 8) tem-se que:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (9)$$

Sendo as posições expressas em termos de ângulos  $2\theta$ , tem-se:

$$2\theta = 2 \arcsen \left( \frac{n \lambda}{2d_{hkl}} \right) \quad (10)$$

Recorrendo-se às equações (1) a (7), observa-se que o valor da distância interplanar  $d$  para um plano  $(hkl)$  depende das dimensões da cela unitária e dos próprios valores de  $h, k$  e  $l$ . No caso de um sistema cristalino cúbico, por exemplo, tem-se que:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (1)$$

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (11)$$

Substituindo em (10):

$$2\theta = 2 \arcsen \left( \frac{n \lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \right) \quad (12)$$

Raciocínio idêntico pode ser aplicado aos demais sistemas cristalinos, observando-se um gradual aumento na complexidade dos cálculos à medida que a cela unitária vai do sistema cristalino cúbico ao triclinico, ou, em outras palavras, à medida que seu grau de assimetria aumenta. Um aspecto que pode ser observado na equação (12) é a de que há uma mesma posição  $2\theta$  para mais de um tipo de plano  $(hkl)$ ; por exemplo, os planos  $(1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1),$  etc, fazem com que a soma  $h^2 + k^2 + l^2$  seja igual a 1. Esses planos, e as demais possibilidades, constituem os chamados planos cristalográficos equivalentes, cujo número, chamado de fator de multiplicidade ( $m$ ), é considerado no cálculo da intensidade do pico de difração.

A equação (12) é exata e assume que tanto o difratômetro quanto a amostra são ideais. Na realidade, tanto fatores instrumentais quanto ligados à amostra também afetam a posição dos picos de difração. Esses efeitos são considerados em um fator de correção  $K$  calculado por meio de equações específicas, de modo que:

$$2\theta_{\text{observado}} = 2\theta_{\text{teórico}} + \Delta 2\theta \quad (13)$$

Como será observado adiante, os ajustes de posição de picos realizados quando se aplica o método de Rietveld ao tratamento de dados de difração são efetuados por meio do cálculo das dimensões de cela  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  e do mineral cujo difratograma foi medido, partindo-se de valores semelhantes provenientes de um banco de dados cristalográficos desse mineral; em outras palavras, efetua-se o refinamento das dimensões da cela unitária do mineral em estudo. Do mesmo modo, a correção  $2\theta$ , também chamada de zero instrumental, é calculada com o método de Rietveld e considerada na definição das posições  $2\theta$  dos picos de difração.

*Intensidade dos picos de difração*

A intensidade dos picos de difração de um mineral depende de fatores relacionados à sua composição química e estrutura cristalina, às características geométricas da medida, ao comprimento de onda da radiação utilizada e a efeitos térmicos. A equação mais simplificada para o cálculo da intensidade de difração  $I$  é dada por:

$$I(hkl) = F^2(hkl) \cdot m(hkl) \cdot LP(hkl) \cdot T(hkl) \tag{14}$$

em que:  $I(hkl)$  = intensidade de difração para a família de planos  $(hkl)$  cristalograficamente equivalentes;  $F(hkl)$  = fator de estrutura do plano  $(hkl)$ ,  $m(hkl)$  = fator de multiplicidade do plano  $(hkl)$ ;  $LP(hkl)$  = fator de Lorentz-polarização para o plano  $(hkl)$  e  $T(hkl)$  = fator de temperatura associado ao plano  $(hkl)$ .

O fator de estrutura  $F$  é uma grandeza que contempla os efeitos de espalhamento de raios X de todos os átomos que constituem a cela unitária. O quadrado do seu valor, que corresponde à amplitude total da radiação espalhada, é diretamente proporcional à intensidade de difração. O cálculo do fator de estrutura para um plano  $(hkl)$  é feito por meio da seguinte equação:

$$F(hkl)^2 = A^2 + B^2 \tag{15}$$

$$A = \sum_n f_n \cos 2\pi (hx_n + ky_n + lz_n) \tag{16}$$

$$B = \sum_n f_n \sin 2\pi (hx_n + ky_n + lz_n) \tag{17}$$

em que:  $f_n$  = fator de espalhamento atômico do elemento  $n$ ;  $x_n, y_n$  e  $z_n$  = coordenadas fracionárias dos átomos do elemento  $n$  na cela unitária.

Depreende-se, pela análise das equações (16) e (17), que o cálculo do fator de estrutura requer que a cela unitária seja conhecida, ou seja, há a necessidade

de que sua composição química e as coordenadas fracionárias de cada um de seus átomos sejam conhecidas. Essas características, determinadas por meio de estudos de cristalografia estrutural, encontram-se disponíveis para muitos compostos cristalinos em bancos de dados cristalográficos, muitos deles em formato digital constituindo os chamados arquivos CIF (*crystallographical information file*).

Como mencionado na análise da equação (12), o fator de multiplicidade  $m(hkl)$  corresponde ao número de planos  $(hkl)$  que, por serem cristalograficamente equivalentes, têm seus picos de difração situados em um mesmo valor de 2

O fator de Lorentz - polarização  $[LP(hkl)]$  contempla as características geométricas da medida, sendo que o numerador de sua expressão descreve a polarização do feixe de raios X difratados e o denominador, chamado de fator de Lorentz, quantifica a oportunidade do plano cristalográfico difratar para cada valor do ângulo de incidência da radiação. O cálculo de  $LP(hkl)$  é efetuado por meio da seguinte equação:

$$LP(hkl) = \frac{1 \cos^2}{\sin^2 \cos} \quad (18)$$

em que  $\theta = 2\theta/2$ , sendo  $2\theta$  a posição do pico de difração no difratograma.

Efeitos térmicos fazem com que os átomos oscilem em torno de suas posições e, por conseqüência, causam uma diminuição exponencial na intensidade de difração; a correção desses efeitos é feita por meio da seguinte equação:

$$T(hkl) = \exp\left(-\frac{2B\sin^2}{\lambda}\right) \quad (19)$$

em que  $\lambda$  = comprimento de onda dos raios X e  $B$  = constante para cada tipo de material.

#### *Outros fatores que exercem influência na intensidade de difração*

Além dos fatores anteriormente mencionados, outros fatores exercem influência na intensidade de difração, são eles: orientação preferencial, contraste de absorção e extinção. Algumas considerações sobre esses fatores são feitas a seguir:

##### Orientação preferencial

A teoria da difração assume que os cristais da amostra em análise encontram-se aleatoriamente orientados no porta-amostra; tal fato seria real se todos os minerais apresentassem cristais esféricos. Todavia, como muitos cristais não apresentam esse formato, raramente eles não se encontram com certo grau de orientação; a caulinita, por exemplo, apresenta cristais com formato de placas,

as quais tendem a se dispor no porta-amostra à semelhança de folhas de papel (Fig. 9). Desse modo, a difração tende a ocorrer preferencialmente em certos planos como o (001).

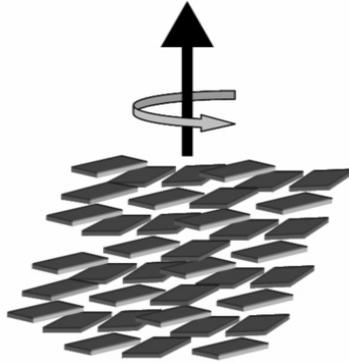


Fig. 9. Aspecto da orientação preferencial de cristais planares.

Durante o tratamento dos dados de difração com o método de Rietveld, pode-se constatar a presença de efeitos de orientação preferencial de cristais com formato de placa ao se observar que a intensidade medida em um plano do tipo (00l) é significativamente maior que a intensidade calculada para esse plano. Em casos extremos de orientação preferencial, a linha de difração teoricamente mais intensa do mineral pode não ser observada devido ao fato do plano cristalográfico em questão não ter a oportunidade de difratar; similarmente os cristais podem estar orientados de modo que apenas os planos (00l) difratam, sendo as outras reflexões inoperantes.

