



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E

ENGENHARIA DE MATERIAIS

**APLICAÇÃO DO MÉTODO RIETVELD PARA ANÁLISE QUANTITATIVA E
REFINAMENTO ESTRUTURAL DE AGREGADOS GRAÚDOS DO NORDESTE
BRASILEIRO**

ANA NATÁLIA FRAGOSO DE ALMEIDA

ANA NATÁLIA FRAGOSO DE ALMEIDA

**APLICAÇÃO DO MÉTODO RIETVELD PARA ANÁLISE QUANTITATIVA E
REFINAMENTO ESTRUTURAL DE AGREGADOS GRAÚDOS DO NORDESTE
BRASILEIRO**

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, para apreciação da banca examinadora como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marçal Rosas F Lima Filho.

João Pessoa – PB

2021

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

A447a Almeida, Ana Natália Fragoso de.

Aplicação do método Rietveld para análise quantitativa e refinamento estrutural de agregados graúdos do Nordeste brasileiro / Ana Natália Fragoso de Almeida. - João Pessoa, 2021.

106 f. : il.

Orientação: Marçal Rosas F Lima Filho.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Rochas. 2. Quartzo. 3. Rietveld. 4. DRX. I. Lima Filho, Marçal Rosas F. II. Título.

UFPB/BC

CDU 552 (043)

ANA NATÁLIA FRAGOSO DE ALMEIDA

**APLICAÇÃO DO MÉTODO RIETVELD PARA ANÁLISE QUANTITATIVA E
REFINAMENTO ESTRUTURAL DE AGREGADOS GRAÚDOS DO NORDESTE
BRASILEIRO**

Data de defesa: 29 de Janeiro de 2021. Período: 2020.2

Resultado: _____.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marçal Rosas F Lima Filho
PPCEM/CT/UFPB

Prof. Dra. Renate Maria Ramos Wellen
PPCEM/CT/UFPB

Prof. Ph.D. Sandro Marden Torres
Externo ao Programa

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que contribuíram direta e indiretamente para a concretização deste estudo que sinaliza a conclusão de mais uma etapa de grande importância na minha vida.

Aos professores Ph.D. Sandro Marden Torres e Dr. Marçal Rosas F Lima Filho pelo incentivo, apoio, colaboração e paciência em repassar seus conhecimentos para este trabalho.

Aos colegas do PPCEM e do Laboratório de Caracterização Microestrutural da UFPB, em especial William, Ricardo e Tibério que participaram em algum momento da realização desse estudo.

Agradeço à Universidade Federal da Paraíba e a CAPES pela colaboração em todos estes anos e pelo incentivo ao meu aperfeiçoamento.

À minha família que sempre acreditou em mim e me deu todo o suporte necessário para realização dos meus estudos, principalmente pela paciência e compreensão das minhas ausências.

E a Deus, acima de tudo, minha eterna gratidão, por sempre me guiar e me conceder oportunidades de correr atrás dos meus sonhos.

RESUMO

O desempenho e durabilidade de concretos requer um entendimento profundo das características dos seus componentes: rochas britadas, areia, cimento Portland, água e aditivos químicos. Enquanto o conjunto de normativas técnicas cria cenários padrões que se aplicam a todo o país, a variabilidade composicional e estrutural das matérias primas pode levar a situações complexas, com o desenvolvimento de manifestações patológicas danosas aos componentes estruturais. Tais patologias podem afetar pavimentos, elementos de concreto e massa como barragens ou fundações de edificações, obras de infraestrutura ou de parques eólicos. Esse projeto tem por objetivo avaliar a variação mineralógica em diversas rochas (67 amostras) de fontes comerciais em estados da região nordeste do Brasil. A metodologia utilizada incluiu revisão da literatura, ensaios de difração de Raios-X (DRX) e fluorescência de Raios-X (FRX) para análise mineralógica qualitativa e quantitativa das amostras incluindo refinamento estrutural da fase mineralógica do quartzo pelo método Rietveld para melhor conhecimento do comportamento do quartzo em amostras naturais. Os resultados da composição química por FRX mostram o alto teor de sílica nas amostras e a influência do mesmo no equivalente alcalino. Os resultados apresentam a variação da composição mineralógica, indicando a predominância de rochas com minerais de quartzo, de feldspatos (albita, microclíneo, labradorita, oligoclásio e ortoclásio), micas (muscovita e biotita) e constituintes menores (hornblenda, caulinita, calcita e dolomita). Apesar da variação dos parâmetros de rede terem demonstrado grande estabilidade estrutural das fases, as variações dos volumes de células unitárias prevaleceram sobre a variação dos parâmetros unitários. Para averiguar a estabilidade da fase predominante, fez um estudo do modelo de corpo rígido do quartzo, permitindo variações no comprimento de ligação e ângulos entre o silício e oxigênio. Os resultados apontam para uma possível desordem na organização da estrutura cristalina do quartzo. Estas podem estar relacionadas a processos físicos de formação das rochas dessa região ou ainda processos sofridos ao longo do tempo como o intemperismo.

