

ANÁLISE QUANTITATIVA DA FRAÇÃO-ARGILA DE SOLOS

Contribuição ao Estudo do Método das
Misturas Mineralis-Padrões, pela Difração
dos Raios-X

ANTONIO CARLOS TEIXEIRA MENDES

Engenheiro-Agrônomo

Tese de Doutorado apresentada
à Escola Superior de Agricultura
"Luiz de Queiroz", da Universidade
de São Paulo.

Piracicaba, Estado de São Paulo - Brasil

Junho, 1967

À Eliza Teixeira Mendes

Aquela que

"mater est"

do autor e dêste trabalho de pesquisa e ciência.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Eduardo Augusto Salgado, Catedrático da 18ª Cadeira, Orientador geral deste trabalho.

Ao Prof. Jair Carvalho da Silva, Catedrático de Cristalografia da Escola de Minas de Ouro Preto, pelo aprendizado da teoria e prática de Raios-X e pelas sugestões apresentadas.

À Dra. Yvonne Primerano Mascarenhas, do Departamento de Física da Escola de Engenharia de São Carlos, em cujo laboratório foi realizada boa parte desta pesquisa.

Ao Prof. Eurípedes Malavolta, Diretor da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", pelo empenho na obtenção de material.

Ao Dr. Ibrahim Octávio Abrahão, Professor Assistente da 18ª Cadeira,

e ao Prof. Benedicto de Andrade, pela revisão geral do texto.

Às instituições Fundação Rockefeller e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo auxílio material recebido.

Í N D I C E

	<u>Página</u>
1. INTRODUÇÃO	1
2. TEORIA GERAL DO MÉTODO	3
2.1. TEORIA DA DIFRAÇÃO DO PÓ	3
2.2. ERROS CAUSADOS POR AÇÃO DA ABSORÇÃO PELAS PARTÍCULAS	7
2.3. MÉTODOS QUANTITATIVOS	10
3. MATERIAL E MÉTODO	20
3.1. MATERIAL	20
3.2. MÉTODO	27
4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO	41
5. RESUMO	50
6. SUMMARY	51
7. BIBLIOGRAFIA	52

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o uso da técnica de difração dos raios-X para determinações quantitativas tem-se tornado mais e mais frequente. O princípio é simplesmente este: a intensidade de um anel de difração do material, sob exame na amostra desconhecida, é comparada com a intensidade correspondente de uma quantidade conhecida dessa substância em uma segunda amostra sintética. A razão entre essas intensidades, se corrigida para a diferença nas duas exposições, volume efetivo das amostras e absorção pelos espécimens, é igual à razão entre as concentrações conhecida e procurada.

A precisão de tais determinações não é comparável com a obtida por análises químicas. Além do mais, o campo de aplicação é limitado pela condição de que o constituinte sob exame deveria ter uma estrutura bem definida e de que a granulação fôsse nem muito grosseira, nem muito fina. Por outro lado, o método dos raios-X tem, sobre outros métodos, a vantagem de revelar diferenças estruturais entre materiais quimicamente idênticos, permitindo assim a determinação de cada modificação ou composto separado. A determinação do quartzo, - por exemplo, em misturas contendo silicatos, põe o químico diante do difícil problema de distinguir o quartzo da sílica constituinte dos silicatos; tal problema, no entanto, é facilmente resolvido por difração dos raios-X, mesmo quando ocorrem diferentes formas cristalinas ou amorfas de sílica na amostra, caso em que os métodos químicos tornam-se inteiramente ineficazes. Em geral, o método dos raios-X fornece uma ferramenta inigualável para a análise de misturas contendo modificações diferentes, hidratos ou compostos iônicos da mesma substância.

Por esta razão, uma investigação sistemática das várias condições influenciando a exatidão dos resultados ou a eficiência do método parece merecer atenção. Tal investigação será apresentada no capítulo seguinte da tese. A primeira parte trata dos métodos,

enquanto que a segunda cuida especialmente do erro sistemático devido à absorção nas partículas do pó. É possível que outros erros, causados por impurezas e defeitos de estrutura, ocorram com maior frequência. Entretanto, estas fontes de dificuldades serão mencionadas apenas casualmente, uma vez que carecem de uma base teórica que permita um tratamento quantitativo, devendo ser consideradas para cada caso separadamente.

Um método fotográfico, para determinação quantitativa das argilas do solo, é descrito, baseado nas conclusões anteriores. O método foi testado em misturas de minerais contendo quartzo, caolinita, illita, montmorilonita, gibbsita, hematita. Trata-se do problema de preparação de uma série de misturas sintéticas de minerais para padronização das intensidades de difração dos raios-X. A preparação de uma tal série fornece uma base para comparações visuais. Princípios básicos assim como limitações do método são discutidos.

2. TEORIA GERAL DO MÉTODO

2.1. Teoria da difração do pó

Como uma base para a discussão dêste e outros itens, será apresentada primeiro uma análise esquemática da intensidade de um anel de difração.

Pròpriamente falando, o termo intensidade não se aplica ao resultado de uma medição fotográfica. Com efeito, êste resultado possui a dimensão de uma energia. Tanto a medição de uma intensidade real - feita com uma câmara de ionização ou um contador GM, como uma medição de uma energia fotográfica são, todavia, sem significado na ausência de uma intensidade de referência, determinada pelo mesmo processo de medição, sem a qual seria impossível eliminar a intensidade primária.

Conseqüentemente, a única quantidade significativa a ser deduzida de ambos os métodos de medição é uma razão de duas leituras.

Ainda que nossa dedução esteja referida a pós cristalinos (ou sólidos micro-cristalinos), isto não significa que determinações quantitativas devam ser restritas a tais casos. Ocorrendo um único constituinte amorfo, êle poderá ser determinado tão bem como os constituintes cristalinos e à luz dos mesmos princípios.

Suponhamos então, que uma amostra - pulverizada está situada em um feixe monocromático de raios- λ , cuja intensidade é I_0 antes de se introduzir a amostra.

Calcularemos primeiro a intensidade integrada I_m de um anel de difração produzido pelo m-ézimo constituinte da amostra. A integração é efetuada sobre um círculo de raio R, situado em um plano que passa pelo feixe direto e com seu centro na amostra.

O cálculo teórico de I_m é um problema essencialmente estatístico, visto que o valor real - desta quantidade depende do arranjo fortuito das partículas do pó na amostra.

Precisamos estabelecer uma série imaginária de experimentos, assemelhando-se tão exatamente quanto possível a uma série real de experimentos repetidos e que permita, além disso, computações do valor médio do resultado. Para este fim imaginamos uma série infinita de medições I_m , idênticas sob todos os aspectos, exceto que, todas as vezes a amostra é remisturada de tal maneira que o centro de cada partícula cristalina ocorra com igual frequência em quaisquer volumes iguais dentro do limite da amostra. Supõe-se também que a distribuição da orientação seja homogênea. O valor esperado resultante será chamado \bar{I}_m .

Podemos então, escrever \bar{I}_m como sendo a soma média das contribuições de todos os grânulos m. O reverso das duas operações é permitido, donde

$$\bar{I}_m = \overline{\sum_j r_{mj}} = \sum_j \overline{r_{mj}}, \dots\dots\dots (1)$$

onde,

r_{mj} é a contribuição do j-ésimo cristalite m.

É fato bem estabelecido que a contribuição de qualquer partícula é proporcional à intensidade incidente sobre ela. Esta intensidade é apenas uma fração de I_0 , devido à absorção do feixe direto na amostra. Os raios espalhados são também absorvidos antes de deixar a amostra. Combinando-se ambas as reduções em um fator A_{mj} , escrevemos

$$\bar{I}_m = \sum_j q_{mj} A_{mj} I_0 \dots\dots\dots (2)$$

onde,

q_{mj} é a intensidade de espalhamento, por unidade de intensidade incidente, de C_{mj} (o j-ésimo cristalite m), não se levando em conta a absorção A_{mj} por outras partículas. A mediação de (2) pode ser efetuada em três condições:

a) Mediação sobre tôdas as posições e orientações das outras partículas, a de C_{mj} permanecendo constante. Então, somente A_{mj} varia, e os outros fatores podem ser omitidos da operação. O valor médio resultante dependerá em geral das dimensões e da orientação de C_{mj} . Com efeito, A_{mj} está relacionado à trajetória do raio incidente e a do espalhado ocupada pelas outras partículas, a qual está claramente em correlação negativa com o comprimento da trajetória ocupada por C_{mj} .

Para o propósito presente esta correlação será inteiramente desprezada.

Podemos por

$$\overline{A_{mj}} = \exp(-\mu l) \dots\dots\dots (3)$$

onde,

μ é o coeficiente de absorção médio da amostra como um todo e l o comprimento total da trajetória do raio primário e do espalhado, passando pelo centro de C_{mj} ocupado pela amostra.

b) Mediação sobre tôdas as posições de C_{mj} , sua orientação sendo conservada constante. Agora I_0 também varia, mas apenas como uma função das coordenadas, assim como $\overline{A_{mj}}$. Em virtude de nossas suposições

$$\overline{A_{mj} I_0} = \frac{1}{V} \int I_0 dV \exp(-\mu l) \dots\dots\dots (4)$$

a integração sendo levada a efeito sobre o volume V da amostra.

c) A orientação de C_{mj} varia, o que afeta somente q_{mj} . Se os cristalites consistindo do componente m são do tipo mosaico ideal, a relação seguinte é válida (10):

$$\overline{q_{mj}} = q_m V_{mj} / R \dots\dots\dots (5)$$

onde,

v_{mj} é o volume de C_{mj} e q_m uma função do ângulo de Bragg, comprimento de onda e parâmetros da estrutura do cristal. Inserindo (4) e (5) em (2) obteremos:

$$\bar{I}_m = q_m c_m K_m ; \quad K_m = (1/R) \int I_0 dV \exp(-\mu l), \dots (6)$$

com $c_m = \sum_j v_{mj} / V$ para a concentração de volume do m-ésimo componente na mistura.

Atualmente, na maioria dos casos o valor máximo i_m da intensidade no anel de difração é medido, ao invés da intensidade integrada. As duas quantidades são ligadas por meio da largura integral b_m , definida por

$$I_m = b_m i_m \dots (7)$$

A menos que ocorra um apreciável alargamento da raia, de origem física (tamanho coloidal dos cristais), a largura integral pode ser suposta como dependendo apenas da geometria da câmara e da amostra e do coeficiente de absorção desta última.

Combinando novamente todos os fatores deste tipo, para o caso de serem medidos valores dos picos, escrevemos:

$$i_m = c_m q_m k_m ; \quad k_m = (1/b_m R) \int I_0 dV \exp(-\mu l) \dots (8)$$

Se tanto o alargamento físico como o geométrico da raia são de mesma ordem de grandeza, o uso de valores de pico não é recomendável porque é necessário na maior parte dos casos ser discutida uma exata separação de influências geométricas (combinadas em k_m) e aquelas características para m (q_m). Se, por outro lado, b_m é essencialmente de origem física, não há objeção contra valores de picos. De fato, medições bem sucedidas têm

sido feitas sôbre materiais amorfos usando-se a intensidade pertencente a um valor determinado de θ , o qual é equivalente a medições de intensidades de picos.

Com respeito a análises quantitativas (determinação de c_m), segue-se de (6) e (8) que, pelo menos uma exposição adicional, precisa ser feita para se eliminar a incógnita $q_m k_m$. Evidentemente, a segunda amostra deverá ter uma concentração de m conhecida. A intensidade de pico correspondente é:

$$i'_m = c'_m q'_m k'_m \dots\dots\dots (9)$$

donde

$$c_m = c'_m i'_m k'_m / i'_m k'_m \dots\dots\dots (10)$$

indicando quantidades relacionadas à segunda exposição.

