

conveniente, uma vez que o problema de fluorescência desaparece. Entretanto, o laboratório não dispunha de um desses tubos em bom estado para as análises.

ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica envolve a observação de uma propriedade física de uma amostra e como essa propriedade física modifica em resposta à mudança de temperatura (Giese 1990). As técnicas mais empregadas em mineralogia são: análise termo-diferencial (ATD), análise termo-gravimétrica (ATG) e varredura calorimétrica diferencial (VCD) (Mackenzie 1981).

Na ATG, as variações de massa em função da variação da temperatura são medidas, em tempo real, por uma termobalança.

Na ATD compara-se a temperatura de uma amostra com a de um material de referência (geralmente alumina) que tenha comportamento térmico conhecido, enquanto ambos estão sendo aquecidos na mesma taxa. Qualquer mudança na temperatura entre os dois é medida por termopares, cujo sinal é proporcional à temperatura. Dessa forma, medem-se reações endotérmicas, se a temperatura da amostra diminui em relação à referência, ou exotérmicas, no caso da temperatura da amostra aumentar em relação à referência.

A VCD é uma evolução da ATD, no sentido que a geometria do forno permite controlar o fluxo térmico, e dessa forma, além de medir as reações térmicas, como na ATD, também pode-se quantificar a quantidade de calor envolvida na reação.

Os resultados dos experimentos são obtidos na forma de termogramas, onde são identificados picos referentes às reações, que são específicas para cada mineral. No entanto, é possível ocorrer sobreposição das reações. Por isso, é necessário conhecer a composição das amostras com certa extensão para que essas técnicas sejam úteis ao mineralogista.

O equipamento que foi utilizado é um STA-1500 da Rheometric Inc., do Laboratório de Termoanálise do IG-UnB, onde se dispõe de ATG e VCD para análises simultâneas, sendo possível variar entre a temperatura ambiente (em torno de 20° C) e 1500° C, em velocidades que vão de 0,2 até 60° C/min.

Amostras pulverizadas ou da fração argila (< 2 µm) foram preparadas em cadinho de alumina, com capacidade de 10 a 40 mg e pesadas no próprio analisador térmico. As condições utilizadas foram constantes: temperatura ambiente até 1200° C e velocidade de varredura de 10° C/min.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) baseia-se na composição de uma imagem de elétrons secundários produzidos pela varredura da amostra por um feixe de elétrons. A interação entre os elétrons e a amostra excitam os átomos produzindo radiações de várias naturezas que podem ser medidas por espectrômetros específicos, detectando: elétrons retroespalhados, raios-X e elétrons Auger.

A detecção dos elétrons retroespalhados reflete variações composicionais em função da densidade dos átomos existentes na amostra, sendo bastante útil na diferenciação de fases.

A MEV é empregada desde o final da década de 60 em estudos de rególitos, pois fornece imagens de morfologia de minerais em escalas que alcançam o submicrométrico, e de suas relações de trama.

O equipamento que foi utilizado é um JSM-5200, do Laboratório de Microscopia Eletrônica da Embrapa Cerrados. O aumento útil do equipamento utilizado fica entre 10 e 30.000 vezes. As amostras estudadas encontravam-se na forma de fragmentos indeformados, metalizados com ouro, com controle de espessura da ordem de 200 Å. Foram empregadas imagens de elétrons secundários. As imagens de elétrons retroespalhados, apesar de serem geradas, não foram empregadas devido à baixa qualidade.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Na microscopia eletrônica de transmissão (MET), os elétrons transmitidos através da partícula são espalhados pelos núcleos dos átomos gerando a imagem e provocando o fenômeno de difração. Deste modo, são geradas informações morfológicas (imagem) e estruturais (figura de difração). O aumento útil fica entre 500 e 300.000 X.

O equipamento que foi utilizado é um JEM-120, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Biologia da Universidade de Brasília.

Amostras selecionadas de fração argila ($< 2 \mu\text{m}$) foram suspensas em acetona em condições diluídas, em torno de 10%. Os suportes de cobre cobertos por películas de carbono para MET foram imersos na suspensão para a deposição das partículas em suas superfícies. Após a imersão por alguns minutos, o excesso de suspensão foi retirado por meio da sorção por papel toalha e os suportes colocados em dessecadores. Após a secagem completa, os suportes estavam prontos para a visualização no microscópio.