Palavras-chave: Quartzo; Rietveld; DRX; Refinamento estrutural; Composição Mineralógica.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ciclo das rochas. Fonte: (FRASCÁ, 2013).....	17
Figura 2. Relação de algumas características com as rochas ígneas mais comuns. Fonte: (SZABÓ, BABINSKI, TEIXEIRA, 2000).....	19
Figura 3. Características dos principais tipos de rochas. Fonte: (CARNEIRO, GONÇALVES, LOPES 2009).....	21
Figura 4. Diagramas ilustrativos da estimativa em volume dos minerais mais abundantes na crosta terrestre. Fonte: (VLACH, 2002).....	22
Figura 5. a) Unidade básica do tetraedro de silício e b) Estrutura cristalina do quartzo com o arranjo dos tetraedros de silício. Fonte: Autor próprio.....	24
Figura 6. Correlação da variação da distância Si – O e Si – Si e do ângulo de ligação intertetraédrico Si – O – Si. Fonte: (WENK <i>et al.</i> , 2008).....	25
Figura 7. Inserção do átomo de Silício (I) na rede da sílica amorfa e seu comportamento na estrutura cristalina a) e b) átomo I interligado a dois átomos de silício e dois átomos de oxigênio, c) e d) átomo I interligado entre um átomo de silício e um átomo de oxigênio, e e) átomo I localizado no meio do anel aromático interligado entre dois átomos de silício e dois átomos de oxigênio. Fonte: (YU <i>et al.</i> , 2005).....	26
Figura 8. Correlação entre o comprimento de ligação Si-O e a conectividade dos tetraedros de silício de acordo com a ligação Si-O-Si. Fonte: (RICHARDSON, 2014).....	26
Figura 9. Diagrama da variação da composição dos feldspatos. Fonte: Adaptado de (KLEIN e HURLBUT, 1985).....	27
Figura 10. Esquema da difração de Bragg. Fonte: (JENKINS, 1996).....	32
Figura 11. Comparação da curva de refinamento para mesma amostra. Fonte: Autor próprio.....	38
Figura 12. Mapeamento das amostras coletadas pelo nordeste brasileiro. Fonte: Autor próprio.....	40
Figura 13. Fotografia macroscópica das amostras coletadas. Fonte: Autor próprio.....	41
Figura 14. Influência do teor de sílica no equivalente alcalino.	47
Figura 15. Difratograma característico das fases de feldspato: anortita, albita, ortoclásio e microclíneo.....	48