Existem alguns procedimentos de cálculo para a correção da orientação preferencial; dentre eles, um dos mais utilizados é baseado no parâmetro  $r$  da equação de March, estudada em detalhes por Dollase (1986). Essa equação é dada por:

$$P = r^2 \cos^2 \theta \frac{\sin^2 \theta}{r} \quad (20)$$

em que  $P$  = parâmetro calculado;  $r$  = parâmetro ajustável indicador do grau de orientação preferencial e  $\theta$  = ângulo entre o plano ( $hkl$ ) de interesse e o plano de orientação preferencial conhecida.

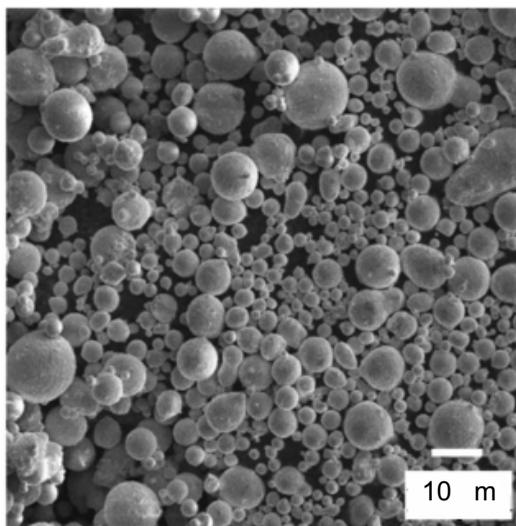
Se o plano de orientação é conhecido, o ângulo  $\theta$  entre ele e o plano ( $hkl$ ) em questão pode ser calculado e o valor de  $r$  conhecido. Para o caso de cristais planares como a caulinita, valores de  $r$  iguais a 0,5 indicam forte orientação preferencial; à medida que os valores de  $r$  aumentam há um menor grau de orientação preferencial que é nula quando  $r = 1$ . Nesse caso, as partículas

apresentam uma distribuição de planos cristalográficos semelhante a que teriam caso fossem esferas.

Segundo MacCusker et al. (1999), embora a maioria dos softwares utilizados para a realização do refinamento de Rietveld apresentem algoritmos como o de March para a correção matemática da orientação preferencial, muitas vezes tal abordagem não apresenta resultados satisfatórios sendo preferível a adoção de procedimentos de preparo de amostras que reduzam ou eliminem esse problema.

Uma das alternativas nesse sentido, consiste na utilização do sistema *spray-drying* para o preparo de amostras, como o apresentado por Hillier (1999). Esse sistema consiste em um cilindro de alumínio de 45 cm de diâmetro e de 90 cm de altura em cuja base acopla-se uma resistência elétrica de 3000 W de potência. A porção superior do cilindro é fechada formando-se um cone em cujo ápice há um orifício de 25 mm de diâmetro.

O funcionamento do sistema consiste em se pulverizar, com o auxílio de um aerógrafo conectado a um compressor de ar, uma suspensão de argila para o interior do cilindro através do orifício existente no ápice do cone. Estando o interior do cilindro à temperatura de 150°C, mantida com o emprego de um controlador automático, o material pulverizado irá sofrer secagem ao longo de sua trajetória descendente, sendo recolhido sobre uma folha de papel previamente colocada sob o sistema. O material resultante, que consiste em pequenos aglomerados esféricos (Fig. 10) é recolhido, colocado em porta-amostra e analisado por DRX.



**Fig. 10.** Aspecto de material preparado com a técnica *spray-drying*.

**Contraste de absorção**

Ao atravessarem qualquer material os raios X sofrem atenuação; é nesse fenômeno que se fundamenta a filtragem dos raios X produzidos nos tubos dos difratômetros visando à obtenção de apenas raios X de um único comprimento de onda ( $\lambda$ ) para as medidas de difração.

A atenuação de uma radiação que atravessa um meio material pode ser calculada por meio da equação da lei de Lambert-Beer, dada por:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \tag{21}$$

em que  $I$  = intensidade atenuada;  $I_0$  = intensidade inicial;  $\mu$  = coeficiente de absorção linear e  $x$  = espessura atravessada pela radiação.

Como  $\mu$  é proporcional à densidade  $\rho$ , cada elemento apresenta um valor constante para a razão  $\mu/\rho$ , também chamada de coeficiente de absorção linear. Todavia, o valor de  $\mu/\rho$  depende também do comprimento de onda da radiação incidente. Para o elemento Fe, por exemplo, o valor de  $\mu/\rho$  é de  $324 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$  para os raios X CuK $\alpha$  e de  $59,5 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$  para os raios X CoK $\alpha$ .

A existência de fases que apresentam expressivas diferenças quanto ao coeficiente de absorção linear resulta em um efeito denominado contraste de absorção, o qual tem efeito nas intensidades de difração e, por conseqüência, nos resultados de quantificação mineralógica efetuadas por DRX.

Brindley (1945) desenvolveu um método matemático para a correção dos efeitos de absorção. De acordo com a teoria de Brindley, o fator de correção para cada fase  $n$  de uma mistura de minerais é proporcional a  $(\mu_n / \mu_m) r$ , em que  $\mu_n$  é o coeficiente de absorção linear da fase  $n$ ,  $\mu_m$  é o coeficiente de absorção linear médio da mistura e  $r$  é o raio da partícula da fase  $n$  admitindo-se um formato esférico.

Para cada valor de  $(\mu_n / \mu_m) r$  há um valor para o fator de correção de Brindley calculado pela seguinte equação:

$$F_n = \frac{1}{V} \int_0^r e^{-\mu_n x} dx \tag{22}$$

em que:  $F_n$  = coeficiente de absorção de Brindley para a fase  $n$ ;  $V$  = volume médio das partículas da fase  $n$ ;  $\mu_n$  = coeficiente de absorção linear da fase  $n$ ;  $\mu_m$  = coeficiente de absorção linear médio da mistura e  $x$  = percurso da radiação no interior da partícula.

Há dois aspectos que devem ser considerados nas análises por DRX visando-se à minimização dos efeitos de absorção: o primeiro consiste na adequada

moagem da amostra, haja vista que partículas de menor tamanho absorvem menos radiação que partículas maiores (Equação 21); observa-se que quanto menor o valor de  $(\frac{1}{n})^r$  mais o coeficiente de absorção de Brindley tende à unidade. O outro aspecto refere-se à escolha da radiação a ser utilizada nas medidas; é interessante a utilização de radiações que minimizem a absorção pela amostra. No caso dos óxidos de ferro, por exemplo, verifica-se que a absorção é menos sensível às variações do tamanho de partículas quando se utiliza a radiação CoK por outro lado, a intensa moagem é fundamental para a redução dos efeitos de absorção quando esses óxidos são analisados com radiação CuK.

### Extinção

Em alguns cristais de acentuada dureza e apreciável tamanho, um feixe difratado pode atingir outro plano e ser refletido em direção ao feixe incidente. Estando ambos os feixes fora de fase, há a aniquilação dos mesmos e redução da intensidade de difração. Esse efeito pode ser minimizado pela moagem da amostra. Alguns softwares utilizados no método de Rietveld dispõem de um fator de correção de extinção. No caso do Siroquant™, essa correção é dada por:

$$E(hkl) = A / \tanh A \quad (23)$$

sendo  $E(hkl)$  = fator de correção para extinção para o plano  $(hkl)$  e  $A$  dado por:

$$A = 0,5632 \cdot r \cdot d(hkl) \cdot p^{0,5} \cdot F(hkl)^2 / V \quad (24)$$

em que  $r$  = espessura do cristal;  $d$  = distância interplanar (Å),  $p$  = fator de polarização;  $F$  = fator de estrutura para o plano  $(hkl)$  e  $V$  volume da cela unitária (Å<sup>3</sup>).