MICROSSONDA ELETRÔNICA

A microsonda eletrônica baseia-se na análise do espectro de emissão de raios-X gerado pela amostra quando é aplicado a mesma um feixe de elétrons.

Existem duas técnicas analíticas nos equipamentos de microsonda eletrônica: WDS (dispersão por comprimento de onda) e EDS (dispersão por energia). O WDS geralmente é empregado em análises quantitativas pontuais e o EDS para análise qualitativa de minerais.

No caso da análise de amostras de rególitos, muitas vezes, a análise por WDS não é muito útil, porque o diâmetro do feixe é maior que o diâmetro dos minerais formadores, sendo que as análises representam, em muitas situações, a mistura de vários minerais.

Nesta Tese não foi empregado o EDS, pois o espectrômetro estava com defeito à época das aquisições dos dados. Dessa forma, foi empregado o WDS em análises pontuais e perfis traçados sobre feições pedológicas selecionadas (nódulos, películas, pedes, preenchimentos etc.). Os perfis desenvolvidos apresentaram diâmetro do feixe de $5 \mu\text{m}$ e equidistância entre os pontos de 20 até $100 \mu\text{m}$. A voltagem de aceleração dos elétrons foi de 20 kV e a corrente de 9 nA.

As amostras estudadas foram metalizadas com carbono, com controle de espessura em torno de 200 Å.

III.9 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS DAS AMOSTRAS DEFORMADAS

DETERMINAÇÃO QUÍMICA DOS ELEMENTOS MAIORES

A composição química das amostras foi determinada por meio de ataque de 0,05 g de amostra e 0,17 g de metaborato de lítio como fundente, levados em cadinho de platina à fusão em 900°C por 1 h, e posterior dissolução em 500 mL de 0,2 M HCl. Os resultados foram certificados a partir da análise de padrões da NIST 69B e 600, seguindo o mesmo procedimento relativo às amostras.

Os elementos Si, Al, Fe e Ti nas soluções de ataque foram determinados em espectrometria de emissão atômica com plasma de acoplamento induzido (ICP-AES) e o K por espectrofotometria de chama do Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília.

A perda ao fogo (PF) foi determinada por ATG, calculada pela diferença entre a perda total de massa, até 1200°C , e a perda devida à umidade, até 150°C . A unidade de medida da PF é em % da massa total.

DETERMINAÇÃO QUÍMICA DAS FASES DE BAIXA CRISTALINIDADE

As técnicas de extração seletiva das fases amorfas, não-cristalinas ou pobremente ordenadas são adotadas com dois objetivos básicos. O primeiro para a eliminação destas fases que diminuem, ou mesmo impedem, a perfeita dispersão das partículas mais finas, isto é, menores que 2 μm , nos ensaios granulométricos e na separação dessa fração (Jackson 1975). O outro objetivo destas extrações, que foi a empregada aqui, é a caracterização química das fases de baixa cristalinidade, sendo consideradas mais simples e de baixo custo em comparação com técnicas instrumentais (Boorggard 1988).

O extrator desenvolvido por Tamm (1922), composto por 0,2 M de oxalato de amônio, tamponado por ácido oxálico a pH 3, e adaptado por Schwertmann (1964), é o mais utilizado mundialmente para a caracterização dessas fases. Outro extrator também utilizado é o EDTA em várias concentrações, em meio alcalino (Borggaard, 1985). A técnica do oxalato tem sido empregada convencionalmente na avaliação de fases de Fe, Al e Si que são consideradas “amorfas” (Schwertmann 1964, McKeague & Day 1966). A grande vantagem da técnica do oxalato é o tempo de extração, 4 horas, muito menor que os 90 dias necessários para a extração com EDTA (Borggaard, 1985).

O procedimento empregado, desenvolvido por Martins *et al.* (1997), adotou solução extratora com 0,2 M de oxalato de amônio e 0,0075 M de EDTA, relação 100:1, 20 mL para 0,2 g de amostra. A amostra foi agitada em agitador recíproco por 12 horas consecutivas. O extrato resultante foi recuperado após centrifugação e levado ao ICP-EAS para determinação de Si, Al, Fe e Ti.