Figura 16. Comparação dos picos de maior intensidade das fases de feldspato: anortita, albita, ortoclásio e microclíneo para a faixa de angulação 2θ 26 a 30.....	49
Figura 17. Software XPERT sugerindo as cartas cristalográficas compatíveis com a amostra AB21.....	50
Figura 18. Comparação entre os picos apresentados nas fases mineralógicas selecionadas e o pico da amostra com detalhe no pico característico do ortoclásio.	51
Figura 19. Identificação mineralógica da amostra AB21 a partir do software XPERT.....	51
Figura 20. Análise qualitativa e quantitativa das fases presentes da amostra AB02.....	54
Figura 21. Distribuição mineralógica de agregados graúdos do Nordeste.....	57
Figura 22. Variação do parâmetro de rede “a” em relação ao volume para o quartzo.....	58
Figura 23. Variação do parâmetro de rede “a” em relação ao volume para a biotita.....	58
Figura 24. Variação do parâmetro de rede “a” em relação ao volume para a muscovita.....	58
Figura 25. Variação do parâmetro de rede “a” em relação ao volume para a albita.....	58
Figura 26. Variação do parâmetro de rede “a” em relação ao volume para o microclíneo.....	59
Figura 27. Variação do parâmetro de rede “a” em relação ao volume para o ortoclásio.....	59
Figura 28. Variação do parâmetro de rede “b” em relação ao volume para a albita.....	59
Figura 29. Variação do parâmetro de rede “b” em relação ao volume para a labradorita.....	59
Figura 30. Variação do parâmetro de rede “c” em relação ao volume para o oligoclásio.....	60
Figura 31. Variação do parâmetro de rede “c” em relação ao volume para a hornblenda.....	60
Figura 32. Curva da distribuição normal do quartzo para o (a) parâmetro de rede “a” e (b) parâmetro de rede “c”.	60

Figura 33. Curva da distribuição normal da biotita para o (a) parâmetro de rede “a”, (b) parâmetro de rede “b” e (c) parâmetro de rede “c”	61
Figura 34. Curva da distribuição normal da muscovita para o (a) parâmetro de rede “a”, (b) parâmetro de rede “b” e (c) parâmetro de rede “c”	61
Figura 35. Curva da distribuição normal da albita para o (a) parâmetro de rede “a”, (b) parâmetro de rede “b” e (c) parâmetro de rede “c”	62
Figura 36. Curva da distribuição normal do microclíneo para o (a) parâmetro de rede “a”, (b) parâmetro de rede “b” e (c) parâmetro de rede “c”	63
Figura 37. Curva da distribuição normal do ortoclásio para o (a) parâmetro de rede “a”, (b) parâmetro de rede “b” e (c) parâmetro de rede “c”	63
Figura 38. Curva da distribuição normal da labradorita para o (a) parâmetro de rede “a”, (b) parâmetro de rede “b” e (c) parâmetro de rede “c”	64
Figura 39. Curva da distribuição normal do oligoclásio para o (a) parâmetro de rede “a”, (b) parâmetro de rede “b” e (c) parâmetro de rede “c”	64
Figura 40. Estrutura cristalina gerada a partir da matriz Z do corpo rígido para o a) quartzo; b) modelo 99; c) modelo 21 e d) modelo R.....	66
Figura 41. Curva de refinamento gerada a partir da matriz Z do corpo rígido para o a) Quartzo; b) modelo 99; c) modelo 21 e d) modelo R.....	67
Figura 42. Parâmetros estruturais apresentados pelos modelos de quartzo.....	69
Figura 43. Comparação entre as estruturas cristalinas do quartzo a) original, e b) modelo 99.....	70
Figura 44. Refinamento estrutural do quartzo para a amostra 55.....	71
Figura 45. Refinamento estrutural do quartzo para a amostra 56.....	71
Figura 46. Refinamento estrutural do quartzo para a amostra 57.....	71
Figura 47. Refinamento estrutural do quartzo para a amostra 58.....	72
Figura 48. Refinamento estrutural do quartzo para a amostra 59.....	72
Figura 49. Refinamento estrutural do quartzo para a amostra 60.....	72
Figura 50. Refinamento estrutural do quartzo para a amostra 61.....	73
Figura 51. Refinamento estrutural do quartzo para a amostra 62.....	73
Figura 52. Refinamento estrutural do quartzo para a amostra 63.....	73
Figura 53. Refinamento estrutural do quartzo para a amostra 64.....	74
Figura 54. Refinamento estrutural do quartzo para a amostra 65.....	74
Figura 55. Refinamento estrutural do quartzo para a amostra 66.....	74
Figura 56. Refinamento estrutural do quartzo para a amostra 67.....	75