### Equação geral para o cálculo da intensidade de difração

Considerando-se os demais fatores que exercem influência na intensidade de difração, a equação (14) pode ser reescrita como:

$$I(hkl) = F^2(hkl) \cdot m(khl) \cdot LP(hkl) \cdot T(hkl) \cdot P(hkl) \cdot E(hkl) \quad (25)$$

em que:  $I(hkl)$  = intensidade de difração da família de planos  $(hkl)$  cristalograficamente equivalentes;  $F(hkl)$  = fator de estrutura do plano  $(hkl)$ ;  $m(khl)$  = fator de multiplicidade do plano  $(hkl)$ ;  $LP(hkl)$  = fator de Lorentz - polarização do plano  $(hkl)$ ,  $T(hkl)$  = fator de temperatura para o plano  $(hkl)$ ;  $P(hkl)$  = fator de orientação preferencial (r de March) para o plano  $(hkl)$ ; = fator de correção de Brindley e  $E(hkl)$  = fator de extinção para o plano  $(hkl)$ .

**Método de Rietveld**

Hugo M. Rietveld propôs uma equação para o cálculo de intensidades de modo que os formatos dos picos pudessem ser também descritos. Essa equação nada mais é que uma extensão da equação (25), sendo dada por:

$$y_i = \sum_{hkl} \frac{F(hkl)^2 m(hkl) LP(hkl) T(hkl) P(hkl) E(hkl)}{H} A \quad (26)$$

em que:  $y_i$  = altura do ponto  $i$  em um difratograma acima da linha de base ou *background*;  $A$  = fator de escala;  $F(hkl)$  = fator de correção de Brindley,  $F(hkl)$  = fator de estrutura do plano ( $hkl$ );  $m(hkl)$  = fator de multiplicidade do plano ( $hkl$ );  $LP(hkl)$  = fator de Lorentz - polarização do plano ( $hkl$ ),  $T(hkl)$  = fator de temperatura para o plano ( $hkl$ );  $P(hkl)$  = fator de orientação preferencial (r de March) para o plano ( $hkl$ );  $E(hkl)$  = fator de extinção para o plano ( $hkl$ );  $f(x)$  = função de perfil;  $H$  = largura à meia altura do pico de difração e  $A$  = fator de assimetria do pico. O sinal  $\sum_{hkl}$  indica que  $y_i$  corresponde à soma de todas as reflexões ( $hkl$ ) que contribuem para a intensidade de difração em uma mesma posição do difratograma.

As funções de perfil consistem em modelos empíricos utilizados para a descrição do formato dos picos de difração. Dentre as funções disponíveis, destacam-se aquelas denominadas Pearson VII e Pseudo-Voigt, dadas, respectivamente, pelas equações (27) e (28):

$$f(x) = \frac{C_p^{1/2}}{(0,5) \sqrt{H}} (1 - C_p x^2) \quad (27)$$

em que:  $\frac{C_p^{1/2}}{(0,5) \sqrt{H}}$  = fator de normalização da função Pearson VII de modo que;  $P(x) dx = \int_0^1 \frac{1}{2} + \frac{1}{2} (2 - 2x^2)^{-2}$  sendo,  $0, 1$  e  $2$  parâmetros ajustáveis;  $C_p = 4(2^{1/2} - 1)$ ,  $H$  = largura à meia altura e  $x = (2i - 2k)/H_k$  sendo  $2_i$  a posição do  $i$ -ésimo ponto no difratograma,  $2_k$  a posição inicial do pico de difração  $k$  e  $H_k$  a largura a meia altura do pico  $k$ .

$$f(x) = \frac{C_G^{1/2}}{\sqrt{H}} \exp(-C_G x^2) (1 - \frac{C_L^{1/2}}{H} (1 - C_L x^2)^{-1}) \quad (28)$$

em que:  $C_G = 4 \ln 2$ ;  $\frac{C_G^{1/2}}{\sqrt{H}}$  fator de normalização da função de Gauss de modo que  $G(x) dx = \int_0^1 \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{C_L^{1/2}}{H} =$  fator de normalização da função de Lorentz de modo que  $L(x) dx = \int_0^1 \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{C_L^{1/2}}{H} =$  sendo  $0, 1$  e  $2$  parâmetros ajustáveis

e  $x = (2\theta_i - 2\theta_k)/H_k$  sendo  $2\theta_i$  a posição do  $i$ -ésimo ponto no difratograma,  $2\theta_k$  a posição inicial do pico de difração  $k$  e  $H_k$  a largura a meia altura do pico  $k$ .

Tanto na equação (26) como nas equações (27) e (28) a dependência angular da largura à meia altura  $H$  dos picos de difração é calculada por meio da equação de Caglioti et al. (1958):

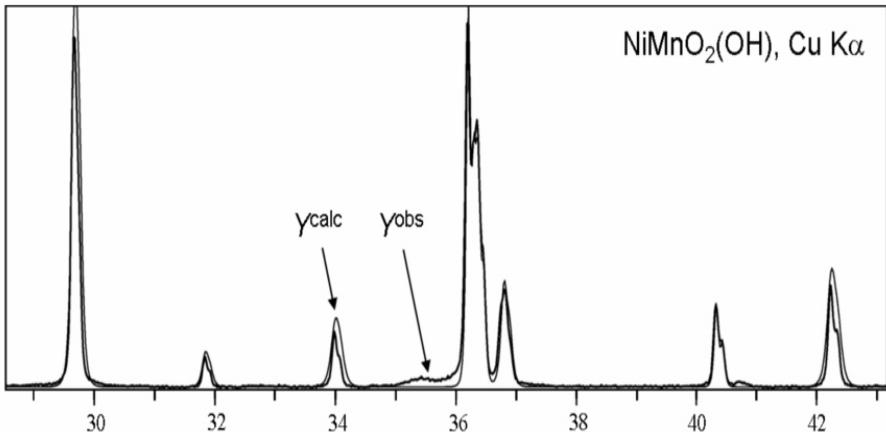
$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (29)$$

em que  $U$ ,  $V$  e  $W$  são parâmetros ajustáveis.

Finalmente, a assimetria dos picos de difração, causadas por efeitos instrumentais, pode também ser corrigida por meio de equações. No software Siroquant™, por exemplo, a correção da assimetria é feita por meio da equação proposta por Rietveld (1969).

### *Ajuste de difratogramas*

Em linhas gerais, o método de Rietveld consiste na simulação matemática do difratograma de um mineral com o emprego da equação (26) e no seu posterior ajuste ao difratograma experimental desse mineral medido em um difratômetro. Fazendo-se uma analogia ao procedimento estatístico da análise de regressão envolvendo pares de valores  $(x,y)$ , os valores experimentais medidos em laboratório corresponderiam às posições  $(x = 2\theta)$  e às alturas  $(y = \text{intensidades})$  dos pontos do difratograma; o difratograma calculado, por sua vez, corresponderia ao melhor modelo de partida a ser ajustado aos pontos experimentais. Na Fig. 11 pode-se observar um exemplo de ajuste entre o difratograma teórico e experimental do composto  $\text{NiMnO}_2(\text{OH})$ .



**Fig. 11.** Aspecto de um refinamento de Rietveld do composto  $\text{NiMnO}_2(\text{OH})$ .

O ajuste do difratograma teórico ao observado é realizado pelo método dos mínimos quadrados, ou seja, de modo a minimizar a soma dos quadrados das diferenças entre cada ponto calculado e seu respectivo ponto observado. Daí o termo refinamento, muito utilizado quando se trata do método de Rietveld. O refinamento consiste em determinar as propriedades cristalográficas do material em análise, como, por exemplo, as dimensões da cela unitária, partindo-se de valores os mais próximos possíveis.

Existem diferentes índices para se julgar a qualidade do ajuste; dentre eles destacam-se:

$$Rp = \frac{\sum_{i=1}^n |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum_{i=1}^n y_{oi}} \quad (30)$$

em que n = número de pontos do difratograma;  $y_{oi}$  = i-ésimo ponto observado e  $y_{ci}$  = i-ésimo ponto calculado.