IDENTIFICAÇÃO MINERALÓGICA

Os minerais foram identificados empregando vários procedimentos analíticos. Inicialmente, as amostras sem nenhum pretratamento foram estudadas por DRX. As condições analíticas foram as seguintes: amostra preparada por *back loading*; varredura contínua; velocidade de 4°/min.; intervalo de 2 e 100°2 θ . A técnica de *back loading* consiste no pressionamento do pó contra a abertura de lâmina de alumínio, disposta sobre superfície lisa e firme (geralmente vidro). O pó fica estável na abertura da lâmina, apesar de “suspenso”, graças ao ajuste de uma lâmina de vidro por fita adesiva no lado no qual o material foi prensado, aderindo-o por pressão. Dessa forma, o lado que fica para baixo é o que vai ser varrido por raios-X. Os autores consideram que tal técnica reproduz com eficiência as condições de matriz e diminui os problemas de orientação preferencial.

A finalidade deste procedimento foi de fazer uma primeira aproximação qualitativa dos minerais existentes nas amostras e averiguar quais amostras exigiam tratamentos específicos para uma identificação mais precisa.

Nesta fase, a partir dos dados em formato digital, os minerais foram identificados por meio dos *softwares* D-MAX B da Rigaku e JADE 3.0 da MDI, que dispõem de rotinas de suavização de curva, eliminação de *background*, procura automática de picos, cálculo da largura a meia-altura, tamanho médio de partículas e pesquisa de possíveis minerais no banco de dados mineralógicos do International Centre for Diffraction Data (ICDD).

Os minerais do grupo da Caulinita foram considerados como pertencentes a uma mesma espécie, excetuando a haloisita 10 Å (hidratada), que pode ser determinada por tratamento térmico seguido de DRX.

Minerais como clorita, interestratificados, Al-clorita e vermiculita intercalada com hidróxidos de Al (HIV) foram identificados empregando procedimentos de saturação com Mg e K, glicolagem e tratamento térmico a 490° C por 5 horas seguidos por DRX. As condições analíticas empregadas foram as seguintes: varredura passo a passo; passo de 0,02° 2 θ ; tempo fixo de 4 segundos; intervalo de 2 e 15° 2 θ ; tubo de cobre. As lâminas foram preparadas por meio do método do esfregaço, que orienta os planos basais dos filossilicatos paralelamente à lâmina, aumentando a intensidade das reflexões (00 l).

Em condições naturais, sem tratamento químico ou térmico, esses minerais apresentam pico característico em torno de 14,2 Å. Os outros picos geralmente são coincidentes entre eles e aqueles que poderiam ser diferenciados, em 2θ mais elevados, não puderam ser empregados, visto que apresentam intensidades baixas, impossibilitando a identificação desses minerais, naturalmente com baixas concentrações nas amostras estudadas.

Os padrões de DRX das amostras saturadas com Mg e glicoladas são similares entre os minerais Al-clorita e HIV, sendo úteis apenas para diferenciar clorita de interstratificados (Barnishel & Bertsch 1989).

A diferenciação entre Al-clorita e HIV foi feita empregando amostras saturadas com K em condições ambientes (25° C) e após tratamento térmico a 490° C, por 5 horas. A Al-clorita está presente na amostra se o pico a 14,2 Å permanece após o tratamento térmico, mas diminui sua intensidade em relação à amostra saturada com K em condições ambientes. Quando a intensidade deste pico torna-se maior, após o tratamento térmico, a clorita não deve apresentar intercalações com hidróxidos de Al.

Por outro lado, se o pico a 14,2 Å colapsar e deslocar em direção à 10 Å, após o tratamento térmico, HIV está presente na amostra. Nessas condições, se a amostra apresentasse illita e dependendo do grau de deslocamento, o pico a 10 Å geralmente apresentava um alargamento. O grau de intercalação com hidróxidos de Al pode ser avaliado por meio da intensidade do deslocamento em direção a 10 Å. Quanto maior a intercalação com hidróxidos de Al, menor é o deslocamento.