2.2. Erros causados por ação da absorção pelas partículas

As relações simples obtidas no parágrafo anterior, são válidas extritamente, se a absorção pelas partículas individuais, tanto na amostra desconhecida como na sintética, é negligenciada.

Se tomarmos o limite de absorção em 10%, muitos casos podem ser encontrados onde o pó não pode ser reduzido a um tamanho de grão correspondente a esse valor, ou no qual uma tal redução introduziria distorções indesejáveis. O abaixamento da absorção pelo uso de comprimentos de onda menores, por outro lado, pode causar fluorescência, ao mesmo tempo que, em qualquer caso, ele reduz o poder de resolução, aumentando deste modo a possibilidade de superposição de linhas de difração.

Uma tentativa, para calcular a influência do tamanho da partícula sôbre a intensidade da radiação espalhada, foi feita por BRINDLEY (6) o qual

deu um completo levantamento da literatura anterior referente a este problema.

Segundo BRINDLEY, seria conveniente classificar pós segundo seu grau de tamanho de partículas com relação à absorção dos raios-X do seguinte modo: Seja D a medida do tamanho linear de uma partícula e μ o coeficiente de absorção linear. Os pós podem, então, ser classificados como fino, médio, grosseiro ou muito grosseiro, dependendo do valor de μD .

(1) Pós finos. $\mu D < 0,01$. As partículas individuais têm absorção negligenciável e a teoria geralmente aceita da reflexão dos raios-X por pós é aplicável neste caso.

(2) Pós médios. $0,01 < \mu D < 0,1$. A absorção pela partícula, se bem que apreciável, é tal que a radiação penetra um número considerável de partículas; reflexão por um tal pó é essencialmente um processo de "volume". O fator de correção para a absorção pela partícula toma a forma

$$P_m = \exp[-(\mu_m - \mu)d_m]$$

(3) Pós grosseiros. $0,1 < \mu D < 1$. A teoria estatística desenvolvida por SCHÄFER aplica-se a tais casos. Previsto que μD tende para o limite inferior do que para o limite superior, o fator de absorção pela partícula na forma enunciada pode ser usado para estimar o efeito da grossura do pó sobre as intensidades refletidas. Com pós grosseiros, a radiação penetra umas poucas camadas, mas não um número suficiente para o processo propriamente ser olhado como um processo de "volume".

(4) Pós muito grosseiros. $\mu D > 1$. A absorção pela partícula é grande e o processo de reflexão é confinado principalmente a uma camada superficial de partículas. Nenhuma distinção real pode agora ser sacada entre absorção pela partícula e absorção pelo pó,

e o conceito de um fator de absorção pela partícula perde seu significado. Com pós muito grosseiros a maior parte da radiação refletida claramente vem da camada superficial.

A tabela I apresenta os limites de variação dos coeficientes de absorção correspondendo a pós fino, médio, grosseiro e muito grosseiro, para partículas de vários tamanhos.

Tabela I

Grossura dos pós em relação ao tamanho da partícula e coeficiente de absorção dos raios-X

Tamanho das partículas	Coeficiente de absorção linear, μ ; escala log.				
	1	10	100	1000	10000
10^{-3} cm	← Fino →		← Médio →		← Grosseiro →
10^{-4} cm	← Fino →			← Médio →	← Grosseiro →
10^{-5} cm	← Fino →				← Médio →
10^{-6} cm	← Fino →				

Se nós atribuirmos um coeficiente de absorção médio μ para o pó, é claro que, para uma aproximação grosseira (26), podemos considerá-lo operativo ao longo da trajetória $l - d_m$, ($l = RP + PU$, $d_m = SP + PT$) figura 1. Obtemos então:

$$A_m = \left[\exp(-\mu(l-d_m)) \right] \cdot \exp(-\mu_m d_m) = \exp\left[-(\mu_m - \mu)d_m\right] \cdot (\exp-\mu l).$$

Esta é a fórmula proposta por RUSTERHOLZ em 1931. Comparando-a com a equação (3) do parágrafo 2.1 observamos que um fator extra

$$P_m = \exp\left[-(\mu_m - \mu)d_m\right]$$

foi adicionado, para o qual adotaremos o nome proposto - por BRINDLEY: fator de absorção da partícula, e a definição

BRINDLEY tentou derivar a fórmula para P sobre exatamente os mesmos postulados que RUSTERHOLZ, porém de uma maneira ligeiramente mais complicada. Ele foi errado, todavia, supondo o comprimento total da trajetória ocupado pelas partículas como sendo cl , enquanto que ele é (ainda sob a mesma aproximação grosseira)

$$c(1-d_m) + d_m,$$

(c é a fração de volume média de material sólido no pó) por razão da partícula m condicionalmente dada em P. - Substituindo o valor correto na equação de BRINDLEY, encontra-se o resultado de RUSTERHOLZ novamente.

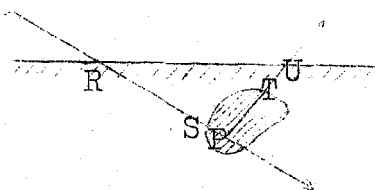


Fig. 1

2.3. Métodos quantitativos

Sabe-se, pelas análises quantitativas, que quanto maior a concentração de um certo mineral em uma mistura, mais intensas são as linhas características em seu difratograma. Este fato oferece as bases para uma análise quantitativa pelos Raios-X. Os métodos

podem ser divididos em dois grupos:

2.3.1. Método do padrão interno

Ambas as amostras, a desconhecida e a sintética, são misturadas com uma quantidade conhecida de uma substância padrão adequada. A intensidade de uma linha do mineral em questão é comparada com a intensidade de uma linha adequada da substância padrão adicionada. Por meio desta razão e uma curva feita empiricamente usando-se misturas de composições conhecidas, a porcentagem do mineral pode ser calculada. CLARK e REYNOLDS (8), BALLARD, OSHRY e SCHRENK (17) e ALEXANDER, KLUG e KUMMER (20), usaram este método para determinações quantitativas do quartzo em vários materiais. A concentração desejada pode ser expressa inteiramente em concentrações e intensidades conhecidas em dois casos ideais; eles são ilustrados na figura 2.

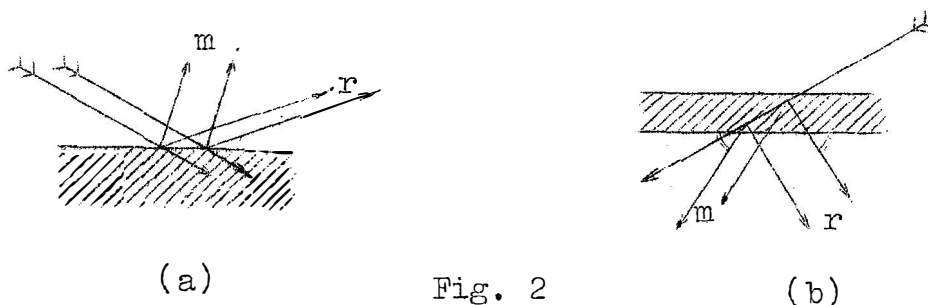


Fig. 2

a) Reflexão de retrocesso da superfície plana de uma amostra de espessura quase infinita. Se μ e μ' representam os coeficientes de absorção das amostras, a desconhecida e a sintética, a equação seguinte é facilmente demonstrada (6):

$$\int I_0 dV \exp(-\mu l_m) = E_0 / \mu \left[1 + \frac{\sin \alpha}{\sin(2\theta_m - \alpha)} \right] \dots (11)$$

onde,

E_0 é a energia incidente total por segundo e α o ângulo de incidência. Equações correspondentes se obtêm para a linha de difração de referência (com θ_r em vez de θ_m) e para a amostra sintética (com μ' em vez de μ).

Segue-se que

$$c_m = c'_m c_r i'_m i_r / c'_r i'_m i_r \dots\dots\dots (12)$$

com tanto que

$$b_m / b'_m = b_r / b'_r \dots\dots\dots (13)$$

Se este não é o caso, a equação (12), todavia, continua verdadeira para as intensidades integradas.

b) Espalhamento transmitido pela amostra na forma de uma prancha delgada, cuja normal bissecta o ângulo entre os raios difratados na linha de direção m e de referência, respectivamente. Então, os raios r e m, difratados em um ponto dado, atravessam evidentemente a amostra segundo um mesmo comprimento. A equação (12) é alcançada sob a mesma condição.

O caso a ocorre em câmaras do tipo BRAGG-BRENTANO e SEEMANN-BOHLIN.

REDMONDS, em 1947 (22), usou a disposição (a) com um espectrômetro NOREICO para o estudo das ligas de tungstênio. BRENTANO, em 1949 (5), também descreve algumas aplicações.

Outras aplicações do método do padrão interno foram feitas com amostras em forma de cunha e estendendo-se a meio caminho na direção do feixe. Por esta via, CLARK e REYNOLDS, em 1936 (8), obtiveram importantes resultados do conteúdo em quartzo, em poeiras de minas e pulmões de vítimas de silicose. Em outro trabalho, CLARK, KAYE e PARKS, em 1946 (9), descrevem determinações de 2,4 dinitrofenilidrozonas com amostras ci

líndricas.

GROSS e MARTIN, em 1946 (14), determinaram vários minerais em misturas, com NaCl como substância-padrão, usando amostras em forma de cunha do tipo acima. Um princípio engenhoso de medição, permitiu-lhes, todavia, resolver o problema, não obstante, usando uma forma não ideal de amostra, a equação (13) não se verificasse.

De fato, obtiveram uma terceira variedade ideal de determinação de padrão interno:

c) Método de interpolação de GROSS e MARTIN.

O argumento desses autores, quando pôsto em sua forma mais simples, reduz-se ao seguinte: a quantidade k_m definida por (9) é uma função uniforme do ângulo de reflexão da linha de difração à qual ele se aplica. A amostra afeta k_m apenas por suas dimensões e coeficiente de absorção. Por esta razão a notação própria é: $k(\theta_m)$ e correspondentemente: $k'(\theta_m)$, $k(\theta_r)$, $k'(\theta_r)$. Sucede o mesmo para o quociente k'/k , uma função uniforme de θ , da qual todos os valores correspondendo aos anéis de difração r são conhecidos:

$$(k'/k)_{\theta_r} = c_r i'_r / c'_r i_r \dots\dots\dots (14)$$

Quando locados como uma função de θ , estes valores dão uma curva da qual $(k'/k)_{\theta_m}$ pode ser lido como a ordenada para $\theta = \theta_m$.

Inserindo o resultado em (10), obtém-se a seguinte expressão simbólica para c_m :

$$c_m = c'_m \frac{i_m}{i'_m} \frac{c_r}{c'_r} \left[\frac{i'_r}{i_r} \right]_{\theta_m} \dots\dots (15)$$

Uma vez que $k(\theta)$ e $k'(\theta)$ são ambos arbitrários, as exposições das amostras, a desconhecida e

a sintética, podem ser realizadas com câmaras inteiramente diferentes, ou mesmo com diferentes comprimentos de onda, se absorção anômala fôr evitada; θ deveria, então, ser substituído por seu θ/λ .

Os casos a e b podem ser interpretados como arranjos especiais dando o mesmo valor de k'/k para θ_m e θ_r , sendo que, no primeiro caso, essa relação independe de θ .

Do caso b, o trabalho relatado por FAIVRE, em 1947 (20), contém alguns exemplos considerando o conteúdo em CaCO_3 de minerais. Esta técnica difere do procedimento geral pelo fato de consistir de duas determinações seguintes:

a) uma preliminar dando um primeiro valor de c_m com uma precisão de, digamos 5%.

b) uma medição definitiva usando uma mistura a qual, em face do resultado de a, tornaria as intensidades das linhas de difração da amostra desconhecida e da padrão iguais. Obtém-se, assim, facilmente uma razão entre 0,9 e 1,1. Esta circunstância facilita grandemente uma comparação precisa, já que elimina várias características do filme e fotômetro.