A análise da equação (30) indica que quanto menor o valor de Rp melhor será o ajuste do difratograma calculado ao difratograma experimental.

Outro índice, designado por Rexp, é dado por:

$$R_{exp} = \frac{n - p}{\sum_{i=1}^n w_i y_{oi}^2} \quad (31)$$

em que  $w_i$  = fator de ponderação dado por  $1/y_{oi}$ ; n = número total de pontos e p = número de parâmetros estimados.

De modo semelhante ao índice Rp, quanto menor o valor de Rexp, melhor a qualidade do ajuste.

Um índice muitas vezes mencionado é o  $R^2$  dado por:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n w_i |y_{oi} - y_{ci}|^2}{n - p} \quad (32)$$

em que  $w_i$  = fator de ponderação ( $w_i = 1/y_{oi}$ ); n = número total de pontos e p = número de parâmetros estimados.

Assim como os índices Rp e Rexp, baixos valores de  $R^2$  indicam um bom ajuste entre os difratogramas calculado e observado; todavia, esse índice

deve ser observado com ressalvas, pois apresenta dependência dos valores das intensidades; nos casos em que as condições instrumentais possibilitam a obtenção de elevados valores de intensidades os valores de  $I_j^2$  tendem a ser altos, observando-se o contrário nos casos de baixas intensidades de difração.

*Quantificações mineralógicas com o método de Rietveld*

Aplicando-se a equação 26 a uma mistura de  $j$  minerais, tem-se que:

$$y_i = \sum_j \frac{F(hkl)_j^2 m(hkl)_j LP(hkl)_j T(hkl)_j P(hkl)_j E(hkl)_j}{H_j} \frac{A_j}{H_j} \quad (33)$$

De acordo com a Equação (33), o difratograma de uma mistura corresponde à soma dos difratogramas de cada um dos  $j$  minerais nela presentes. Desse modo, as sobreposições de picos de difração tendem a não interferir na obtenção dos resultados desejados, fato que indica, a priori, ser possível a realização de análises difratométricas da fração argila, para fins de quantificação de minerais, dispensando-se laboriosos tratamentos prévios de desferrificação e de concentração de óxidos de ferro, normalmente realizados com o objetivo de evidenciar picos de difração que, por efeito de sobreposições, não são bem definidos em difratogramas obtidos na fração argila natural.

Dentre os termos da Equação (33), o fator de escala  $f_i$  apresenta especial utilidade para análises quantitativas. Hill e Howard (1987) observaram que o fator de escala de cada mineral estava relacionado ao seu teor na amostra. Posteriormente, Taylor e Matullis (1991) introduziram o fator de correção de Brindley na equação proposta por aqueles autores. Assim, o teor fracional  $f$  de um mineral  $i$  presente em uma mistura de minerais pode ser calculado por:

$$f_i = \frac{(f_i V_i^2) / \rho_i}{\sum_{i=1}^n (f_i V_i^2) / \rho_i} \quad (34)$$

em que:  $f_i$  = fator de escala do mineral  $i$ ;  $\rho_i$  = massa específica do mineral  $i$ ,  $V_i$  = volume da cela unitária do mineral  $i$ , calculado a partir dos parâmetros de cela ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ) refinados pelo método,  $f_i$  = fator de Brindley para correção de efeitos absorção de raios X para o mineral  $i$  e  $n$  = número de minerais que apresentaram picos de difração.

Pelo fato de basear-se em propriedades cristalográficas, o método de Rietveld permite a quantificação dos minerais presentes em uma amostra sem a necessidade da elaboração de curvas padrão, as quais requerem padrões de calibração. Esse fato pode ser notado na Equação (34), onde se observa também que a presença de compostos amorfos, os quais não apresentam picos de difração, é desconsiderada nos cálculos. Essa segunda característica faz

com que os teores de minerais quantificados pelo método, quando aplicado à fração argila de solos, sejam superestimados, uma vez que o mesmo considera a matriz analisada como sendo 100 % cristalina. Todavia, esse problema pode ser contornado por meio da adição à amostra de quantidade conhecida de um composto que não faça parte da composição da mesma e que apresente elevada cristalinidade. Conhecendo-se o teor fracional adicionado  $A_1$  do padrão interno e o seu teor fracional  $A_2$  calculado pelo método de Rietveld ( $A_2 > A_1$ ) pode-se calcular o teor total de amorfos por meio da seguinte expressão:

$$\frac{A_2 - A_1}{A_2(1 - A_1)} \quad (35)$$

Uma vez conhecido o teor total de amorfos procede-se à correção dos teores de minerais calculados pelo método. Essa correção é efetuada para cada mineral  $i$  presente na amostra utilizando-se a seguinte equação:

$$f_i^c = \frac{(A_1 / A_2)}{(1 - A_1)} f_i \quad (36)$$

em que:  $f_i^c$  = teor fracional corrigido do mineral  $i$  e  $f_i$  = teor fracional do mineral  $i$  calculado pelo método de Rietveld.

A possibilidade de determinação do teor total de amorfos empregando-se o método de Rietveld apresenta a vantagem de que a fração quantificada corresponderá, sob o ponto de vista físico, àquela cuja organização cristalina não possibilita a ocorrência de difração de raios X; desse modo, pode-se contornar os problemas de seletividade apresentados pelos métodos químicos normalmente utilizados nessa determinação.

## **Material e Métodos**

Estudos relacionados à adequação do método de Rietveld à quantificação mineralógica de Latossolos do Estado de São Paulo têm sido realizados no Grupo de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos - IFSC/USP em parceria com a Embrapa Instrumentação Agropecuária.

Em um estudo preliminar, amostras de fração argila de doze Latossolos situados em diferentes regiões do Estado e desenvolvidos a partir de diferentes materiais de origem (Tabela 1) tiveram seus óxidos de ferro removidos por meio de extrações sucessivas com solução de ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) a temperatura ambiente, adotando-se o método utilizado por Inda Júnior e Kämpf (2003). Após a desferrificação, as amostras foram secas em estufa a 80°C, moídas em almofariz de ágata e armazenadas.

**Tabela 1.** Classificação, localização, perfil de referência, profundidade de amostragem, índice de intemperismo (Ki) e material de origem dos Latossolos estudados.

Am.	Classificacao	Local de coleta	Perfil IAC	Prof. (cm)	Ki <sup>(1)</sup>	Mat. De origem
1	Latossolo Vermelho-Amarelo	Aguai	1416	80-100	1,57	Arenitos <sup>(2)</sup>
2	Latossolo Vermelho	Piracicaba	1384	80-100	1,48	Diversos <sup>(3)</sup>
3	Latossolo Vermelho-Amarelo	Piracicaba	1385	100-120	1,38	Sedimentos <sup>(4)</sup>
4	Latossolo Vermelho	Guaira	1454	15-35	1,33	Basalto
5	Latossolo Vermelho	Leme	1245	70-80	1,32	Diabasio
6	Latossolo Vermelho	Cordeiropolis	1231	50-60	1,30	Argilitos <sup>(5)</sup>
7	Latossolo Vermelho-Amarelo	Ribeirao Preto	1349	30-40	1,19	Basalto
8	Latossolo Vermelho-Amarelo	Itirapina	1286	30-50	0,96	Sedimentos <sup>(6)</sup>
9	Latossolo Amarelo	Guaira	1451	40-60	0,89	Basalto
10	Latossolo Vermelho-Amarelo	Esp. Santo do Pinhal	1441	130-150	0,84	Granito
11	Latossolo Vermelho	Miguelopolis	1453	15-35	0,63	Basalto
12	Latossolo Vermelho-Amarelo	Ribeirao Preto	1350	40-70	0,05	Diabasio

<sup>(1)</sup>  $Ki = 1,7 \frac{SiO_2}{Al_2O_3}$  em que  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$  = respectivos teores totais de  $SiO_2$  e de  $Al_2O_3$  da fração argila. <sup>(2)</sup> Arenitos da Formação Tubarão. <sup>(3)</sup> Argilitos, siltitos e folhelhos da Formação Corumbataí. <sup>(4)</sup> Sedimentos finos da Formação Corumbataí. <sup>(5)</sup> Argilitos da Formação Corumbataí. <sup>(6)</sup> Sedimentos argilosos da Formação Itaqueri.