Empregando estes mesmos procedimentos, illita foi identificada se, após o tratamento térmico, o pico a 10 Å se mantivesse inalterado. A haloisita é identificada se o pico a 10 Å colapsar. O pico a 7 Å da caulinita também sofre colapso nessas condições.

Os minerais gibbsita, anatósio e rutilo foram identificados por meio dos picos característicos a 4,85, 3,52 e 3,25 Å, respectivamente. Entretanto, a identificação de gibbsita é dificultada em concentrações abaixo de 10%, em função da interferência com o padrão de caulinita. Neste caso, gibbsita foi identificada empregando ATG e VCD, consideradas como técnicas de referência para este mineral. A única interferência, considerando os minerais estudados, ocorre com goethita. Gibbsita apresenta máximo endotérmico em torno de 280° C, enquanto que goethita sem substituição de Al tem máximo em torno de 320° C, muito próximo da reação de gibbsita. O procedimento convencional é eliminar goethita por meio da extração com CBD. Entretanto, a maioria das amostras apresenta goethita com elevada substituição de Al, que apresenta máximo endotérmico em torno de 360° C, não interferindo com gibbsita e retirando a necessidade de eliminar a goethita por procedimentos químicos.

Goethita foi identificado em DRX por seu pico diagnóstico a 4,18 Å, relativo à reflexão (110). Entretanto, quando este mineral apresenta substituição de Al na estrutura ocorre um deslocamento do padrão difratométrico para 2θ maiores em função da distorção da estrutura. A quantidade de Al substituída pôde ser medida por este deslocamento. Schulze (1984) apresenta uma relação entre a medida do parâmetro c e a taxa de substituição de Al (% em moles):

$$\left[\frac{\text{Al}}{(\text{Al} + \text{Fe})} \right] \% = 1730 - 572 \times c \quad \text{Equação III.1}$$

onde c pode ser obtido empregando a posição (d) das reflexões (110) e (111):

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{(1/d^2_{111}) - (1/d^2_{110})} \quad \text{Equação III.2}$$

Esta relação mostra que o parâmetro c diminui com o aumento de substituição de Al. A lei de Vegard mostra que o máximo de substituição de Al na goethita é em torno de 33% em moles (Schulze 1984).

Hematita foi identificado em DRX por seu pico diagnóstico a 3,68 Å, relativo à reflexão (012). Esse mineral também pode apresentar substituição do Fe por Al, que segundo a lei de Vegard é de no máximo 15% em moles (Schulze 1984). Essa substituição pode ser estimada empregando o parâmetro α da cela unitária, por meio das seguintes relações (Schwertmann *et al.* 1979):

$$\left[\frac{\text{Al}}{(\text{Al} + \text{Fe})} \right] \% = 3109 - 617,1 \times \alpha \quad \text{Equação III.3}$$

onde,

$$a = 2 \times d_{110} \quad \text{Equação III.4}$$

Em várias amostras de solo foi observada a presença de ferrimagnetismo na fração areia. O ferrimagnetismo está associado a micronódulos ferruginosos, de dimensões entre 0.5 e 1.0 mm. Esses micronódulos foram separados e estudados por DRX. Maghemita deve ser o mineral responsável pelo ferrimagnetismo. Apesar do padrão difratométrico de maghemita ser muito similar ao de magnetita, todos os autores são unânimes em afirmar que magnetita é instável em condições de solo, enquanto que maghemita apresenta maior estabilidade, muito descrita na literatura (Taylor & Schwertmann 1977). A identificação precisa de maghemita e magnetita exige outras técnicas, sendo a espectroscopia Mössbauer a mais indicada (Coe *et al.* 1991), que, entretanto, não foi empregada nesta Tese.

A sílica foi identificada em algumas amostras por meio do balanço químico entre as fases cristalinas e a composição química total.

QUANTIFICAÇÃO MINERALÓGICA

Os procedimentos empregados na quantificação mineralógica estão resumidos na Figura III.5.