Métodos para a determinação do quartzo em poeiras de minas foram revistos por GORDON e outros em 1952 (11).

Tais métodos são, todavia, relativamente lentos e o uso de um padrão interno e a necessidade de microdensitometria devem ser considerados como males necessários de uma técnica fotográfica, a serem evitados, se possível, por outros métodos.

Nos Estados Unidos, o difratômetro tem recentemente tendido a deslocar os métodos fotográficos para todo trabalho de pó, mesmo para os casos onde pouca precisão nas medidas de intensidade ou apenas informações quantitativas sejam requeridas. Na Inglaterra os métodos fotográficos são ainda hoje, geralmente, preferidos para trabalhos quantitativos, já que, como apontou

ARNDT, em 1955 , uma fotografia do pó é mais facilmente lida a olho nu e é mais facilmente armazenada.

Desafortunadamente, o padrão interno introduz complicações experimentais como a redução na concentração do mineral em exame, com correspondente diminuição na intensidade de difração. Além disso, misturar minerais pulverizados é consumo de tempo e incertezas com relação à uniformidade da mistura são criadas. Linearidade entre as razões de difração observadas e concentrações não é sempre obtida, como aliás já foi demonstrado por KAY (21).

A principal dificuldade na aplicação do padrão interno é que os materiais-argila contendo ... dois, três ou quatro componentes principais e vários componentes secundários darão muitas reflexões de modo que é quase impossível a escolha de um padrão interno com reflexões que não se sobreponham às reflexões existentes.

As principais considerações ao se escolher um tal padrão seriam baixo coeficiente de absorção e alta simetria, comumente cúbica.

As linhas de difração do mineral e a do padrão a ser usado para medições quantitativas deveriam, idealmente, ser próximas uma da outra. Deveriam ser linhas fortes. Estas exigências teoricamente simples não são fáceis de serem satisfeitas na prática.

Para a determinação do quartzo, por exemplo, muitos autores usaram a linha mais intensa (3,34 Å) e adicionaram fluorêto de cálcio (CaF_2) como padrão interno, o qual tem uma linha intensa a 3,16 Å. Uma solução diferente para o problema foi escolhida por BALLARD e SCHRENK, em 1946 (2), os quais usaram dois padrões internos (fluorêto de cálcio e óxido de níquel) juntos, comparando quatro linhas do quartzo e cinco dos padrões. Isto envolve o uso de vinte curvas de calibração.

GORDON, em 1952 (11), trabalhou com folhelhos e poeiras de minas de carvão na determinação do conteúdo em quartzo e que invariavelmente continha mui-

ta mica e caolim. A mica tem uma reflexão basal forte a $3,34 \text{ \AA}$ que não pode ser decomposta da linha do quartzo de espaçamento $3,34 \text{ \AA}$. Uma linha diferente do quartzo, teve portanto, de ser escolhida, mas as linhas mais intensas tiveram de ser desprezadas, devido à coincidência de linhas. Decidiu-se pelo uso do óxido de magnésio .. (MgO) como padrão e medir a reflexão (222) a $1,216 \text{ \AA}$ e as linhas do quartzo a $1,198 \text{ \AA}$ e $1,182 \text{ \AA}$.

As linhas do quartzo foram escolhidas por serem livres de linhas de interferência. Como elas não são muito fortes não é possível medir precisamente as porcentagens de quartzo abaixo de 20%.

A linha do MgO com $\theta = 31^{\circ},1$ é muito frequentemente inaplicável, porque muitos dos minerais argila (por exemplo, caolim, illita e montmorilonita) têm uma linha forte quase na mesma posição do difratograma.

A linha forte do MgO com $\theta = 21^{\circ},45$ sobrepõe-se à linha fraca do SiO_2 com $\theta = 21^{\circ},2$.

Para melhor precisão, é desejável que as intensidades das linhas do mineral e as do padrão interno não sejam muito diferentes.

2.3.2. Método de comparação direta

Caracteriza-se pelo uso de i e i' como uma referência um para o outro. Se bem que aparentemente simples, este procedimento requer o maior cuidado devido à dificuldade de eliminação de k'/k em (10).

NAVIAS, em 1925 (27), ZWETSCH e STUMPEN, em 1929 (27) e GREBE, em 1930 (27), têm usado esse método em várias formas. Tentaram usar a igualdade de I_0 e I'_0 tomando-se exposições simultâneas, NAVIAS com uma câmara dupla, e os outros usando ambas as janelas do mesmo tubo de raios-X. O primeiro arranjo é essencialmente melhor, já que ele dá um padrão duplo sobre o filme, eliminando assim, condições de processamento.

O método tem sido recomendado por WILCHINSKY (23), para uso com o espectrômetro de conta-

dor GM, projetado pela NORELCO. Esta unidade contém um tubo de raios-X estabilizado, no qual o sistema de fendas é ajustado de maneira que um I_0 constante é na realidade assegurado. O fator de absorção, todavia, permanece difícil de ser estimado.

O método sugerido por WILCHINSKY, correto e simples, consiste no cálculo de A, baseado em um coeficiente de absorção que precisa ser determinado pela análise dos constituintes de cada amostra.

Dois coeficientes de absorção, um linear μ e um de massa μ^* , são usados para exprimir a diminuição de um feixe de raios-X passando através da matéria. O primeiro destes coeficientes é definido pela relação

$$-dI/I = \mu dl \dots\dots\dots (16)$$

ou

$$I = I_0 \exp(-\mu l) \dots\dots\dots (17)$$

onde,

$-dI$ é a diminuição de intensidade ao passar através de uma espessura l , I_0 é a intensidade incidente e I a intensidade após ter passado uma espessura total l . Na segunda equação, o expoente pode ser escrito $-(\mu/\rho)\rho l$ onde ρ é a densidade do material e ρl é então, a massa por unidade de área do absorvente. Já que a intensidade é o fluxo de energia por unidade de área do feixe de raios X, a quantidade (μ/ρ) é o coeficiente para absorção de energia por unidade de massa do material, e é independente da densidade. O coeficiente de absorção de massa μ^* é definido por

$$\mu^* = -\mu/\rho \dots\dots\dots (18)$$

Tanto μ e μ^* variam com o comprimento de onda da radiação.

Para uma mistura contendo substâncias P, Q, R, ..., em proporções de peso w_p, w_q, w_r, \dots e tendo coeficientes de absorção de massa $\mu_p^x, \mu_q^x, \mu_r^x, \dots$ o coeficiente de absorção de massa médio $\bar{\mu}^x$ para a mistura pode ser calculado por:

$$\bar{\mu}^x = w_p \mu_p^x + w_q \mu_q^x + w_r \mu_r^x + \dots \dots \dots (19)$$

Todavia, os componentes de uma mistura precisam ser suficientemente finos. Para se obter um cálculo do tamanho da partícula exigida para satisfatória soma total média do processo de absorção, consideremos a absorção em uma partícula ser tal que $(-dI/I) = 1\%$ (7). Então, pela equação (16), o tamanho da partícula deve ser $(100 \mu)^{-1}$ cm, onde μ é o coeficiente de absorção linear.

Foi demonstrado por ALEXANDER e KLUG, em 1948 (1), que a intensidade dos raios-X refletida por um componente P em uma mistura está relacionada à proporção de volume v_p pela equação

$$I_p = K_p v_p / \bar{\mu} \dots \dots \dots (20)$$

onde $\bar{\mu}$ é o coeficiente de absorção linear médio da mistura e K_p é uma constante para qualquer reflexão particular do componente P.

Se w_p e ρ_p são as proporções em peso e densidade do componente P, e ρ é a densidade média da mistura, então

$$v_p = w_p \rho / \rho_p$$

donde

$$\begin{aligned} I_p &= K_p w_p \rho / \rho_p \bar{\mu} \\ &= K_p w_p \rho / \rho_p \bar{\mu}^x \\ I_p &= K'_p w_p \rho / \bar{\mu}^x \dots \dots \dots (21) \end{aligned}$$

A equação (21) sugere um método simples de se comparar as proporções em peso dos componentes em uma mistura. Para dois componentes P e Q, em uma mistura multicomponente, podemos escrever baseado em (21)

$$I_p/I_q = \frac{K'_p}{K'_q} \frac{w_p}{w_q} \dots\dots\dots (22)$$

A razão entre as intensidades (I_p/I_q) é diretamente proporcional à razão entre os pesos (w_p/w_q) e para pós suficientemente finos esta relação é facilmente confirmada experimentalmente. Uma calibração de (I_p/I_q) contra (w_p/w_q) para misturas-padrões feitas com P e Q puros habilita a razão de P para Q em misturas conhecidas a serem determinadas. Se o processo é aplicado para todos os componentes em pares, pode-se, então, determinar a composição da mistura.

Conquanto seja inteiramente praticável fazer uma série de misturas binárias de proporções variáveis para os principais minerais-argila e minerais associados, o método se torna menos praticável para sistemas com três ou mais componentes.

No caso das argilas do solo, onde o número de possíveis componentes é grande, WILLIS, PENNINGTON e JACKSON, em 1947 (25), reduziram o problema para um de dimensões maneáveis, usando seus conhecimentos da sequência do intemperismo dos minerais, segundo a qual as argilas e outros minerais seriam encontrados principalmente em associações particulares determinadas pelas operações do intemperismo. Eles dão uma lista de diferentes misturas padrões contendo 2, 3, 4 e ocasionalmente, 5 e 6 componentes. A análise mineral das argilas do solo são feitas comparando-se seus difratogramas do pó com seus difratogramas-padrões.

3. MATERIAL E MÉTODO

3.1. Material

3.1.1. A escolha dos minerais-padrões

Todo método para análise quantitativa de minerais-argila (constituintes da fração-argila dos sedimentos), incluindo análise de difração dos raios-X, envolve uma escolha de minerais-padrões. Já que a precisão de uma análise depende diretamente de quanto os padrões foram bem escolhidos, é importante considerarmos as várias questões aqui envolvidas. Teoricamente, o mineral-padrão e o mineral a ser determinado quantitativamente deveriam ser cristalográficamente idênticos, isto é, deveriam refletir os raios-X exatamente no mesmo ângulo e com a mesma intensidade.

O quartzo e a caolinita são os únicos componentes principais nas argilas com composições constantes ou quase constantes, podendo-se obter amostras padrões com o mínimo de dificuldade. Entretanto, mesmo para estes minerais há outros problemas que podem causar sérias imprecisões em trabalhos quantitativos.

Para o quartzo, visto ser normalmente um dos minerais mais bem cristalizados, com uma composição química constante (ou praticamente constante) e com pequena ou nenhuma tendência a se orientar preferencialmente em um espécimen pulverizado, dever-se-ia supor que sua determinação por difração dos raios-X é uma operação simples. Os trabalhos de GORDON e outros (13) mostram, entretanto, que mesmo o quartzo dá origem a problemas difíceis.

GORDON e HARRIS (13) estudaram a intensidade refletida pelos pós de quartzo em frações variando de 0,3 a 300 microns e a intensidade máxima refletida foi obtida nos intervalos 5-20 microns. Para as partículas maiores, a intensidade decresce devido aos efeitos da extinção e, para partículas menores, a inten-

si \tilde{d} ade tamb \acute{e} m decresce, prov \acute{a} velmente devido a uma camada superficial de material amorfo.