As amostras foram analisadas quanto aos teores de Si, Al e Ti totais por meio de espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF) utilizando-se a técnica da pastilha fundida (MORI et al., 1999). Após a secagem a 105°C por 2 horas, 2 g de argila desferrificada foram adicionados a 10 g de uma mistura contendo 80 % de metaborato de lítio e 20 % de tetraborato de lítio. A mistura obtida foi transferida para cadinho de platina de massa conhecida, aquecida até 1000°C, resfriada a temperatura ambiente e pesada para a determinação da perda de massa por ignição. Os sólidos resultantes foram prensados resultando em pastilhas com 40 mm de diâmetro e 4 mm de espessura que foram analisadas por XRF por dispersão de comprimento de onda em um espectrômetro Philips, modelo PW-2400.

Os resultados analíticos permitiram o cálculo do índice de intemperismo Ki, dado por (EMBRAPA, 1997):

$$Ki = \frac{\text{mols } SiO_2}{\text{mols } Al_2O_3} \cdot \frac{SiO_2 / 60}{Al_2O_3 / 102} = 1,7 \frac{SiO_2}{Al_2O_3} \quad (37)$$

em que:  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$  = respectivos teores de  $SiO_2$  e de  $Al_2O_3$  na argila desferrificada, %; 60 = massa molar do  $SiO_2$ , g mol<sup>-1</sup>; 102 = massa molar do  $Al_2O_3$ , g mol<sup>-1</sup>.

As argilas desferrificadas foram analisadas por DRX sem a adição de padrão interno utilizando-se um difratômetro computadorizado Rigaku modelo RU200B, provido de ânodo rotatório de Cu ( $\lambda = 1,54058 \text{ \AA}$ ), filtro de Ni e cristal

monocromador de feixe difratado. As análises foram efetuadas em varredura passo-a-passo entre 3 e 80 °2 , em intervalos de 0,02 °2 com tempo de contagem de 5 s por passo.

Os difratogramas obtidos foram analisados com o software Siroquant™ versão 3.0 (TAYLOR, 1991). Ao contrário dos softwares dedicados às análises estruturais com o método de Rietveld, o Siroquant™ foi especificamente desenvolvido para a realização de quantificações mineralógicas apresentando como potenciais vantagens:

- conter um banco de dados que contempla diferentes modelos estruturais de minerais de interesse geológico, considerando suas imperfeições cristalográficas;
- permitir a ampliação do banco de dados cristalográficos por meio da construção de arquivos *hkl* desenvolvidos a partir de medidas de difração nos materiais de interesse;
- considerar a correção do contraste de absorção por meio do coeficiente de absorção de Brindley.

Em todas as análises foi empregada a função de perfil Pearson VII (Equação 27) e adotada a seguinte abordagem de refinamento:

- escolha do modelo de caulinita mais bem adaptado aos dados;
- definição manual dos pontos da linha de base e ajuste da mesma a um modelo polinomial;
- ajuste das posições dos picos via refinamento do zero instrumental (Equação 13 );
- ajuste das posições dos picos via refinamento das dimensões da cela unitária (Equação 12 e Equações 1 a 7);
- ajuste da largura à meia altura por meio do refinamento do parâmetro W (Equação 29);
- ajuste da intensidade dos picos da caulinita por meio da correção da orientação preferencial (Equação 20 );
- ajuste complementar da largura à meia altura da fase mais abundante por meio do refinamento dos parâmetros U e V (Equação 29).

Um aspecto importante a ser salientado é que apenas as fases majoritárias (caulinita e gibbsita) tiveram seus dados cristalográficos refinados; embora considerados nos difratogramas calculados, os óxidos de titânio (anatásio e rutilo) pouco contribuíram para a melhoria dos resultados dos ajustes, muito provavelmente devido aos seus baixos teores; desse modo esses óxidos tiveram seus dados cristalográficos mantidos inalterados durante as operações de refinamento.

Os teores de caulinita  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$  e de gibbsita  $[Al(OH)_3]$  obtidos com o Siroquant™ foram convertidos em teores de  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$  por meio das seguintes equações:

$$\text{SiO}_2 = 0,4652 \cdot [\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4] \quad (38)$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,3950 \cdot [\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4] + 0,6540 \cdot [\text{Al}(\text{OH})_3] \quad (39)$$

em que:  $\text{SiO}_2$  = teor de  $\text{SiO}_2$  vinculado à caulinita, %;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  = teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vinculado à caulinita e à gibbsita, %;  $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$  e  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$  = respectivos teores de teor de caulinita e de gibbsita da fração argila desferificada calculados com o software Siroquant™, %. As equações (38) e (39) foram derivadas com base em relações estequiométricas desconsiderando-se a ocorrência de substituição isomórfica do Al por Fe na estrutura da caulinita.

Por outro lado, os teores de  $\text{SiO}_2$  e de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  determinados por XRF foram convertidos em teores de caulinita e de gibbsita por meio das seguintes equações:

$$[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4] = 2,1496 \cdot \text{SiO}_2 \quad (40)$$

$$[\text{Al}(\text{OH})_3] = 1,5291 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 1,2984 \cdot \text{SiO}_2 \quad (41)$$

Finalmente o teor total de  $\text{TiO}_2$  obtido com o método de Rietveld foi considerado como sendo igual à soma dos teores dos minerais anatásio ( $\text{TiO}_2$ ) e rutilo ( $\text{TiO}_2$ ).

## Resultados e Discussão

Os resultados gráficos e os valores do índice de ajuste Rp obtidos na aplicação do método de Rietveld aos dados de DRX são apresentados nas Fig. 12 a 15.

A análise visual dos resultados demonstra que, em geral, houve razoável concordância entre os difratogramas teórico e experimental. Todavia, nenhum dos modelos estruturais de caulinita atualmente disponíveis no software Siroquant™ permitiu um bom ajuste para esse mineral, fato que é notado com mais detalhes nas regiões dos picos de difração situados em torno de  $25^\circ$  e na faixa compreendida entre  $35$  e  $40^\circ$ .

É importante ressaltar que o modelo utilizado refere-se a uma caulinita natural cujas imperfeições cristalográficas são contempladas no cálculo do difratograma teórico, sendo assim uma boa alternativa para as análises de materiais geológicos; todavia, possivelmente, trata-se de uma caulinita de depósito, que, em geral, apresenta feições cristalográficas distintas das observadas nas caulinitas pedogenéticas. Apesar dessa limitação, foram obtidas excelentes concordâncias entre os resultados obtidos via DRX e XRF, conforme pode ser observado na Tabela 2. A comparação de valores médios efetuada com a aplicação do teste *t* para amostras independentes revelou que os teores médios de  $\text{SiO}_2$  determinados por XRF ( $28,8 \pm 9,1\%$ ) e calculados pela abordagem

DRX-Rietveld ( $32,2 \pm 8,5\%$ ) mostraram-se estatisticamente iguais; o mesmo foi observado para os teores de  $Al_2O_3$ -XRF ( $41,5 \pm 4,1\%$ ) e  $Al_2O_3$  DRX ( $44,6 \pm 4,7\%$ ) e para os teores de  $TiO_2$ -XRF ( $3,39 \pm 1,90\%$ ) e  $TiO_2$  DRX ( $3,94 \pm 1,46\%$ ). Todavia, pode-se observar para esses três óxidos que os teores calculados com o método de Rietveld foram, em termos absolutos, ligeiramente maiores que os determinados por XRF. Esse fato e a ausência de diferença estatística entre os resultados médios de ambos os procedimentos sugerem a presença de pequenos teores de amorfos contendo Si, Al e Ti nas amostras avaliadas.