Figura 57. Refinamento estrutural do quartzo para a amostra 68.....	75
Figura 58. Refinamento estrutural do quartzo para a amostra 69.....	75
Figura 59. Correlação entre as distâncias e os ângulos dos átomos de Silício e Oxigênio.....	76
Figura 60. Estruturas cristalinas obtidas para as 15 amostras de agregado gráúdo.....	78

SUMÁRIO

1. CONTEXTO DA PESQUISA	13
2. OBJETIVOS	14
2.1. Objetivo Geral	14
2.2. Objetivos Específicos	14
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1. Rochas	16
3.1.1. Rochas Ígneas	17
3.1.2. Rochas Metamórficas	18
3.1.3. Rochas Sedimentares	19
3.2. Minerais	22
3.2.1. Sílica	24
3.2.2. Feldspatos	26
3.2.3. Mica	28
3.3. Intemperismo	28
3.4. Alterações Mineralógicas Por Intemperismo	30
3.5. Difratomia De Raios X (Drx)	32
3.6. Método Rietveld	35
4. METODOLOGIA	40
4.1. Materiais	40
4.2. Métodos	43
4.2.1. Difratomia de Raios-X (DRX)	39
4.2.2. Espectroscopia por fluorescência de Raios-X (FRX)	40

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
5.1. Composição Química.....	45
5.2. Composição Mineralógica.....	47
5.3. Refinamento Estrutural.....	57
6. CONCLUSÕES.....	79
7. ESTUDOS FUTUROS.....	80
REFERÊNCIAS.....	81
ANEXO.....	86

1. CONTEXTO DA PESQUISA

O concreto é um dos materiais mais utilizados na construção civil, sendo composto por uma mistura de cimento, agregados graúdos (pedras), agregados miúdos (areia), água, aditivos e adições (sílica ativa). O desempenho e durabilidade de concretos está relacionado a características e propriedades dos seus componentes. A variabilidade composicional e estrutural dessas matérias primas pode levar a reações entre a sílica presente na composição com hidróxidos alcalinos que podem comprometer os componentes estruturais. Em função dessa ocorrência, é fundamental ressaltar a importância de estudos sobre agregados graúdos que são utilizados na produção de concreto na Região Nordeste do Brasil, a fim de se conhecer suas composições mineralógicas e arranjos cristalinos, especialmente no que se refere à potencialidade reativa desses agregados.

Os minerais presentes em uma rocha definem a natureza da rocha ditando assim suas propriedades tais como resistência mecânica ou resistência a ataques químicos por exemplo. A crosta terrestre é constituída em sua maioria de rochas ígneas e metamórficas e estas podem sofrer alterações mineralógicas com o tempo devido a alterações em seu ambiente, sejam do tipo químicas ou físicas. Os minerais da classe dos tectossilicatos, como o quartzo e feldspato, são os mais importantes entre os denominados minerais formadores de rocha que resultam em mais de 60% em volume das rochas que constituem a crosta terrestre.

O mineral do quartzo pertence ao grupo da sílica e sua estrutura cristalina corresponde a unidades tetraédricas de (SiO_4) que se interligam formando uma estrutura rígida e fechada. O quartzo é bastante difundido na crosta terrestre e seus elevados teores estão relacionados com sua elevada estabilidade frente aos processos intempéricos, visto que o quartzo se comporta inerte quimicamente, nas faixas de pH e temperaturas ocorrentes. Apesar da estabilidade dessa fase mineralógica, ela pode sofrer alterações na sua formação ou empilhamento que podem afetar a estrutura cristalina, levando à presença de quartzo microcristalino e quartzo deformado que são indicadores de reatividade das rochas, o que comprometeria o uso das mesmas na construção civil.