A quantificação de goethita e hematita foi feita empregando os seguintes parâmetros: razão %Hm/(%Hm + %Gt) (RHG), %Fe₂O₃total (% de Fe₂O₃ obtida da análise química total) e a %Fe₂O₃ na estrutura desses minerais. A Tabela III.1 mostra a composição de goethita e hematita com diferentes graus de substituição de Al.

Nas amostras de solo, a quantidade de Fe₂O₃ extraída por oxalato, considerada como constituinte de fases amorfas, foi considerada no cálculo final da quantidade desses minerais. A RHG nas amostras com 10% ou mais de Fe₂O₃ foi obtida por meio da relação de intensidade dos picos relativos a (012) da hematita e (110) da goethita, conforme proposto por Schwertmann & Lathan (1986):

$$\text{RHG} = 3,5 \times \left(\frac{I_{\text{Hm}(012)}}{I_{\text{Hm}(012)} + I_{\text{Gt}(110)}} \right) \quad \text{Equação III.5}$$

Nas amostras de solo e nas crostas com teores inferiores a 10% de Fe₂O₃ a RHG foi determinada utilizando-se a relação proposta por Santana (1986), adaptada de Torrent *et al.* (1983), que emprega a cor obtida da tabela de Munsell, como segue:

$$\text{RHG} = \frac{(\text{FV} - 3,5)}{8,33} \quad \text{Equação III.6}$$

Tabela III.1 – Minerais identificados nas amostras estudadas com suas respectivas fórmulas estruturais e composições químicas estequiométricas. As composições químicas de goethita e hematita mostram todas as variações possíveis de substituição de Al, com intervalos de 0.01 moles.