**Tabela 2.** Teores de caulinita (Ct), gibbsita (Gb), anatásio (An), rutilo (Rt),  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  e  $TiO_2$  da fração argila desferrificada e índice de intemperismo Ki determinados/calculados com o método de Rietveld e por meio de análise por fluorescência de raios X (XRF).

Am.	XRF						DRX-Rietveld							
	Ct	Gb	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$TiO_2$	Ki <sup>(1)</sup>	Ct	Gb	An	Rt	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$TiO_2$	Ki <sup>(1)</sup>
	%						%							
1	82,2	10,0	38,2	39,0	1,5	1,67	85,9	11,0	1,6	0,8	40,0	41,1	2,4	1,65
2	79,2	10,7	36,9	38,3	1,6	1,64	84,5	12,2	2,2	0,6	39,3	41,4	2,8	1,62
3	72,9	14,3	33,9	38,1	2,2	1,51	80,8	15,4	2,4	1,2	37,6	42,0	3,8	1,52
4	69,5	17,0	32,3	38,6	4,8	1,42	77,0	17,2	3,7	1,4	35,8	41,7	5,1	1,46
5	72,5	15,2	33,7	38,6	3,6	1,49	77,9	17,9	3,8	0,7	36,2	42,5	4,5	1,45
6	74,8	14,5	34,8	39,0	2,2	1,52	84,5	12,3	2,1	0,7	39,3	41,4	2,8	1,61
7	67,1	21,2	31,2	40,4	3,6	1,31	73,5	21,8	3,1	0,9	34,2	43,3	4,0	1,34
8	59,6	30,0	27,7	43,2	2,7	1,09	63,6	32,2	2,5	1,0	29,6	46,2	3,5	1,09
9	55,8	26,6	26,0	39,4	8,1	1,12	69,7	22,2	6,0	1,6	32,4	42,1	7,6	1,31
10	56,5	33,8	26,3	44,4	2,2	1,01	62,0	34,5	2,2	0,6	28,8	47,1	2,8	1,04
11	39,2	45,9	18,3	45,5	5,3	0,68	47,7	46,4	4,1	0,9	22,2	49,2	5,0	0,77
12	13,0	73,1	6,0	52,9	2,9	0,19	23,3	73,2	1,7	1,3	10,8	57,1	3,0	0,32

<sup>(1)</sup>  $Ki = 1,7 SiO_2/Al_2O_3$

Na comparação de valores por meio do emprego da equação da reta  $y = a + bx$ , tem-se que a concordância entre dois procedimentos de análise será tanto melhor quanto mais próximo de zero for o valor do coeficiente angular  $a$  e mais próximo de 1 forem o coeficiente angular  $b$  e o coeficiente de determinação  $R^2$ ; desse modo, pode-se constatar que os valores do índice de intemperismo Ki calculados a partir dos teores de  $SiO_2$  e de  $Al_2O_3$  determinados por XRF e calculados por DRX-Rietveld apresentaram excelente concordância entre si:  $Ki(XRF) = 0,1551 + 0,9102Ki(DRX-Rietveld)$ ,  $R^2 = 0,9805$ . Observa-se, portanto, a possibilidade de substituição dos laboriosos ataques sulfúrico e alcalino efetuados na terra fina seca ao ar (TFSA) com vistas à obtenção dos elementos necessários ao cálculo do índice Ki (EMBRAPA, 1997) e, possivelmente, do índice Kr, pela abordagem DRX-Rietveld com a vantagem de que, além da determinação dos teores dos elementos vinculados aos minerais, esses poderão ser identificados, quantificados e caracterizados quanto a propriedades estruturais (tamanho médio dos cristais, grau de substituição isomórfica, grau de cristalinidade) utilizando-se pequena quantidade de amostra e um único procedimento analítico.

O elevado potencial do método de Rietveld na quantificação mineralógica de solos pode ser observado também na Fig. 16.

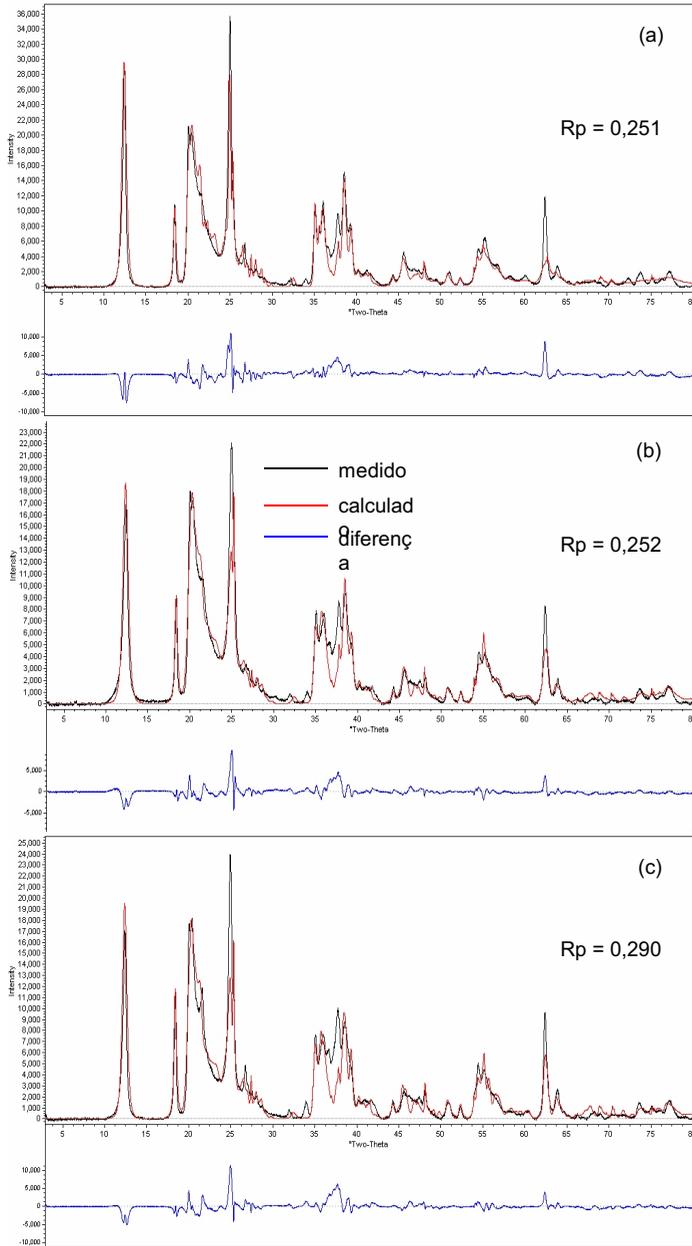


Fig. 12. Difractogramas de raios X da fração argila desferrificada do Latossolo Vermelho-Amarelo (amostra 1) (a), do Latossolo Vermelho (amostra 2) (b) e do Latossolo Vermelho-Amarelo (amostra 3) (c).