Os dados fornecidos por GORDON e HARRIS para as reflex \tilde{o} es $d = 3,34 \text{ \AA}$ e $d = 1,82 \text{ \AA}$ do quartzo, para p \acute{o} s cujas part \acute{i} culas tinham di \acute{a} metro entre 5 e 0,5 m \acute{i} crons, mostram que a intensidade refletida \acute{e} proporcional ao di \acute{a} metro, dentro d \acute{e} sse limites. O valor da intensidade cai pr \acute{a} ticamente para a metade, quando o di \acute{a} metro vai de 5 m \acute{i} crons a 0,5 m \acute{i} crons. Este fator \acute{e} suficiente para mostrar o grau de incerteza a que est \acute{a} submetida a determina \tilde{c} o do quartzo por difra \tilde{c} o dos raios-X.

A composi \tilde{c} o qu \acute{i} mica dos minerais do grupo da ca \tilde{c} linita varia pouco, de maneira que n \tilde{a} o surge problema nesta quest \tilde{a} o. Cristalinidade e morfologia, todavia, variam consider \acute{a} velmente. N \tilde{a} o h \acute{a} dificuldade em se obter ca \tilde{c} linita pura ou quase pura bem cristalizada.

Como em outros minerais, os melhores resultados s \tilde{a} o obtidos escolhendo-se minerais-padr \tilde{o} es com caracter \acute{i} sticas de difra \tilde{c} o dos raios-X semelhantes \grave{a} quelas que est \tilde{a} o sendo medidas.

Outros minerais-argila, tais como micas, montmorilonitas, vermiculitas, cloritas, etc., variam grandemente em composi \tilde{c} o, morfologia, cristalinidade, etc. e a escolha de amostras-padr \tilde{o} es apresenta problemas s \acute{e} rios.

\acute{E} relativamente f \acute{a} cil obter micas bem cristalizadas de diferentes variedades, muscovita, flogopita, biotita, lepidolita, etc., em um grau razo \acute{a} vel de pureza. Por v \acute{a} rios m \acute{e} todos (moagem, limagem, etc.) elas podem ser reduzidas a part \acute{i} culas finas aproximando-se de tamanhos microm \acute{e} tricos. O dano para a estrutura cristalina e sua influ \tilde{e} ncia sobre as intensidades dos raios-X refletidas ser \tilde{a} o de grandeza incerta (7).

Uma alternativa de aproxima \tilde{c} o seria obter mica natural de granula \tilde{c} o-argila assemelhando-se, tanto quanto poss \acute{i} vel, \grave{a} s micas nas amostras a serem ana

lisadas. Micas de granulação-argila, todavia, são raras e quase todas as argilas ricas em micas precisariam ter os minerais acessórios removidos. Purificação não se consegue facilmente.

Tendo-se obtido mica pura de granulação-argila, continua ainda a questão de quanto aproximadamente ela se compara com as micas nas argilas a serem analisadas.

Micas de granulação-argila variam consideravelmente tanto em composição como em regularidade cristalina. Em um extremo elas dão reflexões bem definidas e assemelham-se à muscovita e outros minerais bem cristalizados. Muitas argilas contêm micas ilíticas, caracterizadas por reflexões 10 Å difusas e assimétricas. Para as micas mais bem cristalizadas em argilas há uma probabilidade maior de se encontrar minerais-padrões convenientes.

A composição química influencia as intensidades dos raios-X de dois modos diferentes: (1) através dos coeficientes de absorção e (2) dos fatores de estrutura. Os fatores de estrutura das micas e cloritas variam consideravelmente com a composição. Naturalmente, em função das intensidades relativas das reflexões basais de micas e cloritas, suas composições químicas podem ser parcialmente diagnosticadas. Se esta informação é avaliável para a mica na amostra, então pode ser possível escolher um mineral-padrão apropriado.

Para as montmorilonitas e vermiculitas os problemas que surgem são enormes, porque, além da sua composição química variável, elas têm inter-camadas de cátions e características de entumescimento pela água, variáveis. A variável mencionada por último é estabilizada, formando-se um complexo orgânico com etileno glicol ou glicerol e posições de íons trocáveis podem ser saturadas com um íon tal como Ca^{2+} . A escolha de uma substância-padrão demanda, pelo menos, uma estimativa aproximada da composição mineral que deva ser feita. Pa

ra obter esta informação seria frequentemente necessário separar a montmorilonita dos outros componentes e estudá-la qualitativamente antes de se fazer qualquer estudo quantitativo da argila t^oda.

Amostras de montmorilonita, nontronita, saponita, hectorita, podem ser obtidas e se o mineral a ser medido, pode ser classificado em um destes grupos, então, pelo menos uma estimativa de sua proporção pode ser obtida.

Minerais-argila com irregular sequência de camadas de diferentes tipos e com camadas imperfeitamente desenvolvidas lateralmente dão origem a problemas muito difíceis e pouco mais pode ser esperado do que avaliações semi-quantitativas, as quais estão sujeitas a erros consideráveis. Os métodos usados ao se estimar argilas deste tipo não dependem de minerais-padrões.

Teoricamente, os componentes das misturas-padrões deveriam ter um grau de perfeição dos cristais comparável a dos minerais do solo. A maior parte dos minerais usados para qualquer mistura sintética têm um grau de perfeição muito maior que os minerais comumente encontrados em solos. Já que na prática não há meio de se determinar diretamente o grau de perfeição cristalina ou distorção da rede nos minerais de um colóide do solo, uma vez que ele não é isolado na forma pura, as misturas-padrões são feitas de minerais puros de máxima perfeição cristalina (máxima intensidade de difração), dando assim um padrão mais ou menos absoluto.

3.1.2. Câmara de pó

Os minerais-argila caracterizam-se comumente por espaçamentos de 7, 10-15 e 17 Å, mas espaçamentos no intervalo 20-30 Å não são infrequentes. As câmaras de pó que falham em registrar espaçamentos maiores que cerca de 10 Å são virtualmente sem uso como ferramentas primárias para identificação de minerais-argila. O mínimo requerido para qualquer laboratório de estudos

de raios-X de minerais-argila é a habilidade de registrar espaçamentos claramente até 20 Å com radiações $\text{CuK}\alpha$. As câmaras podem ser convenientemente experimentadas, tomando-se diagramas de muscovita, clorita magnésiana e montmorilonita saturada pelo etileno glicol ou glicerol; estas dão boas reflexões de espaçamentos de cerca de 10,0, 14,1 e 17,0 Å. Um teste deste tipo mostrará que muitas, talvez a maioria, das câmaras do tipo circular - com uma amostra cilíndrica central não são apropriadas - como ferramentas primárias para o estudo de difração das argilas. Elas podem ser úteis como ferramentas secundárias para registrar espaçamentos menores que o máximo estabelecido pelo desenho do instrumento.

O problema do desenho da câmara é um problema crucial em qualquer laboratório onde um difratômetro não é disponível. Com uma câmara de diâmetro de 114 mm e com radiação $\text{CuK}\alpha$, a reflexão 17,5 Å da montmorilonita situa-se à cerca de 5 mm do feixe direto. Com câmaras menores esta distância é proporcionalmente menor.

Câmaras do tipo BRADLEY, como recomendadas pela BRITISH STANDARD SPECIFICATION são aptas a registrar valores de θ entre aproximadamente 5° e 85° , mas frequentemente surgem circunstâncias em que são desejadas observações de arcos situados fora deste intervalo. Por exemplo, muitos minerais-argila têm arcos característicos para valores de θ de 2° ou 3° quando são empregadas radiações $\text{CuK}\alpha$.

PARRISH e CISNEY (20) recomendam uma solução ao adotarem as características gerais das câmaras desenhadas por BUEGER (4), que empregou um sistema de colimação do tipo-precisão tendo juntamente com o prendedor do feixe, aberturas circulares. O refinamento de PARRISH e CISNEY consistiu no uso de análises geométricas do raio, capacitando-os a determinar as dimensões e posições ótimas das várias aberturas envolvidas em cada número de pares de colimadores e prendedores do feixe. Eles sugeriram que três pares de conjuntos de colimadores e

prendedores de ar eram suficientes. Um par foi destinado para registrar reflexões frontais desde um valor $\theta = 2,25^\circ$, um para reflexões de retrocesso para θ até ... $87,75^\circ$ e um para trabalhos gerais na região $\theta \approx 3^\circ$ até $\theta = 82,25^\circ$. Verificou-se que no último caso, o comprimento da coluna de ar não inclusive poderia ser reduzida para 10,9 mm, para uma câmara de 114,6 mm de diâmetro. - Isto representa um substancial aperfeiçoamento sobre as câmaras do tipo BRADLEY na redução do espalhamento pelo ar.

Os aperfeiçoamentos não são obtidos sem esforços consideráveis. São necessários padrões muito altos de máquinas de precisão para a construção dos colimadores e prendedores do feixe. Também a necessidade de trocas de cada par de tubos não diminui as dificuldades de construção. Significa que uma precisão semelhante é exigida nos pontos onde os tubos são presos nos orifícios das paredes da câmara, já que cada par de tubos deve se manter rigorosamente coaxial. Duas câmaras, de 57,3 mm e 114,6 mm de diâmetro, englobando as recomendações de BUERGER e PARRISH-CISNEY, são fabricadas pela NORTH AMERICAN PHILIPS Co. Inc. A câmara de 57,3 mm de diâmetro é desejável para identificação de rotina. A câmara maior, de 114,6 mm de diâmetro, certamente requer exposições muito mais demoradas. É um tamanho preferível, todavia, quando cristais mais complicados são examinados, ou quando a fotografia do pó, se complicada, vai ser catalogada.

3.1.3. Cortador e furador de filme

Comumente os fabricantes não fornecem filme cortado ou furado para fotografia do pó nas dimensões e lugares apropriados. Os filmes comerciais são encontrados em rolos de 35 mm ou folhas de tamanho padrão. Se o filme em rolos é usado, ele precisa ser cortado no comprimento apropriado e furado. Se o filme em pranchas é o usado, uma folha de comprimento correto deve ser se-

lecionada, cortada em tiras de largura apropriada e furada.

Um dispositivo para perfurar e cortar simultaneamente o filme em rolos de 35 mm foi construído nas oficinas da ESALQ, segundo modelo da NORTH AMERICAN PHILIPS Co.