Uma das principais técnicas de caracterização de estruturas cristalinas na ciência dos materiais é a difratometria de raios X, sendo empregada, principalmente, na caracterização

mineralógica de materiais geológicos, ou seja, na identificação de minerais. Em conjunto com a difração de raios X é possível utilizar o método de Rietveld que consiste em uma ferramenta de análise estrutural, potencialmente utilizada em análise quantitativa de fases. Para aplicação deste método é necessário conhecer previamente a estrutura das fases presentes na amostra e obter informações cristalográficas sobre elas, tais como grupo espacial e posições dos átomos na célula unitária. O método baseia-se em uma simulação do perfil difratométrico a partir das estruturas cristalinas, permitindo a extração de um maior número de informações a partir do difratograma, como quantificação das fases mineralógicas, determinação de rede cristalina e parâmetros de rede, refinamento estrutural, determinação do tamanho do cristalito e tensão residual.

Diante do exposto, este trabalho compreende uma abordagem à técnica de difração de raios-X em conjunto com o método de Rietveld no estudo quantitativo das fases mineralógicas presentes em agregados graúdos da região Nordeste do Brasil, visando o estudo da estrutura cristalina e possíveis distorções em seu arranjo interno provenientes de processos físicos de formação das rochas ou processos intempéricos, que possam comprometer componentes estruturais quando empregadas na construção civil

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Esse trabalho tem por objetivo avaliar a distribuição mineralógica em diversas rochas de agregado graúdo de fontes comerciais em estados da região nordeste do Brasil identificando os minerais presentes nas rochas e estudando seus parâmetros estruturais.

2.2. Objetivos Específicos

- Estudar a composição química e identificação mineralógica das fases minerais presentes nos agregados graúdos.
- Refinamento estrutural do quartzo pelo método Rietveld de corpo rígido para melhor conhecimento do arranjo cristalino do quartzo em rochas naturais.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Rochas

A rocha é definida como um agregado natural de um ou mais minerais, inclusive material não cristalino como vidro vulcânico e matéria orgânica, em proporções definidas e que ocorre em uma extensão considerável constituindo parte essencial da crosta sólida da terra. Algumas rochas são constituídas apenas por um único mineral, mas por ocorrerem em grandes volumes e proporções são consideradas rocha e não mineral. Os minerais presentes em uma rocha podem ser do tipo essenciais, definindo a natureza da rocha, ou do tipo minerais acessórios, que aparecem na rocha em quantidades pequenas e que não afetam sua classificação, podendo servir para definir apenas uma variedade de rocha. As rochas podem ser agrupadas em três grandes grupos, conforme a sua formação: ígneas, metamórficas ou sedimentares. As rochas sedimentares constituem apenas 5% da crosta terrestre, os 95% restantes são de rochas ígneas ou metamórficas (SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL – CPRM, 2015).

Desde a formação das primeiras rochas que surgiram a partir do resfriamento de uma massa inicial, deu início ao chamado ciclo das rochas, uma cadeia complexa de transformações da matéria, desde muito rápidas até extremamente lentas que determinam modificações geomorfológicas e mineralógicas. Os processos que fazem parte desse ciclo são interconectados e têm como produtos os materiais deslocados, como as rochas, os sedimentos e os solos. A terra é um planeta vivo que continua se modificando através desse ciclo que estabelece a gênese de várias rochas e o relacionamento genético entre elas com as fontes primárias e secundárias das rochas da crosta como pode ser visto na figura 1 a seguir (CARNEIRO, GONÇALVES, LOPES 2009).