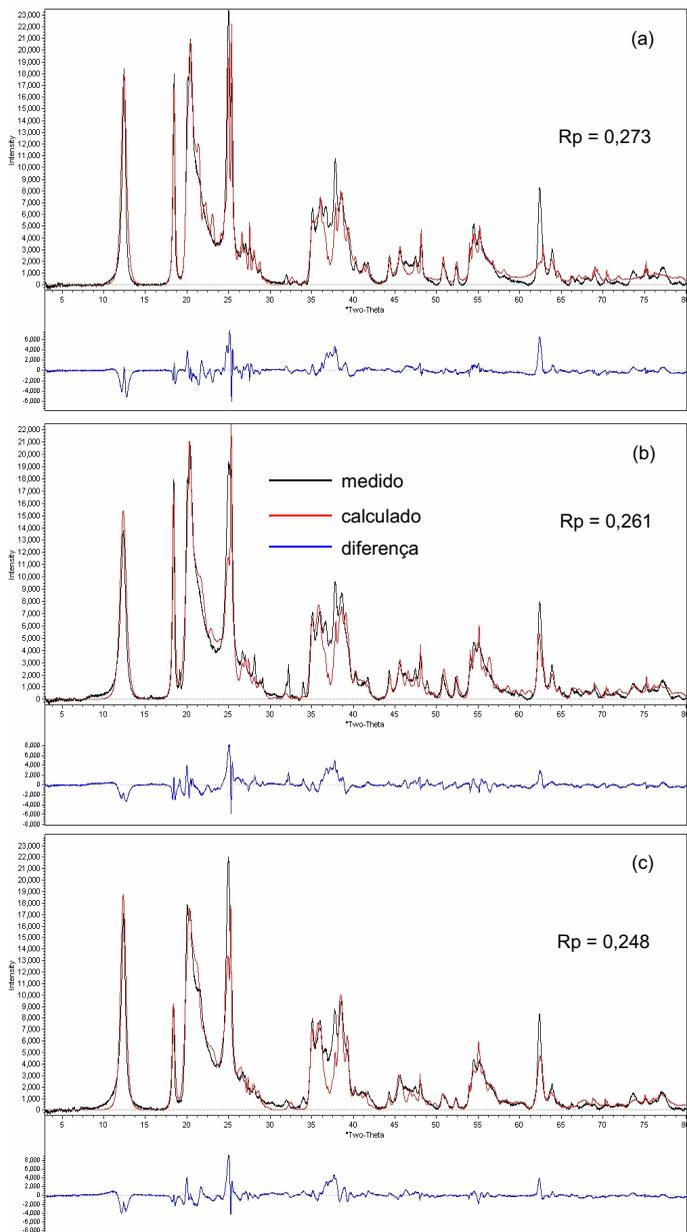


Fig. 13. Difratogramas de raios X da fração argila desferrificada do Latossolo Vermelho (amostra 4) (a), do Latossolo Vermelho (amostra 5) (b) e do Latossolo Vermelho (amostra 6) (c).

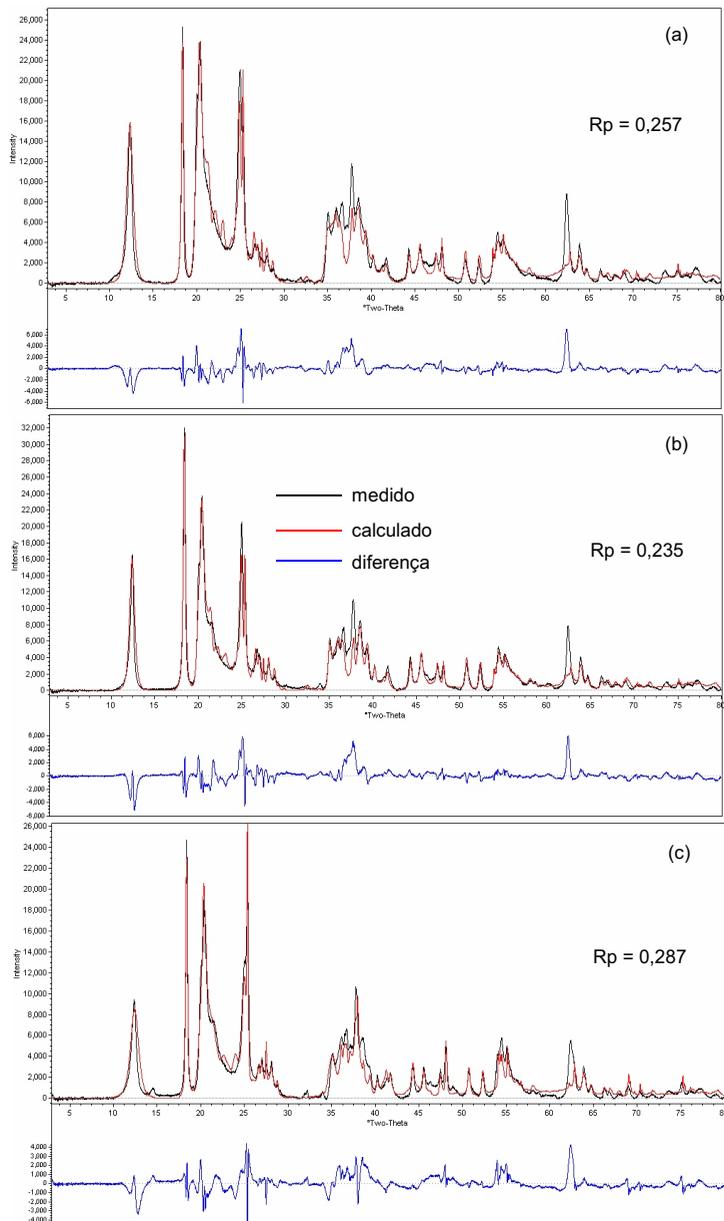


Fig. 14. Difratogramas de raios X da fração argila desferrificada do Latossolo Vermelho-Amarelo (amostra 7) (a), do Latossolo Vermelho-Amarelo (amostra 8) (b) e do Latossolo Amarelo (amostra 9) (c).

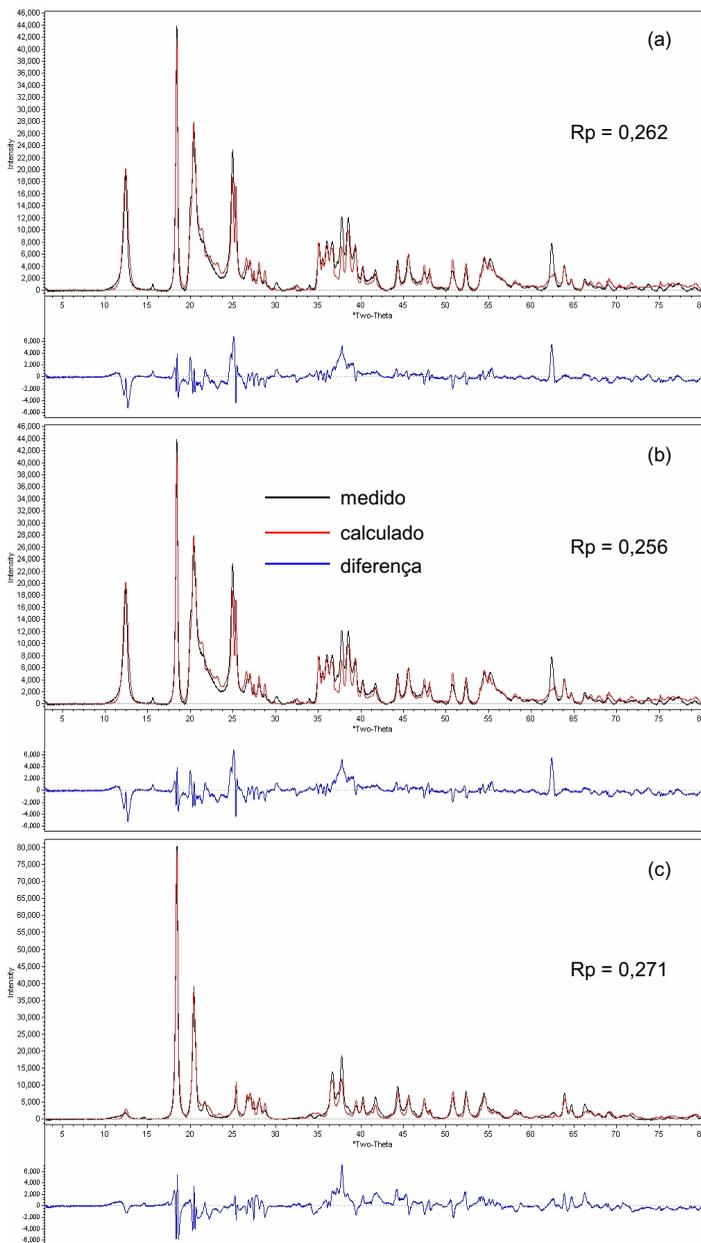


Fig. 15. Difratogramas de raios X da fração argila desferrificada do Latossolo Vermelho-Amarelo (amostra 10) (a), do Latossolo Vermelho (amostra 11) (b) e do Latossolo Vermelho-Amarelo (amostra 12) (c).