Mineral	Fórmula Estrutural	PM	%Fe ₂ O ₃	%H ₂ O	%Al ₂ O ₃	%SiO ₂	%K ₂ O
Illita	K _{0,7} Al _{2,7} Si _{3,3} O ₁₀ (OH) ₂	386,91	---	4,65	35,58	51,25	8,52
Caulinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	258,14	---	13,95	39,50	46,56	---
Gibbsita	Al(OH) ₃	77,98	---	34,62	65,38	---	---
Goethita	FeOOH	88,85	89,87	10,13	0,00	---	---
GtAl _{0,01} *	(Fe _{0,99} Al _{0,01})OOH	88,56	89,26	10,16	0,58	---	---
GtAl _{0,02}	(Fe _{0,98} Al _{0,02})OOH	88,27	88,65	10,20	1,16	---	---
GtAl _{0,03}	(Fe _{0,97} Al _{0,03})OOH	87,98	88,03	10,23	1,74	---	---
GtAl _{0,04}	(Fe _{0,96} Al _{0,04})OOH	87,70	87,41	10,26	2,33	---	---
GtAl _{0,05}	(Fe _{0,95} Al _{0,05})OOH	87,41	86,79	10,30	2,92	---	---
GtAl _{0,06}	(Fe _{0,94} Al _{0,06})OOH	87,12	86,16	10,33	3,51	---	---
GtAl _{0,07}	(Fe _{0,93} Al _{0,07})OOH	86,83	85,52	10,37	4,11	---	---
GtAl _{0,08}	(Fe _{0,92} Al _{0,08})OOH	86,54	84,89	10,40	4,71	---	---
GtAl _{0,09}	(Fe _{0,91} Al _{0,09})OOH	86,25	84,25	10,43	5,32	---	---
GtAl _{0,10}	(Fe _{0,90} Al _{0,10})OOH	85,96	83,60	10,47	5,93	---	---
GtAl _{0,11}	(Fe _{0,89} Al _{0,11})OOH	85,67	82,95	10,50	6,55	---	---
GtAl _{0,12}	(Fe _{0,88} Al _{0,12})OOH	85,39	82,29	10,54	7,16	---	---
GtAl _{0,13}	(Fe _{0,87} Al _{0,13})OOH	85,10	81,64	10,58	7,79	---	---
GtAl _{0,14}	(Fe _{0,86} Al _{0,14})OOH	84,81	80,97	10,61	8,42	---	---
GtAl _{0,15}	(Fe _{0,85} Al _{0,15})OOH	84,52	80,30	10,65	9,05	---	---
GtAl _{0,16}	(Fe _{0,84} Al _{0,16})OOH	84,23	79,63	10,68	9,68	---	---
GtAl _{0,17}	(Fe _{0,83} Al _{0,17})OOH	83,94	78,95	10,72	10,32	---	---
GtAl _{0,18}	(Fe _{0,82} Al _{0,18})OOH	83,65	78,27	10,76	10,97	---	---
GtAl _{0,19}	(Fe _{0,81} Al _{0,19})OOH	83,36	77,58	10,80	11,62	---	---
GtAl _{0,20}	(Fe _{0,80} Al _{0,20})OOH	83,08	76,89	10,83	12,27	---	---
GtAl _{0,21}	(Fe _{0,79} Al _{0,21})OOH	82,79	76,20	10,87	12,93	---	---
GtAl _{0,22}	(Fe _{0,78} Al _{0,22})OOH	82,50	75,50	10,91	13,59	---	---
GtAl _{0,23}	(Fe _{0,77} Al _{0,23})OOH	82,21	74,79	10,95	14,26	---	---
GtAl _{0,24}	(Fe _{0,76} Al _{0,24})OOH	81,92	74,08	10,99	14,94	---	---
GtAl _{0,25}	(Fe _{0,75} Al _{0,25})OOH	81,63	73,36	11,03	15,61	---	---
GtAl _{0,26}	(Fe _{0,74} Al _{0,26})OOH	81,34	72,64	11,06	16,29	---	---
GtAl _{0,27}	(Fe _{0,73} Al _{0,27})OOH	81,06	71,91	11,10	16,98	---	---
GtAl _{0,28}	(Fe _{0,72} Al _{0,28})OOH	80,77	71,18	11,14	17,67	---	---
GtAl _{0,29}	(Fe _{0,71} Al _{0,29})OOH	80,48	70,45	11,18	18,37	---	---
GtAl _{0,30}	(Fe _{0,70} Al _{0,30})OOH	80,19	69,70	11,22	19,07	---	---
GtAl _{0,31}	(Fe _{0,69} Al _{0,31})OOH	79,90	68,96	11,26	19,78	---	---
GtAl _{0,32}	(Fe _{0,68} Al _{0,32})OOH	79,61	68,20	11,30	20,49	---	---
GtAl _{0,33}	(Fe _{0,67} Al _{0,33})OOH	79,32	67,45	11,35	21,21	---	---
Hematita	Fe ₂ O ₃	159,70	100,00	---	0,00	---	---
HmAl _{0,01} **	(Fe _{0,99} Al _{0,01})O ₃	159,12	99,36	---	0,64	---	---
HmAl _{0,02}	(Fe _{0,98} Al _{0,02})O ₃	158,55	98,71	---	1,29	---	---
HmAl _{0,03}	(Fe _{0,97} Al _{0,03})O ₃	157,97	98,06	---	1,94	---	---
HmAl _{0,04}	(Fe _{0,96} Al _{0,04})O ₃	157,39	97,41	---	2,59	---	---
HmAl _{0,05}	(Fe _{0,95} Al _{0,05})O ₃	156,81	96,75	---	3,25	---	---
HmAl _{0,06}	(Fe _{0,94} Al _{0,06})O ₃	156,24	96,08	---	3,92	---	---
HmAl _{0,07}	(Fe _{0,93} Al _{0,07})O ₃	155,66	95,41	---	4,59	---	---
HmAl _{0,08}	(Fe _{0,92} Al _{0,08})O ₃	155,08	94,74	---	5,26	---	---
HmAl _{0,09}	(Fe _{0,91} Al _{0,09})O ₃	154,50	94,06	---	5,94	---	---
HmAl _{0,10}	(Fe _{0,90} Al _{0,10})O ₃	153,93	93,38	---	6,62	---	---
HmAl _{0,11}	(Fe _{0,89} Al _{0,11})O ₃	153,35	92,69	---	7,31	---	---
HmAl _{0,12}	(Fe _{0,88} Al _{0,12})O ₃	152,77	91,99	---	8,01	---	---
HmAl _{0,13}	(Fe _{0,87} Al _{0,13})O ₃	152,19	91,29	---	8,71	---	---
HmAl _{0,14}	(Fe _{0,86} Al _{0,14})O ₃	151,62	90,59	---	9,41	---	---
HmAl _{0,15}	(Fe _{0,85} Al _{0,15})O ₃	151,04	89,87	---	10,13	---	---

Observações: * - GtAl_{0,01} simboliza goethita com 0.01 moles de substituição de Al.