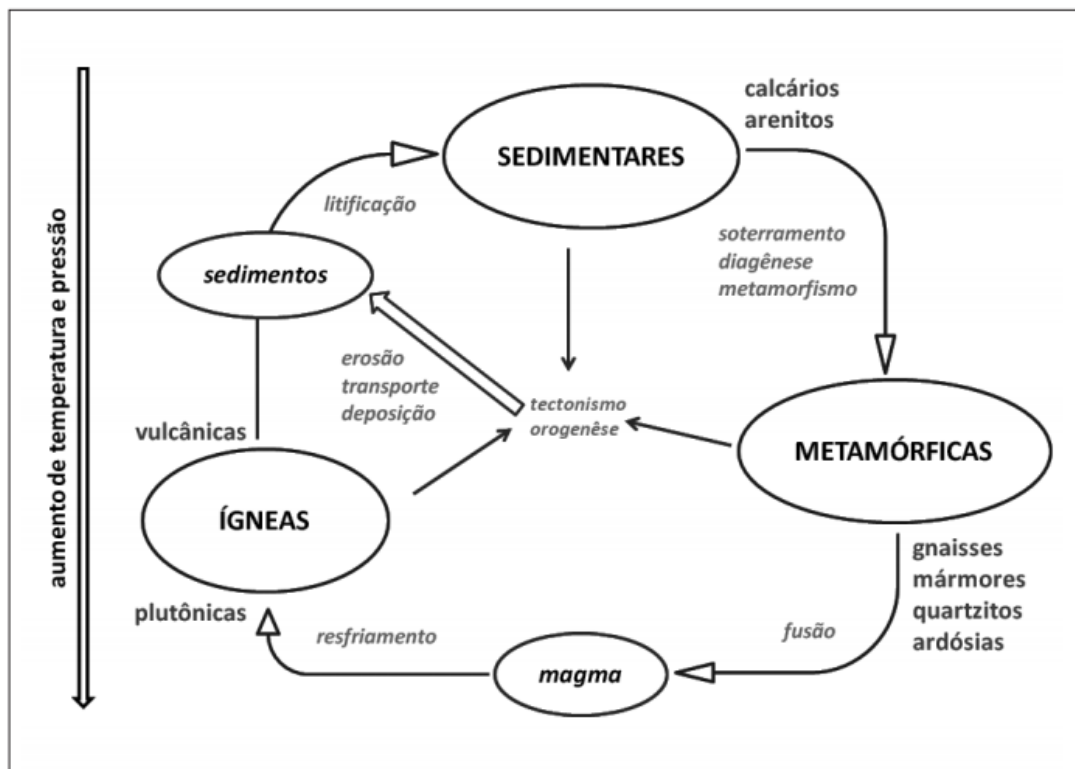


Figura 1. Ciclo das rochas. Fonte: (FRASCÁ, 2013).

3.1.1. Rochas Igneas

As rochas ígneas são oriundas da solidificação de magmas (uma fusão de silicatos produzidos no interior da terra), podendo ser formadas no interior da crosta ou na superfície da terra. As rochas oriundas dessa solidificação podem ser do tipo ígneas intrusivas (plutônica), resultantes de lentos processos de resfriamento e solidificação do magma que originam um material cristalino geralmente de granulação grossa (Ex.: granitos, gabros, sienitos, dioritos e outros.), ou ígneas extrusivas (vulcânica), quando a solidificação ocorre na superfície externa ocasionando rápido resfriamento que geralmente não fornece tempo suficiente para os minerais se formarem, resultando em material vítreo ou cristalino de granulação fina. Ex.: riólitos, basaltos e outros. Essas rochas são consideradas primárias por serem obtidas a partir do magma e podem vir a originar ainda rochas sedimentares e metamórficas (FRASCÁ, 2013).

Do ponto de vista químico, as rochas ígneas podem ser classificadas como ácidas, quando apresentam mais de 66% de sílica (Ex.: granito e o riolito); intermediárias quando apresentam 52 a 66% de sílica (Ex.: sienito e diorito); básicas quando apresentam 45 a 52% de sílica (Ex.: gabro e o basalto); ou ultrabásicas quando apresentam menos de 45% de sílica (Ex: peridotito), porém essa classificação não tem relação com o conceito de acidez (pH) usado na química geral (SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL – CPRM, 2015). A classificação mais comum das rochas ígneas é baseada principalmente na composição mineralógica, e ainda na textura, estrutura predominante, composição química, gênese e modo de ocorrência (CROSS, WHITMAN, *et al.* 1902).

Em função dessas várias características presentes na rocha, são consideradas as seguintes principais famílias das rochas ígneas conforme a tabela 1 e figura 2.

Tabela 1: Principais minerais das rochas ígneas. Fonte: Adaptado de (FRASCÁ e SARTORI, 1998).