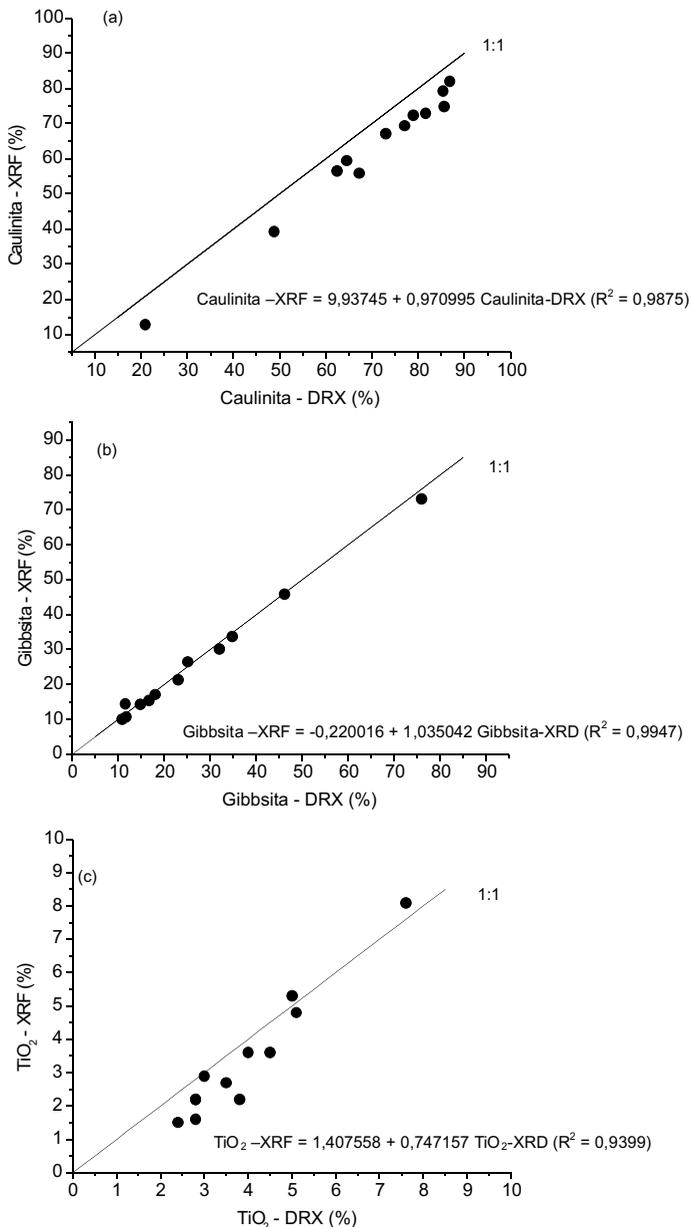


Fig. 16. Relações entre os teores de caulinite (a), gibbsita (b) e óxidos de titânio (c) determinados com o método de Rietveld e calculados a partir de dados de espectroscopia de fluorescência de raios X (XFR).

Os resultados obtidos até o momento indicam a necessidade de aprimoramento de alguns aspectos relacionados às medidas de difração e aos dados cristalográficos de caulinitas pedogenéticas de modo a se obter maior eficiência no uso pedológico do método de Rietveld. Nesse sentido, as próximas etapas a serem realizadas nessa linha de pesquisa consistem nos seguintes tópicos:

- elaboração de bancos de dados cristalográficos de caulinitas isoladas de solos brasileiros e implementação dos mesmos no software Siroquant™;
- redução dos efeitos de orientação preferencial em medidas de DRX por meio do preparo das amostras com a técnica *spray-drying* e verificação de seus efeitos na quantificação mineralógica;
- avaliação da quantificação de amorfos por meio da adição de padrão interno às amostras analisadas por DRX;
- verificação dos efeitos de contraste de absorção na quantificação mineralógica por meio da análise das amostras com raios X Cu K e Co K .

## Conclusões

O método de Rietveld apresenta elevado potencial de utilização em quantificações mineralógicas de solos tropicais.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pelo suporte financeiro à realização dessa pesquisa (Processos 03/07925-8, 04/04425-7 e 05/60407-0) e ao CNPq pelas bolsas de produtividade em pesquisa concedidas a Y.P. Mascarenhas e C.M.P. Vaz.

## Referências Bibliográficas

- BRINDLEY, G. W. The effect of grain or particle size on X-ray reflections from mixed powders and alloys considered in relation to the quantitative determination of crystalline substances by X-ray methods. **Philosophical Magazine** (1945), London, v. 36, p. 347-369, 1945.
- CAGLIOTI, G.; PAOLETII, A.; RICCI, F. P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. **Nuclear Instrumentation and methods**, [S. l.], v. 3, p. 223-228, 1958.
- DOLLASE, W. A. Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model. **Journal of Applied Crystallography**, [S. l.], v. 19, p. 267-272, 1986.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Manual de métodos de análise de solo**. 2.ed. rev. atual. Rio de Janeiro: Embrapa-CNPS, 1997. 212 p. (EMBRAPA-CNPS. Documentos, 1)

SOIL SURVEY STAFF. **Soil survey manual**. Washington: USDA, 1951. 503p. (USDA. Handbook, 18).

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

HILLIER, S. Use of an air brush to spray dry samples for x-ray powder diffraction. **Clay Minerals**, London, v. 34, p. 127-135, 1999.

HUGHES, J. C.; BROWN, G. A. A crystallinity index for soil kaolins and its relation to parent rock, climate and soil maturity. **The Journal of Soil Science**, Oxford, v. 30, p. 557-563, 1979.

INDA JUNIOR, A. V.; KÄMPF, N. Avaliação de procedimentos de extração dos óxidos de ferro pedogênicos com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 27, p. 1139-1147, 2003.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. 2nd ed. New York: John Wiley, 1974. 966 p.

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

MORI, P. E.; REEVES, S.; CORREIA, C. T.; HAUKKA, M. Development of a fused glass disc XRF facility and comparison with the pressed powder pellet technique at Instituto de Geociências, São Paulo University. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 29, p. 441-446, 1999.

RODRIGUES NETTO, A. **Influência da mineralogia da fração argila sobre propriedades físico-químicas de solos brasileiros**. 144 f. 1996. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. New York: Springer, 2005. 713 p

PEÑA, F.; TORRENT, J. Relationships between phosphate sorption and iron oxides in Alfisols from a river terrace sequence of Mediterranean Spain. **Geoderma**, Amsterdam, v. 33, p. 283-296, 1984.

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

SCHULZE, D. G.; SCHWERTMANN, U. The influence of aluminum on iron oxides: X. Properties of Al substituted goethites. **Clay Minerals**, London, v. 19, p. 521-539, 1984.

SCHULZE, D. G. The influence of aluminum on iron oxides. VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 32, p. 36-44, 1984.

SCHWERTMANN, U.; FECHTER, H. The influence of aluminum on iron oxides: XI. Aluminum-substituted maghemite in soils and its formation. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 48, p. 1462-1463, 1984.

SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R. W.; TAYLOR, R. M.; LEWIS, D. G. The influence of aluminum on iron oxides Part II. Preparation and properties of Al-substituted hematites. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 27, p. 105-112, 1979.

TAYLOR, J. C. Computer programs for standardless quantitative XRD analysis of minerals using the full powder diffraction profile. **Powder Diffraction**, Swarthmore, v. 6, p. 2-9, 1991.

TAYLOR, J. C.; MATULLIS, C. E. Absorption contrast effects in the quantitative XRD analysis of powders by full multiphase profile refinement. **Journal of Applied Crystallography**, [S. l.], v. 24, p. 14-17, 1991.

TAYLOR, J. C.; HINCZAK, I. **Rietveld made easy**: a practical guide to the understanding of the method and successful phase quantifications. Belconnen: Sietronics, 2003. 201p.