** - HmAl_{0,01} simboliza hematita com 0.01 moles de substituição de Al.

onde, FV é o fator de vermelho, definido como:

$$FV = M^* + C/V \quad \text{Equação III.7}$$

onde, C é o croma e V o valor. As matizes (M) dos materiais estudados apresentam amarelo e vermelho (YR) ou somente vermelho (R). M* assume valores complementares de M quando são misturas de amarelo e vermelho, como, por exemplo, para 2,5YR, M* é igual a 7,5, ou para 5YR, M* é igual a 5. No caso de matiz apenas com vermelho, os valores de M* são os mesmos de M, como, por exemplo, para 10R, M* é igual a 10.

A quantificação desses minerais seguiu os procedimentos resumidos adiante na forma de equações.

A relação RHG é descrita da seguinte forma:

$$RHG = \frac{\%Hm}{(\%Hm + \%Gt)} \quad \text{Equação III.8}$$

onde, %Hm é a % de hematita e %Gt é a % de goethita na amostra em g/100g.

A equação III.8 pode ser escrita isolando o termo %Hm:

$$\%Hm = (RHG \times \%Hm) + (RHG \times \%Gt) \quad \text{Equação III.9}$$

e

$$\%Hm = \frac{RHG \times \%Gt}{1 - RHG} \quad \text{Equação III.10}$$

A %Fe₂O₃total pode ser escrita da seguinte forma:

$$\%Fe_2O_3\text{total} = \frac{\%Gt \times \%Fe_2O_3Gt + \%Hm \times \%Fe_2O_3Hm}{100} \quad \text{Equação III.11}$$

onde %Fe₂O₃Gt é a %Fe₂O₃ na composição da goethita e %Fe₂O₃Hm é a %Fe₂O₃ na composição da hematita.

Substituindo a equação III.10 na equação III.11, obtém-se:

$$\%Fe_2O_3\text{total} = \frac{\%Gt \times \%Fe_2O_3Gt + \%Fe_2O_3Hm \times \left(\frac{RHG \times \%Gt}{1 - RHG} \right)}{100} \quad \text{Equação III.12}$$

A equação III.12 também pode ser escrita da seguinte forma:

$$\%Fe_2O_3\text{total} = \frac{(\%Fe_2O_3Gt - \%Fe_2O_3Gt \times RHG + \%Fe_2O_3Hm \times RHG) \times \%Gt}{100 \times (1 - RHG)} \quad \text{Equação III.13}$$

Isolando o termo %Gt, obtém-se:

$$\%Gt = \frac{100 \times (1 - RHG) \times \%Fe_2O_3\text{total}}{(\%Fe_2O_3Gt - \%Fe_2O_3Gt \times RHG + \%Fe_2O_3Hm \times RHG)} \quad \text{Equação III.14}$$

Dessa forma, a %Gt é determinada a partir dos valores de RHG, de %Fe₂O₃total, de %Fe₂O₃Gt e de %Fe₂O₃Hm, obtidos de forma independente.

A %Hm pode ser obtida por meio da equação, substituindo a %Gt obtida na equação III.10:

$$\%Hm = \frac{RHG \times \%Gt}{1 - RHG}$$

Obviamente, quando a RHG tem valor 1, ou seja, com %Gt nula, a equação III.10 é indeterminada, uma vez que o denominador e o numerador são nulos. Neste caso, a %Hm é calculada a partir da %Fe₂O₃total e da %Fe₂O₃Hm, da seguinte forma:

$$\%Hm = \frac{\%Fe_2O_3total \times 100}{\%Fe_2O_3Hm} \quad \text{Equação III.15}$$