Rocha		Minerais Essenciais
Plutônica	Granito	Quartzo, plagioclásio, feldspato potássico (biotita/hornblenda).
	Diorito	Plagioclásio, biotita, hornblenda (quartzo/feldspato potássico).
	Sienito/Nefelina Sienito	Feldspato potássico (biotita/hornblenda) (aegirina) (nefelina/sodalita)
	Gabro/Diabásio	Plagioclásio cálcico, augita, opacos
	Peridotito/Piroxênio	Olivina/piroxênio
Vulcânica	Riolito	Quartzo, plagioclásio, feldspato potássico (biotita/hornblenda).
	Andesito	Plagioclásio, biotita, hornblenda (quartzo/feldspato potássico).
	Traquito	Feldspato potássico (biotita/hornblenda) (aegirina)
	Fonólito	Nefelina/sodalita
	Basalto	Plagioclásio cálcico, augita, opacos

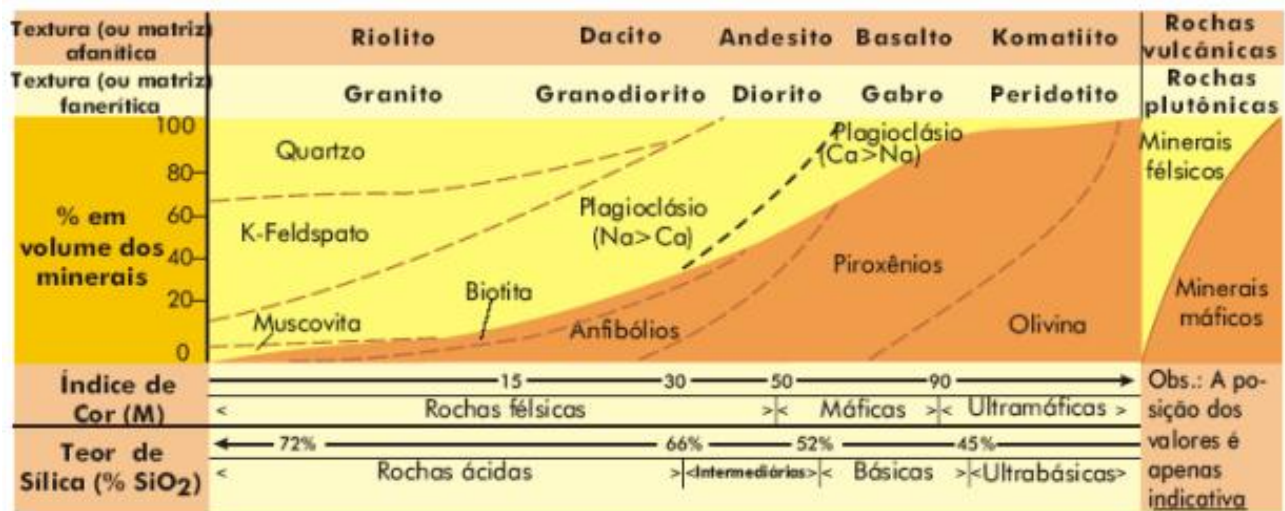


Figura 2. Relação de algumas características com as rochas ígneas mais comuns. Fonte: (SZABÓ, BABINSKI, TEIXEIRA, 2000).

3.1.2. Rochas Metamórficas

As rochas metamórficas são formadas no interior da crosta terrestre pela ação de altas temperaturas, pressões e fluidos quimicamente ativos atuando sobre rochas preexistentes, produzindo modificações mais ou menos acentuadas. Entende-se por metamorfismo o crescimento de cristais no estado sólido (sem fusão), a mudança nas condições de pressão e temperatura provocará mudanças na composição mineralógica da rocha ou pelo menos deformações físicas. A composição da rocha resultante de um processo metamórfico depende essencialmente da sua composição original, das condições de temperatura e pressão e da presença e atuação de fluidos (SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL – CPRM, 2015).