3.1.4. Material fotográfico

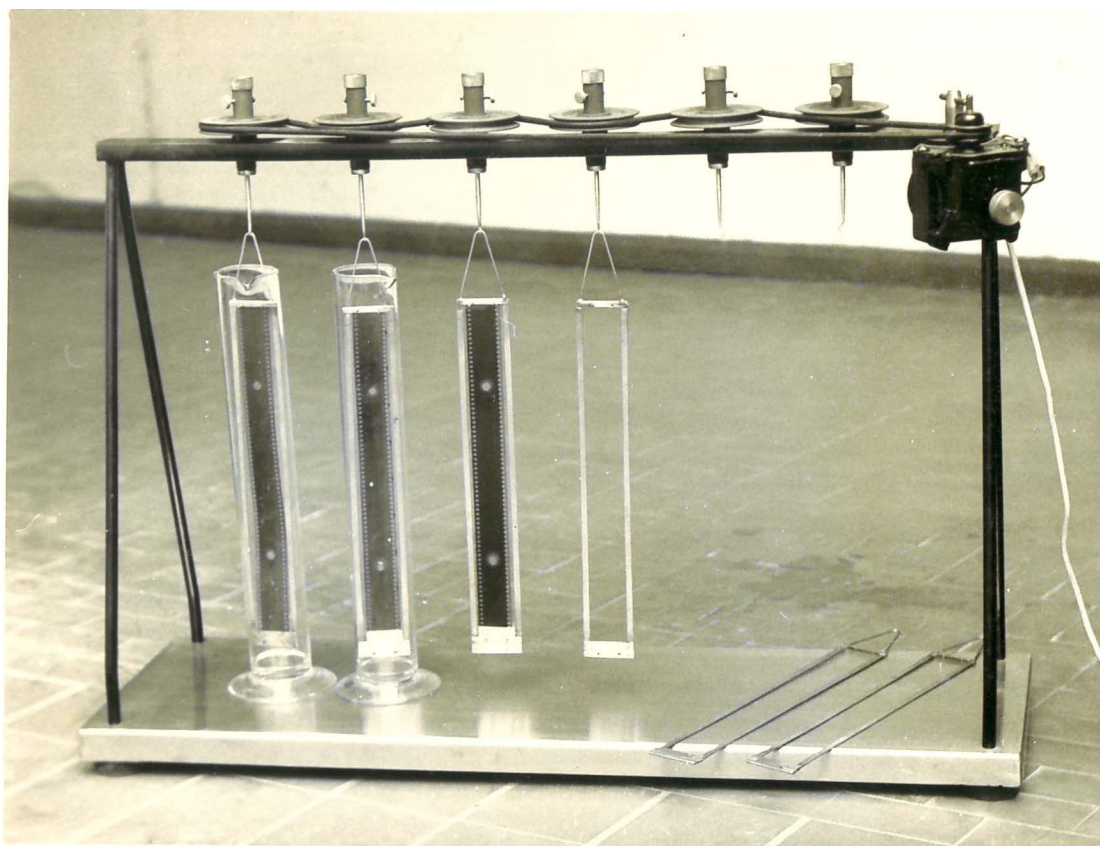
Filmes de raios-X modernos para estudos de difração são compostos de uma base transparente, azulada, de acetato de celulose, recoberta de ambos os lados com uma camada de emulsão sensível de prata, de cerca de 0,001 polegada. O revestimento duplo permite velocidade máxima e contraste no filme, bem como revelação, fixação e secagem no menor tempo possível. Filmes para raios-X Agfa No-Screen e Eastman No-Screen, devido ao alto contraste e relativamente alta velocidade são muito satisfatórios para trabalhos de difração. O filme para raios-X, Kodak-Industrial, tipo K, é mais rápido que o último citado, mas tem um contraste inferior.

Iluminação de segurança para manuseio e processamento do filme é obtida da maneira mais simples, usando-se os filtros de luz-de-segurança apropriados e lâmpadas de wattagem correta. Wratten Safelights, Série 6B, são os padrões para uso com filme de raios-X. Nesta luz, filmes ainda virgens podem ser manuseados a uma distância de um metro por um minuto; a mais ou menos 50 cm por meio minuto. Após a exposição, o filme é mais sensível à luz da luz-de-segurança que antes. As emulsões são, todavia, menos sensíveis à luz quando úmidas e os filmes podem ser expostos à luz por períodos longos após ter começado a revelação.

Os filmes devem ser revelados em reveladores recomendados pelos fabricantes para o tempo e temperatura indicados. O filme deve ser conservado em movimento. Logo um dispositivo especial ideamos para tal fim, permitindo movimento lento e contínuo do filme

estirado, durante todo o processamento técnico, com um consumo mínimo de material.

O dispositivo, em linhas gerais, é o seguinte: uma bandeja metálica de 90 x 30 cm, com quatro hastes em V que suportam um jôgo de seis polias horizontais em linha e conectadas por uma correia sem fim, que são acionadas por um motor de toca-discos, tipo comum. Cada eixo de polia sustenta um gancho metálico. A cada gancho podem ser presos quadros de metal que estiram o filme, em provetas graduadas de 1,000 ml cada uma, conforme figura 3. O movimento giratório é uniforme e lento.



3.2. Método

Padrões de intensidades de linhas para análises de difração dos raios-X podem ser estabelecidos fazendo-se uma série de difratogramas de misturas sintéticas contendo porcentagens graduais dos minerais a serem estimados. A porcentagem de um mineral em uma -

amostra de composição desconhecida pode, então, ser estimada por comparação visual ou fotométrica da intensidade de linhas características em seu difratograma com a intensidade das linhas correspondentes no difratograma-padrão.

Este processo foi primeiro usado por NAVAIS em cooperação com DAVEY para a análise de produtos resultantes da queima de materiais cerâmicos. HELLMAN, ALDRICH e JACKSON prepararam uma série de difratogramas-padrões de misturas sintéticas de montmorilonita e hidro-micas e estimaram com uma precisão de mais ou menos 5% para concentrações de montmorilonita abaixo de 40% e mais ou menos 10% para concentrações acima de 40%. Hidro-mica em uma concentração de menos de 40% deixou de produzir uma linha (001) visível no difratograma, porém, a linha da montmorilonita decresceu com a diluição com hidro-mica. As misturas sintéticas-padrões, para intensidade de linhas são satisfatórias para a análise de uma simples mistura binária, já que poucas misturas sintéticas são necessárias e o uso de equipamento fotométrico caro é evitado. Todavia, o número de misturas sintéticas-padrões requeridas para comparação direta aumenta exponencialmente com o número de minerais presentes na mistura a ser analisada. Assim, para misturas complexas tais como são encontradas em muitas argilas do solo, um grande número de padrões é requerido. Um importante princípio tem sido empregado para simplificar o processo, baseado na sequência do intemperismo dos minerais da fração-argila (15).

A aplicação da sequência do intemperismo aos colóides dos solos e sedimentos pode ser resumida segundo as seguintes generalizações fundamentais:

1. De três a cinco minerais da sequência do intemperismo estão comumente presentes no colóide de qualquer horizonte do solo. Há uma tendência para a composição do colóide ser na forma de uma curva de distribuição, sendo dominada (40-60%) por um ou dois minerais, com

outros minerais adjacentes da sequência decrescendo em quantidades com a distância na sequência.

2. A porcentagem dos minerais dos estágios iniciais da sequência do intemperismo presentes em uma fração de argila do solo decresce e a porcentagem dos membros sucessivos cresce, com o incremento da intensidade do intemperismo.

3. Um a três estágios intermediários podem ocasionalmente estar ausentes da sequência normal, particularmente aqueles sucedendo ao quartzo, dando por exemplo, um colóide quartzo-montmorilonita-caolinita, ou um colóide de quartzo-caolinita-gibbsita.

4. Um ou mais estágios podem ocorrer ocasionalmente fora de sequência como deposições secundárias, particularmente gipso e calcita.

Os minerais representando estágios sucessivos na sequência do intemperismo estão tabelados no quadro 1.

3.2.1. Série de padrões para argilas

Uma série de padrões para argilas finas (partículas menores que 0,2 microns em diâmetro) e uma série para argilas grosseiras (partículas de 2 a 0,2 microns em diâmetro) são apresentadas nos quadros 2 e 3, empregando as considerações precedentes.

Quadro 1

Sequência do intemperismo dos minerais da fração argila em solos e depósitos sedimentares (segundo M.L.JACKSON, S.A.TYLER, A.L.WILLIS, G.A.BOURBEAU, R.P.PENNINGTON).

Estágio de intemperismo e símbolo	Minerais da fração-argila que ocorrem nos vários estágios da sequência do intemperismo
1 Gp	Gipso (também halita, etc.).
2 Ct	Calcita (também dolomita, aragonita, etc).
3 Hr	Olivina-hornblenda (também diopsí - dio, etc).
4 Bt	Biotita (também glauconita, clorita, antigorita, nontronita, etc).
5 Ab	Albita (também anortita, microclina, stilbita, etc).
6 Qr	Quartzo (também cristobalita, etc).
7 Il	Ilita (também muscovita, sericita , etc).
8 X	Hidro-micas intermediárias.
9 Mt	Montmorilonita (também beidelita, - etc).
10 Kl	Caclinita (também haloisita, etc).
11 Gb	Gibbsita (também boemita, etc).
12 Hm	Hematita (também goetita, limonita, etc).
13 An	Anatásio (também rutilo, ilmenita , coríndon, etc).

Quadro 2

Composição percentual de misturas de minerais-padrões para análise de difração dos raios-X da fração-argila fina ($< 0,2\mu$) de solos e outros depósitos (segundo A.L.WILLIS, R.P.PENNINGTON e M.L.JACKSON).

Difratograma padrão Nº	Porcentagem de cada mineral na mistura sintética-padrão.							
	Ab	Qr	Il	X	Mt	Kl	Gb	Hm
1	40	45	10	5				
2	30	40	20	10				
3	20	35	30	15				
4	15	30	40	15				
5	10	20	50	20				
6	5	15	60	20				
7		10	70	20				
8		5	80	15				
9		2	90	3	5			
10			100	0	0			
11			50	30	20			
12			40	30	20			
13			30	50	20			
14			20	60	20			
15			10	70	20			
16			5	80	15			
17				90	10			
18				100	0			
19				65	30	5		
20				50	40	10		
21				40	50	10		
22				30	60	10		
23				20	70	10		
24				10	80	10		
25					90	10		
26					100	0		

Quadro 3

Composição percentual de misturas minerais-padrões para análise de difração dos raios-X da fração-argila grosseira (2 a 0,2 μ) de solos e outros depósitos.

Difratograma padrão Nº	Porcentagem de cada mineral na mistura sintética-padrão									
	Hr	Ch	Ab	Qr	Il	X	Mt	Kl	Gb	Hm
101	20	20	30	30						
102	10	20	30	40						
103	5	10	40	45						
104		5	45	50						
105			40	60						
106			35	55	10					
107			30	50	20					
108			20	40	30	5	5			
109			10	30	40	10	10			
110			5	20	50	10	10	5		
111				15	60	10	10	5		
112				10	70	5	10	5		
113				5	80	5	5	5		
114					90	0	5	5		
115					100	0	0	0		
116					70	5	10	15		
117					60	5	10	25		
118					50	5	15	30		
119					40	10	20	30		
120					30	10	25	35		
121					20	10	30	40		
122					10	10	30	50		
123						10	30	60		
124							20	70	0	10
125							10	80	0	10
126								90	0	10
127								100	0	0
128								70	10	20
129								60	20	20
130								50	20	30
131								40	30	30
132								30	30	40
133								20	30	50
134								10	40	50
135									50	50
136									60	40
137									40	60
138									30	70
139									20	80
140									10	90
141									0	100

Total = 40

3.2.2. Preparação e montagem das amostras

3.2.2.1. Obtenção do pó

Os minerais-padrões são reduzidos a pó ou por trituração em um pequeno mortário de ágata ou mullita (minerais não micáceos) ou por lixagem (minerais micáceos). A fração de pó assim obtida é peneirada (malha 325), triturando-se novamente a fração retida na peneira e armazenando-se a fração mais fina (< 44 microns). Sucessivas triturações e peneiramentos são feitos para que se obtenha uma quantidade de pó suficiente.

A abertura da malha 325 é de cerca de 40 microns e essa dimensão é muito grande para medidas quantitativas por difração dos raios-X. Talvez um diâmetro de 5 microns é o maior que pode ser tolerado para a maioria dos pós para medidas quantitativas por difração dos raios-X; entretanto, se houver um teor apreciável de ferro ou de outros átomos fortemente absorventes, esse diâmetro é ainda muito grande.

O material armazenado é novamente submetido à trituração em parcelas diminutas, tentando-se, assim conseguir uma redução da granulação para dimensões mais convenientes ($< 2\mu$). A separação da fração-menor que 2 microns é feita por decantação. Esta fração-argila, em suspensão, é separada em duas frações, fazendo-a passar por uma Super-centrífuga Sharples (com um revestimento de acetato de celulose de 0,005 polegadas de espessura) a 470 ml por minuto e 30.000 rpm para o limite - 0,2 μ . São feitas três a quatro separações repetidas, por amostra. Retirando-se o revestimento de acetato de celulose, a amostra nêle retida (fração 2-0, 2 μ) é deixada secar à temperatura ambiente. A fração $< 0,2 \mu$, que passou pelo efluente é floculada, decantada e deixada secar ao ar.