A quantificação de gibbsita e caulinita foi feita empregando ATG. Inicialmente, os intervalos das reações de desidroxilação desses minerais foram determinados por VCD e, em seguida, a perda de massa foi obtida nesses intervalos. Os intervalos ficam, geralmente, entre 200-300° C para gibbsita e entre 400 e 600° C para caulinita. Considerando a quantidade de água nos minerais, 34,62% para gibbsita e 13,95% para caulinita (Tab. III.1), as relações utilizadas para a quantificação final são as seguintes:

$$\%Gb = \frac{\%peso(200 - 300^\circ C) \times 100}{34,62} \quad \text{Equação III.16}$$

$$\%Ct = \frac{\%peso(400 - 600^\circ C) \times 100}{13,95} \quad \text{Equação III.17}$$

onde, %Gb é a porcentagem em massa de gibbsita e %Ct é a porcentagem em massa de caulinita na amostra.

A quantificação de illita foi feita a partir dos dados de K₂O do ataque total, considerando como a única fase que tem K. Assumindo 8,52 como a porcentagem de K₂O na composição estequiométrica do mineral (Tab. III.1), a seguinte relação foi utilizada para quantificar illita:

$$\%It = \frac{\%K_2Ototal \times 100}{8,52} \quad \text{Equação III.18}$$

onde, %It é a porcentagem em massa de illita na amostra.

As quantificações de rutilo e anatásio foram feitas a partir da %TiO₂ total e das razões de intensidade entre os picos de DRX principais desses minerais, relativos às difrações dos planos (110) e (101), respectivamente.

ESTUDOS DE ÍNDICES DE CRISTALINIDADE

Em um cristal, um arranjo ou padrão particular de átomos é repetido em três dimensões. Se a repetição é muito longa, de grande extensão (*long-range*) e com poucos defeitos, o material é considerado de alta cristalinidade. Se a repetição é curta, de pequena extensão (*short-range*), da ordem de vários nanômetros (dezenas de ångstrons) e/ou com muitos defeitos, o material é considerado de baixa cristalinidade.

Na escala da unidade do nanômetro, os cristais de repetição curta exibem ordenamento, mas em escalas maiores mostram-se desordenados. Nessas escalas maiores é que se considera a cristalinidade.

Por meio de várias técnicas analíticas é possível determinar, muitas vezes quantificar, a extensão das repetições e/ou o grau de ordem dos cristais. Geralmente são técnicas que são aplicadas a um grande número de cristais, que mostram características médias das partículas (DRX, EIV, ATD, ATG, VCD,

extrações químicas seletivas etc.). A microscopia eletrônica de transmissão é uma exceção. A partir dessas técnicas analíticas, é possível criar modelos metodológicos com a finalidade de determinar índices de cristalinidade relativos ou absolutos.

Os minerais de rególitos lateríticos apresentam uma grande variedade de índices de cristalinidade, do mais alto até o mais baixo, em função do ambiente, material original e microssistemas que são instalados.

Em DRX a fórmula de Scherrer é aplicada somente para cristálitos entre 10 e 1000 Å, como segue:

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equação III.19}$$

onde,

L_{hkl} é a dimensão média do cristálito (*mean crystallite dimension* - MCD), em ångstrons, segundo o plano de difração (hkl);

K é uma constante, igual a 0,9 se as partículas são cubos;

λ é o comprimento de onda de raios-X;

β é a largura (em radianos) a meia altura do pico, corrigida da largura instrumental; e

θ é a posição da linha de difração

Na ATG pode-se medir relativamente o grau de cristalinidade por meio da energia de ativação da reação térmica. O modelo termogravimétrico de cinética de reação, utilizado na Tese, é o seguinte:

$$-\frac{dX}{dt} = kX^n \quad \text{Equação III.20}$$

onde,

X é a quantidade de amostra que reage; t o tempo; n a ordem de reação e k a taxa de reação, também expressa como

$$k = Ae^{-E/RT} \quad \text{Equação III.21}$$

onde,

A é o fator pré-exponencial; E a energia de ativação e R a constante dos gases.

O *software* disponível considera a reação como de primeira ordem e mede a energia de ativação (E) e o fator pré-exponencial (A) por iterações sucessivas até convergir para 0,1 cal.