Obtendo-se assim, material suficiente, dentro das granulações desejadas, estamos em condições de preparar as misturas sintéticas-padrões, segundo

os quadros 2 e 3.

3.2.2.2. Preparação da amostra

Um grama por litro de água, de cada mineral-padrão é posto em suspensão por agitação violenta e transferido para micro-buretas, procedendo-se às dosagens volumétricas de maneira a se obter 50 mg de cada uma das diferentes misturas sintéticas requeridas.

A amostra de 50 mg de cada uma das misturas é preconditionada segundo o método de JEFFRIES e JACKSON (16).

Transfere-se a amostra de 50 mg para um tubo de centrífuga de 100 ml contendo 25 ml de uma solução de acetato de sódio 0,3N, o pH da qual tinha sido ajustado para 3,5 com HCl. Esta suspensão é misturada, aquecida até a fervura por 5 minutos, floculada com 2 ml de uma solução de CaCl_2 10N, clarificada por centrifugação e a solução sobrenadante decantada. A amostra de argila é então lavada cinco vezes com uma solução de cálcio (1ª, 4ª e 5ª com solução de CaCl_2 0,5 N; a 2ª e 3ª com solução de acetato de cálcio N) para remover o hidrogênio trocável. É a seguir lavada com metanol até ficar livre de cloretos; isto requer quatro ou cinco lavagens, aumentando-se a concentração do metanol de 60% na primeira lavagem para metanol absoluto nas duas últimas. A amostra é lavada três vezes com uma solução de benzeno-etanol (10:1 por volume de solução de benzeno e etanol anidro).

A amostra de 50 mg no fundo do tubo de centrífuga, do qual a solução benzeno-etanol foi decantada, são adicionados cerca de 50 ml de uma solução ternária consistindo, por volume, de 0,4% de glicerol, 9% de etanol e o restante benzeno (1,80 ml de glicerol anidro, seco sobre P_2O_5 é dissolvido em 40 ml de etanol absoluto e adicionando-se 400 ml de benzeno). O tubo é tampado e sacudido, a tampa e paredes são lavadas com mais da mistura ternária e a suspensão é deixada em re-

pouso 30 minutos.

A seguir a argila é retirada de suspensão centrifugando-se e o líquido sobrenadante é decantado vagarosa, porém completamente. Então, exatamente 35 ml de uma solução 200:1 (por volume) de benzeno-etanol é adicionada, o tubo é tampado e a argila é posta em suspensão. A argila é lavada da tampa e das paredes do tubo com benzeno, precipitado por centrifugação, dando-se, então, uma lavagem adicional com benzeno. Cerca de 20 ml de benzeno são então, adicionados e o tubo agitado, batendo-se com os dedos para suspender a argila. As paredes do tubo são lavadas com uma pequena quantidade de benzeno e a argila é deixada assentar-se. O excesso de benzeno é decantado e a suspensão é transferida para um vidro de relógio de 13 cm de diâmetro. O vidro de relógio é girado para distribuir a amostra em uma camada delgada uniforme ao redor das bordas do vidro. O excesso de líquido no centro é removido por embebição, usando-se o vértice de uma folha de papel de filtro como mata-borrão. O vidro de relógio é colocado em um dessecador a vácuo contendo ácido sulfúrico concentrado, aplicando-se o vácuo com uma trompa d'água. A válvula de entrada de ar é então aberta ligeiramente permitindo lenta ventilação com ar que foi secado passando pelo ácido sulfúrico concentrado. A evaporação do benzeno se completa em 15 a 20 minutos. A seguir, a argila é removida com uma espátula e colocada em um pequeno frasco e arrolhado. A amostra está agora pronta para montagem para a técnica do pó, de difração dos raios-X.

3.2.2.3. Montagem da amostra

Uma haste de latão de 3/32 de polegada de diâmetro foi cortada em segmentos de 5 mm aproximadamente, torneados de maneira a apresentarem em uma das extremidades uma cavidade e servindo como suporte das amostras.

Um fio de lã de vidro foi introduzi-

do na cavidade e fixado com cêra, tomando a posição do eixo do suporte. A parte exposta deste fio foi reduzida para mais ou menos um milímetro de comprimento. A amostra é misturada com uma gota de cola comum. Introduzindo-se a ponta livre do fio de vidro nesta mistura e retirando-se, consegue-se uma pequena esfera aderente à extremidade do fio. A montagem deve ser conservada por algum tempo em posição invertida até a secagem da amostra, pois caso contrário apresentará deformações.

3.2.3. Uso da câmara de pó

3.2.3.1. Centragem da amostra

A câmara de pó usada foi do tipo - DEBYE-SCHERRER, diâmetro 114,6 mm, fabricada pela NORTH AMERICA PHILIPS Co., baseada em desenho de BUERGER e empregada a disposição de filme STRAUMANIS-IEVINS.

Com uma pinça, o pino de latão, no qual o espécimen foi montado, é introduzido em um pequeno bloco localizado no centro da câmara. O dispositivo onde o feixe direto é retido é removido e um visor especial inserido em seu lugar. Quando a luz passa pelo colimador a montagem aparece no centro do visor. Por rotação da polia externa conectada ao bloco da amostra, esta parece mover-se para cima e para baixo. A centragem da amostra é conseguida, girando-se a polia até que a montagem alcance sua posição mais alta, empurrando-se então o bloco para baixo por intermédio do parafuso de ajustagem, até que a amostra fique centrada no visor. Esta rotina é repetida até que o espécimen pareça estacionário durante uma rotação completa da polia. Tão logo o espécimen esteja centrado, o parafuso de centragem deve ser alçado de modo que ele não interferirá com rotações subsequentes do bloco do espécimen. O visor é então, removido e o dispositivo onde o feixe direto é retido e a tampa da câmara são recolocados.

3.2.3.2. Colocação do filme

Antes de colocar o filme na câmara, a tampa, colimador e o dispositivo de retenção do feixe direto são removidos.

A tira de filme é colocada contra a parede interna da câmara. É importante que, durante a exposição, o filme esteja apoiado firmemente contra a parede interna da câmara. Isto é assegurado, empurrando-se a corrediça no tampo da câmara tão distante quanto possível contra o filme. O colimador, prendedor do feixe direto e a tampa são então recolocados. Finalmente, a câmara é colocada sobre seus trilhos na unidade de raios X. A polia externa, à qual a montagem do pó está afixada é, então, conectada, comumente por uma correia de borracha, ao pequeno motor.

Quando o filme está suficientemente exposto, é removido da câmara procedendo-se de um modo contrário do acima descrito. O tempo de exposição-padrão foi fixado em 24 hs.

3.2.4. Processamento do filme

O filme de raio-X deve ser sempre manuseado com cuidado.

O filme é processado em revelador recentemente preparado durante um tempo padronizado. Já que, contraste máximo de uma linha pode ser obtido revelando-se por um tempo 50% mais longo que o geralmente recomendado para revelações padrões de filmes de raio-X, o tempo padrão foi fixado em 8 min. \pm 10 seg. para uma temperatura de $20,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. O filme é revelado em um cilindro de um litro, do qual o filme é suspenso por um agitador de movimento lento. O banho revelador é preparado segundo a fórmula abaixo.

Revelador G.209A

Água (40°C) 800 cc

Metol 4 gr
Sulfito de sódio (crist.) 130 gr
ou anidro 65 gr
Hidroquinona 10 gr
Carbonato de sódio (crist.) 110 gr
ou anidro , 45 gr
Brometo de Potássio , 5 gr
Água para fazer um litro

A temperatura do revelador é determinada imediatamente antes do filme ser introduzido nêle. Quando a temperatura do banho for superior, o tempo de revelação é diminuído de acôrdo com uma tabela, tal como a seguinte:

Temperatura		Tempo de revelação em minutos	
F ^o	C ^o	Normal	Máximo
60	15,6	8 $\frac{3}{4}$	14
65	18,3	6	9 $\frac{1}{2}$
68	20,0	5	8
70	21,1	4 $\frac{1}{2}$	7 $\frac{1}{4}$
75	23,9	3 $\frac{1}{2}$	5 $\frac{1}{2}$

Quando o filme é removido do banho revelador e, se êle é colocado diretamente no banho fixador, o álcali do revelador retido pela emulsão neutraliza rapidamente o ácido do fixador. Isto é evitado lavando-se o filme durante 30 segundos em água corrente.

A fixação é feita com o filme sempre em movimento lento como para o caso da revelação. Para fixador usou-se o seguinte banho:

Fixador endurecedor G.306

Água 800 cc
Tiosulfito de sódio (hipo)(crist.) 300 gr
ou anidro 200 gr
Sulfito de sódio (crist.) 25 gr
ou anidro 12 gr
Metabisulfito de potássio 12 gr

Ácido acético (28%) 70 cc
ou ácido acético glacial .. 20 cc
Alumen de potássio 15 gr
Água para fazer 1.000 cc

Após fixar, o filme é lavado em água corrente.

O filme é, então, deixado a secar.

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

Os difratogramas da figura 4 servem para ilustrar o progresso gradual das intensidades dos vários minerais que são obtidos em uma série deste tipo. Difratogramas similares são obtidos para os outros minerais na série, e os difratogramas das argilas do solo são, então, comparados com a série-padrão para efetuar a avaliação quantitativa de sua composição mineralógica.

Para se avaliar a precisão e a acuracidade de um método analítico, um dos melhores meios é a análise de misturas conhecidas.

Os minerais usados para testar o método em misturas sintéticas foram:

Quartzo. Tamanho de partícula $< 2 \mu$.

Procedência: Cristalina, Goiás.

Caolinita. Tamanho de partícula $< 2 \mu$. Segundo análises de raios-X, contém 2,5% de quartzo e traço de ilita.

Procedência: Rio de Janeiro.

Ilita. Procedência: Fithian, Illinois. Tamanho de partícula $< 0,2 \mu$. Não contém quartzo, conforme análise de raios-X.

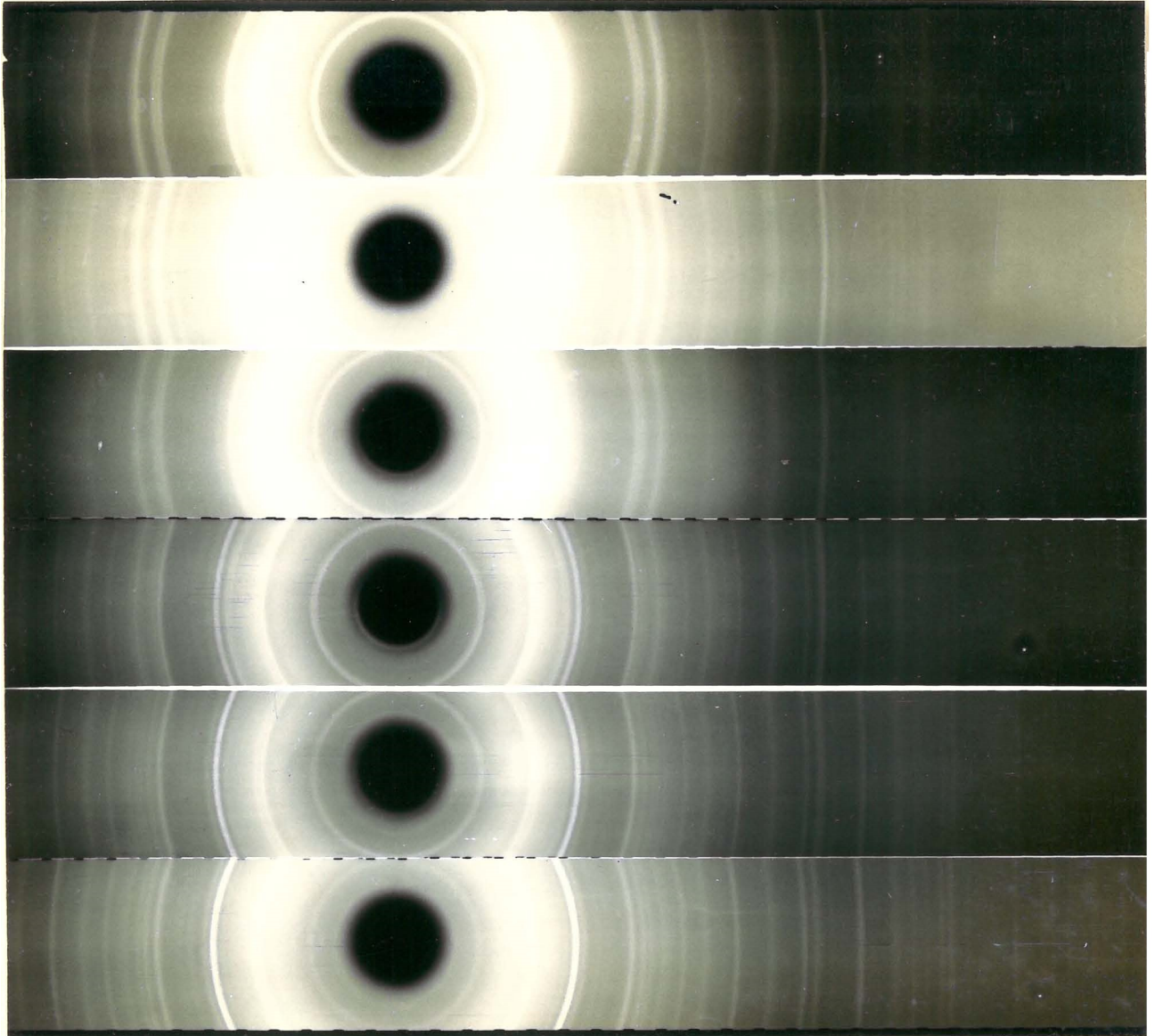
Montmorilonita. Procedência: Alberta, Canadá. Tamanho de partícula 0,2 - 0,6 μ . Não contém quartzo, segundo análise de raios-X.

Gibbsita. Procedência: Ouro Preto, Minas Gerais. Gibbsita pura, conforme análise de raios-X.

Hematita. Procedência: Ouro Preto, Minas Gerais.

Em comparações feitas com os padrões foram obtidos os seguintes resultados:

Amostra N ^o	Porcentagem de cada mineral na amostra	Porcentagem encontrada por comparação com os padrões
1	25%K1, 30%Gb, 45%Hm	20%K1, 30%Gb, 50%Hm
2	35%K1, 30%Gb, 35%Hm	30%K1, 30%Gb, 40%Hm
3	45%K1, 25%Gb, 30%Hm	40%K1, 30%Gb, 30%Hm



Amostra Nº	Porcentagem de cada mineral na amostra	Porcentagem encontrada por comparação com os padrões
4	75%Kl, 10%Gb, 15%Hm	80%Kl, 10%Hm
5	80%Kl, 10%Gb, 10%Hm	80%Kl, 10%Hm
6	85%Kl, 10%Hm, 5%Mt	80%Kl, 10%Hm
7	65%Kl, 30%Mt, 5%Il	60%Kl, 30%Mt
8	60%Il, 10%Mt, 10%Kl, 20%Qr	60%Il, 10%Mt, 5%Kl, 15%Qr
9	95%Kl, 5%Hm	90%Kl, 5%Hm
10	95%Il, 5%Qr	100%Il

Como já foi mencionado no capítulo anterior, as razões entre as concentrações deveriam ser aproximadamente proporcionais às razões entre as intensidades das linhas correspondentes aos minerais na amostra sintética e no padrão. Os resultados abaixo estão em concordância com esta dedução, mas para se conseguir resultados satisfatórios, é necessário corrigir para certos erros.

Amostra Nº	Composição por cento			Intensid. das linhas do Qr		
	Qr	Kl	Ms	$d = 3,343$	$d = 1,817$	$d = 1,541$
11	80	20			28,2	26,0
12	40	10	50		16,6	14,6
13-A	20	10	70	48,15	8,78	8,52
13-B	20	10	70	48,8	8,54	7,67
14-A	10	10	80		5,88	5,23
14-B	10	10	80		5,71	5,27
15	5	10	85		3,41	3,18

4.1. Superposição de linhas

Se uma ou ambas as linhas aplicadas estão superpostas sobre outras linhas, o resultado pode ser errôneo. Se a coincidência é perfeitamente exata, a detecção é possível somente por comparação com outros difratogramas. A contaminação da linha intensa do quartzo $d = 3,34 \text{ \AA}$ com uma linha coincidente da muscovita pode ser detetada ou por comparação das intensidades de di

fração do quartzo com aquelas de uma amostra padrão, ou pela inspeção de outras linhas de muscovita. O primeiro procedimento tem a vantagem de ser independente do constituinte contaminador. Por outro lado, uma vez que a contaminação tenha sido constatada, a determinação deve ser baseada em uma das outras linhas do quartzo, as quais são todas elas pelo menos quatro vezes mais fracas e, portanto, não convenientes para medir pequena quantidade de quartzo. O outro método requer, obviamente, conhecimento da identidade do constituinte contaminador; tem a vantagem de que a mesma linha pode ainda ser usada para a determinação quando uma correção para muscovita é feita. Uma correção semelhante pode, presumivelmente, ser útil em outros casos também.

Se o difratograma do constituinte em exame contém mais de uma linha muito intensa, seria vantajoso usar todas essas linhas de modo que umas servem de controle para outras, já que a desvantagem acima mencionada do primeiro método para quartzo não é então mais válida.

Contaminação da linha-padrão é certamente muito mais fácil de detetar.

Se a linha a ser medida está visivelmente contaminada (alargamento, assimetria, par difícilmente decomposto) ela não deveria ser usada, a menos que estejamos seguros da correção a ser aplicada - o que não ocorre frequentemente. Esta contaminação "visível" ocorrerá mais frequentemente que as "invisíveis" tratada antes. Em difratogramas com linhas densamente distribuídas pode ser a causa de sérios embaraços na seleção de linhas convenientes para medição. Tais difratogramas densos não são tão raros como se poderia supor pelo exame das coleções de linhas-d de HANAWALT. Quando os difratogramas são obtidos por uma técnica de alto poder de resolução, frequentemente se encontra 2-4 vezes o número de linhas citadas por HANAWALT para o mesmo intervalo. Esta discrepância é causada pelo baixo poder de resolução da câma

ra usada por HANAWALT (e, em consequência disto, pela maioria dos autores que publicam difratogramas do pó) que tem o efeito de fundir linhas muito próximas e suprimir as linhas fracas.

Está mais uma vez claro, que o alto poder de resolução é necessário se desejarmos analisar misturas complexas.

4.2. Orientação preferencial no espécimen

É fato bem estabelecido que as intensidades de difração do pó podem ser largamente influenciadas pela orientação preferencial no espécimen. Especialmente se cristalites em forma de agulhas ou placas estão presentes, este efeito pode ser surpreendentemente intenso. Ainda que, em certos casos, tal orientação extrema possa ser útil, ela é obviamente grande embaraço em determinações quantitativas, tanto mais que ela não é sempre tão facilmente detectada.

Montagens cilíndricas poderiam ser obtidas: (a) capeando-se a parte externa de uma delgada fibra com o pó do espécimen; (b) colocando-se o pó dentro de suportes capilares; (c) moldando o pó em uma forma cilíndrica, misturando-se pequena quantidade de adesivo a ele. Tanto no primeiro caso como neste, certa orientação é obtida. Também, calcando-se o pó em um capilar, com um arame tendo a extremidade achatada, as partículas tendem a se orientar em forma de placas, normalmente ao eixo. Os dois primeiros casos não são recomendados para uso geral.

No método em uso em nossos laboratórios, para obtenção de difratogramas não orientados e descrito no capítulo anterior, os diagramas de raios-X resultantes não apresentam evidente orientação preferencial.

4.3. Erros instrumentais e similares

Erros instrumentais podem ocorrer em

tôdas as fases da análise. Para conseguir a mais alta precisão de que o método é capaz, cuidadosa atenção deve ser voltada para detalhes do trabalho experimental.

Erros em pesagem podem ser significantes se a quantidade do material pesado não é suficientemente grande. Desde que, todavia, as quantidades de amostra disponíveis são frequentemente restritas, não é sempre possível usar quantidades suficientes para tornar os erros devido à pesagem inteiramente negligíveis. Com a balança disponível uma precisão de mais ou menos 0,2 mg pode ser alcançada.

Alguma consideração tem sido dada aos erros que podem ser causados por variações nos materiais fotográficos. Filmes de raios-X são em geral de granulação algo grosseira e certa concordância é necessária entre grana e velocidade da emulsão. Variações locais na emulsão podem ocasionalmente ocorrer. O mesmo tipo de efeito pode ser produzido por revelação desigual; um método de agitação do filme durante a revelação previne essa possibilidade. Somente filmes novos podem ser usados. O filme deve ser conservado em lugar frio e sêco. O tempo de revelação deve ser 50% mais longo que o geralmente dado para revelações comuns de filmes de raios-X. A temperatura do banho revelador e o tempo de revelação precisam ser conservados constantes.

4.4. Escolha adequada da substância-padrão ou de comparação

A intensidade de difração é uma função da concentração, mas é uma função também do tamanho da partícula e grau de perfeição da forma cristalina do mineral individual. A precisão das interpretações quantitativas das intensidades de difração é reduzida na medida que o tamanho da partícula e o grau de perfeição do cristal do mineral tratado são diferentes do padrão.

É evidente que, na confecção dos padrões, devem ser usadas substâncias puras que produzam

reflexões dos raios-X com a mesma intensidade que o material a ser medido. A priori, pode parecer que tôdas as substâncias de uma dada estrutura cristalina irão difratar igualmente. Entretanto, isso é apenas parcialmente certo. Não sòmente existem variações de composição química entre os minerais do mesmo tipo, mas existem também variações no grau de perfeição cristalina. É evidente, por exemplo, que na medida do teor percentual de uma caulinita mal cristalizada, deve-se procurar usar um material também mal cristalizado para calibração.

São raros os minerais que não dão problemas sérios em determinações quantitativas. Mesmo quartzo e cristobalita podem dar origem a problemas difíceis na escolha de uma substância-padrão adequada. Em geral, a melhor substância para a calibração é a substância que se quer medir. Por exemplo, quando se deseja medir a porcentagem de ilita em uma argila natural, seria melhor tentar isolar o componente ilita e usá-lo como padrão. Usar uma ilita diferente ou mica muscovita, certamente iria levar a erros, provavelmente sérios.

A escolha da substância-padrão mais adequada é o problema mais difícil que aparece no trabalho quantitativo.

Para a obtenção de resultados quantitativos mais seguros, informações adicionais, tais como capacidade de troca de cátions, análise química e análise termo-diferencial, são frequentemente consideradas. Mas, mesmo usando-se todos êstes métodos, não se chega necessariamente a resultados quantitativos corretos, porque a composição percentual deve ser determinada em termos de um conjunto de minerais-padrões com propriedades minerais relativamente ideais. Estes minerais-padrões são raramente, não importa quando, idênticos aos minerais-argila na amostra. Em ocasiões relativamente raras, quando a precisão das análises foi determinada, os dados são frequentemente apresentados como representando exatidão quando, na realidade, a exatidão é quase sempre desconhecida em

análises quantitativas de minerais-argila.

Se os minerais individuais pudessem ser separados, cada um poderia então ser grupado por difração dos raios-X, e então, determinados quantitativamente por pesagem. Isto previniria os erros causados pelo tamanho da partícula e imperfeição do cristal.

Floculação diferencial foi usada com certo grau de êxito na separação dos constituintes coloidais orgânicos do solo. Todavia, não foi possível remover a argila completamente por este método.

Eletroforese: foi usada com muito êxito na separação de proteínas, apresentando apenas uma ligeira esperança inicial, não tendo sido extensivamente testada.

Separação de minerais das frações-silte e areia tem sido levada a efeito com êxito por meio do método dos líquidos pesados. Esforços foram concentrados em um método que apresentava esperanças iniciais, - a separação por densidade dos minerais-argila em solução de Formiato de Tálcio. O método se baseia nas variações de densidade adquirida pelos minerais-argila em soluções concentradas de Formiato de Tálcio (18). Ilita e vermiculita afundam em soluções de densidade 3,0 ou inferior e flutuam em soluções de densidade 3,10 ou superior, enquanto que a caolinita flutua e a montmorilonita afunda para todo o intervalo de variação de densidade testado. A separação mais fácil neste grupo parece ser entre caolinita e montmorilonita. Agitação de qualquer tipo prejudica a perfeição da separação e uma agitação relativamente prolongada ou violenta frequentemente impede qualquer separação. Sucede o mesmo quando caolinita e montmorilonita são misturadas úmidas antes da tentativa de separação. Nenhum caminho foi encontrado pelo qual este enlaçamento pudesse ser eliminado, donde o método, tal como se apresenta no momento, parece não ter valor prático para a separação de minerais-argila.

As misturas-padrões são feitas de

minerais puros de máxima perfeição cristalina, dando assim um padrão mais ou menos absoluto, já que na prática não há um meio de se determinar diretamente o grau de perfeição do cristal ou distorção da rede nos minerais de um colóide do solo, pela impossibilidade de isolá-los na forma pura.

4.5. Métodos de medição da intensidade

Em um levantamento das análises quantitativas, uma comparação dos dois métodos modernos de medição das intensidades dos raios-X, dificilmente pode ser omitida. Desafortunadamente, o autor sente-se êle próprio inclinado por uma experiência exclusiva com um dêles, isto é, o método fotográfico, e uma ausência praticamente completa de experiência com o outro (uso do contador Geiger) no campo das determinações quantitativas. Esta circunstância é, todavia, largamente compensada pela popularidade ainda em crescimento da técnica do contador, da qual ela já se torna inteiramente merecedora pela sua objetividade e simplicidade. A literatura dos últimos anos contém muitas descrições de determinações quantitativas - com contadores Geiger, especialmente nos Estados Unidos, algumas das quais foram citadas no capítulo 2. Menção especial deve ser feita das análises de poeiras cristalinas por KLUG, ALEXANDER e KUMMER, em 1948, nas quais os resultados de estudos muito cuidadosos de determinações com contadores Geiger foram aplicados com êxito.

Julgando-se pela omissão da existência de métodos fotográficos nesses trabalhos, poderia parecer que, em análises quantitativas, êles são considerados como sem uso e desnecessariamente enfadonhos, pelo menos por uma parte dos autôres. Em vista desta situação, sentimo-nos justificados a dar o seguinte das vantagens de medições fotográficas:

a) Uma fotografia retrata a intensidade em um campo bi-dimensional. A dimensão extra - comparada com

os registros do contador Geiger - é útil na detecção de linhas fracas ou mal resolvidas, efeitos de orientação preferencial e pontuação de linhas.

b) Quando se requer espécimens sem orientação preferencial, a condição é mais fácil aproximadamente satisfeita para montagens, em rotação, em uma câmara de pó, do que com as camadas planas usuais com os difratômetros.

c) Quando se fazem medições com um contador Geiger, resultados satisfatórios serão frequentemente obtidos examinando-se apenas aquelas porções do difratograma que são de interesse. Isto é evidentemente um procedimento muito econômico, especialmente em investigações de rotina. Todavia, o argumento pode ser revertido: uma fotografia dá o padrão todo, e portanto, inclui tôdas as informações a serem obtidas dêle. Presentemente, todo pesquisador sabe que uma informação que não é esperada, é frequentemente mais importante que aquelas que estamos visando. Por esta razão, não deveríamos ficar confinados ao uso exclusivo de um método que, como a técnica do contador Geiger, aumenta a tendência humana de olhar apenas para aquilo que esperamos achar.

Enumerando estas vantagens, não pretendemos pleitear um retorno ao método mais velho. Desejamos apenas chamar atenção aos seus méritos ao se manusear problemas mais complicados onde o método fotográfico pode (mesmo quando usado apenas como um controle qualitativo) ajudar a conseguir os resultados mais exatos e seguros possíveis.

5. RESUMO

Determinações quantitativas por difração do pó consistem essencialmente de medições de intensidades efetuadas sobre duas amostras: a desconhecida e a sintética, a qual contém uma quantidade conhecida do constituinte sob exame.

Começamos com uma breve derivação das expressões para a intensidade média integrada e intensidade máxima de uma linha de difração, em termos de parâmetros - geométrico e físico (espalhamento, absorção) da amostra. Segue uma discussão dos vários métodos de determinação, classificados segundo o tipo de intensidade de referência escolhido.

Entre os erros sistemáticos, o devido à absorção pelas partículas individuais é o único que se presta para um tratamento teórico. Discute-se a fórmula de RUSTERHOLZ.

Um método para determinação quantitativa das argilas do solo por análises de raios-X é descrito. O método foi testado em misturas de minerais contendo caolinita, illita, montmorilonita, gibbsita, hematita, quartzo. Princípios básicos assim como limitações e aplicações do método são discutidos.

Em uma discussão das medições da intensidade, foi apontado que o método fotográfico, ainda que frequentemente menos econômico que medições com contador Geiger, deve ser preferido em análises de misturas complexas requerendo o mais alto possível poder de resolução.

6. SUMMARY

Quantitative determinations by powder diffraction consist essentially of intensity measurements performed on two samples: the unknown one, and a synthetic one containing a known amount of the constituent under investigation.

The first chapter opens with a brief derivation of expressions for the average integrated and maximum intensity of a diffraction line, in terms of geometric and physical (scattering, absorption) parameters - of the sample. A discussion follows of various determination methods, classified according to kind of reference intensity chosen.

Among the systematic errors, the one due to absorption by the individual particles (particle - absorption) is the only one which lends itself to theoretical treatment. RUSTERHOLZ' formula is discussed.

A method for quantitative determination of soil clays by X-ray analysis is described. The method has been tested on mixtures of minerals containing kaolinite, illite, montmorillonite, gibbsite, quartz and hematite. Basic principles as well as limitations and applications of the method are discussed.

In a discussion of intensity measurements it is pointed out that the photographic method, though often less economical than Geiger counter measurements, is to be preferred in the analysis of complex mixtures requiring the highest possible resolving power.

7. BIBLIOGRAFIA

1. ALEXANDER, L. & KLUG, H.P. Basic aspects of X-ray absorption. *Analyt. Chem.* Vol. 20, 886-889, 1948.
2. _____ & KUMMER, E. Statistical factors affecting the intensity of X-rays diffracted by crystalline powders. *J.Appl.Phys.* Vol. 19, 742-753, 1948.
3. _____, KUMMER, E. & KLUG, H.P. Non-linearity characteristics of Geiger-counter X-ray spectrometer. *J.Appl.Phys.* Vol. 20, 735-740, 1949.
4. AZAROFF, L.V. & BUERGER, M.J. The powder method in X-ray crystallography. McGraw-Hill Book Co. Inc., 342 pp., 1958.
5. BRENTANO, J.C.M. Method for the quantitative evaluation of X-ray patterns from mixed powders. *J. Appl.Phys.* Vol. 20, 1215-1222, 1949.
6. BRINDLEY, G.W. Effect of grain or particle size on X-ray reflections from mixed powders. *Phil.Mag.* Vol. 36, 347-369, 1945.
7. BROWN, G. The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. Mineralogical Society, London, 544 pp., 1961.
8. CLARK, G.L. & REYNOLDS, D.H. Quantitative analysis of mine dusts by X-ray diffraction. *Industr. Engng.Chem. (Anal.)*, Vol. 8, 36-40, 1936.
9. _____, KAYE, W.I. & PARKS, T.D. X-ray identification and crystallography of aldehydes and ketones as the 2,4-dinitrophenylhydrazones. *Industr.Engng.Chem. (Anal.)*, Vol. 18, 310-313, 1946.
10. COMPTON, A.H. & ALLISON, S.K. X-rays in theory and experiment. D.Van Nostrand Comp. Inc. New Jersey, 828 pp., 1967.

11. GORDON, R.L., GRIFFIN, O.G. & NAGELSCHMIDT, G. The quantitative determination of quartz by X-ray diffraction. Research Report No. 52, Safety in Mines Research Establishment, Sheffield, England. 25 pp., 1952.
12. _____, HARRIS, G.W. Effect of particle-size on quantitative determination of quartz. Nature, London, Vol. 175, 1135, 1955.
13. _____ Geiger-Müller counter equipment for quantitative X-ray diffraction analysis of powders. Research Report No. 138, Safety in Mines Research Establishment, Sheffield, England, 67 pp., 1956.
14. GROSS, S.T. & MARTIN, D.E. Determination of crystalline materials by X-ray diffraction. Industr. Engng.Chem. (Anal.), Vol. 16, 95-98, 1944.
15. JACKSON, M.L., TYLER, S.A., WILLIS, A.L., BOUREBEAU, G.A. & PENNINGTON, R.P. Weathering sequence of clay-size minerals in soils and sediments: I. Fundamental generalizations. Jour.Phys. Coll. Chem. Vol. 52, 1237-1260, 1948.
16. JEFFRIES, C.D. & JACKSON, M.L. Mineralogical analysis of soils. Soil Science, Vol. 68, 57-73, - 1949.
17. JENSEN, E. Quantitative determination of quartz by X-ray analysis in clay materials. Roy. Vet. & Agric. Coll., Copenhagen, Yearbook, 65-80, 1951.
18. KITTRICK, J.A. The density separation of clay minerals in Thallous Formate solutions. Amer.Mineral. Vol. 46, 744-747, 1961.
19. KLUG, H.P., ALEXANDER, L. & KUMMER, E. Quantitative analysis with X-ray spectrometer. Analyt.Chem. Vol. 20, 607-609, 1948.
20. _____ X-ray diffraction procedures

for polycrystalline and amorphous materials.
John Wiley & Sons, Inc., New York, 716 pp. 1962.

21. LEROUX, J., LENNOX, D.H. & KAY, K. Direct quantitative X-ray analysis. *Analyt.Chem.* Vol. 25, 740-743, 1953.
22. REDMOND, J.C. Quantitative analysis with the X-ray spectrometer. *Anal.Chem.* Vol. 19, 773-777, 1947.
23. WILCHINSKY, Z.W. Quantitative analysis of mixed powders with the Geiger-counter X-ray spectrometer. *J.Appl.Phys.* Vol. 18, 929, 1947.
24. ————— Effect of crystal, grain, and particle size on X-ray power diffracted from powders. *Acta cryst.* Vol. 4, 1-9, 1951.
25. WILLIS, A.L., PENNINGTON, R.P. & JACKSON, M.L. Mineral standards for quantitative X-ray diffraction analysis of soil clays. *Proc.Soil Sci. Soc. - Amer.* Vol. 12, 400-406, 1947.
26. WOLFF, P.M. de. A theory of X-ray absorption in mixed powders. *Physica*, Vol. 13, 62-78, 1947.
27. ————— Theory and practice of quantitative determinations by the X-ray powder diffraction method. Technical University of Delft, Holland, 1951.