A designação e classificação das rochas metamórficas envolve não apenas os conceitos da rocha original (preservação da química, textura e estrutura) mas também os da evolução ocorrida pelos vários eventos metamórficos sofridos, como a composição química ou mineral final da rocha metamórfica, tipo e grau de metamorfismo e aspectos texturais/estruturais metamórficos. Uma mesma rocha original pode gerar novas rochas extremamente distintas a depender dos fatores de metamorfismo, como também pode haver formação de novas rochas semelhantes a partir de rochas originais etremamente distintas

como o caso de gnaisses que podem ser originados de um pelito ou de um granito (GONÇALVES, 2010).

Na tabela 2 estão apresentadas as rochas metamórficas mais comuns e seus minerais essenciais.

Tabela 2. Principais características das rochas metamórficas. Fonte: Adaptado de (FRASCÁ e SARTORI, 1998).

Rocha	Minerais Essenciais
Ardósia	Sericita, Quartzo
Filito	Sericita, Quartzo
Xisto	Micas, Quartzo
Gnaisse	Feldspato, Quartzo, Biotita e/ou Hornblenda
Migmatito	Feldspato, Quartzo, Biotita e/ou Hornblenda
Milonito	Sericita, Feldspato, Quartzo
Cataclasito	Variada
Brecha tectônica	Variada
Hornfels	Variada
Quartzito	Quartzo, Micas
Mármore	Calcita e/ou Dolomita
Anfibólito	Hornblenda, Plagioclásio
Serpentinito	Serpentina
Esteatito	Talco

3.1.3. Rochas Sedimentares

As rochas sedimentares são formadas na superfície terrestre como resultado da desagregação e decomposição das rochas preexistentes seguido da deposição mecânica ou química dos produtos desta destruição, incluindo nelas também os produtos da atividade orgânica dos seres vivos, esse processo ocorre a pouca profundidade sob temperaturas e pressões relativamente baixas.

A transformação dos sedimentos em uma rocha sólida e coerente ocorre por meio da litificação, que consiste em um conjunto de processos, como cimentação, compactação e cristalização, geralmente associados à diagênese, que compreende todas as mudanças químicas, físicas e biológicas em um sedimento após sua deposição inicial, e durante e após a litificação, excluindo-se o intemperismo e metamorfismo (FRASCÁ, 2013).

A distinção entre os três tipos de rochas é feita de acordo com os processos geradores das mesmas, porém, como já citado anteriormente, há variações nas condições de formação das rochas com mesma origem genética que podem resultar em diversos tipos de rochas de cada grupo. As principais características distintivas entre os três grupos de rochas são mostradas na Figura 3.

Figura 3. Características dos principais tipos de rochas. Fonte: (CARNEIRO, GONÇALVES, LOPES 2009).

MAGMÁTICAS	SEDIMENTARES	METAMÓRFICAS
1. Aspecto maciço ou compacto	1. Geralmente friáveis e riscáveis com o canivete. Aspecto maciço ou em camadas	1. Aspecto foliado ou maciço
2. Grãos imbricados, sem deixar poros (exceto em algumas rochas vítreas, vulcânicas, como pedra-pomes)	2. Grãos não-imbricados, apresentando poros ou cimento. Fragmentado (alguns casos maciço)	2. Grãos imbricados ou firmemente justapostos
3. Constituintes com formas irregulares ou geométricas devido à cristalização. Nunca mecanicamente arredondados	3. Constituintes com formas arredondadas ou ovaladas. Por vezes angulosos (pedaços quebrados). Raramente com formas geométricas	3. Constituintes com formas geométricas ou irregulares. Raramente arredondados
4. Distribuição espalhada e homogênea; ausência de camadas ou estratos	4. Distribuição espalhada e homogênea dos grãos. Comum camadas, estratificação e fósseis	4. Distribuição dos componentes em bandas. Por vezes dobradas
5. Ausência de orientação ou foliação dos grãos	5. Grãos não-orientados	5. Frequentemente há orientação dos componentes, com foliação da rocha

3.2. Minerais

Os minerais são elementos ou compostos químicos inorgânicos, formados naturalmente por meio de processos geológicos e que apresentam uma estrutura molecular bem definida e cristalizada. A estrutura dos minerais é formada a partir das ligações e arranjos entre átomos, que sob condições favoráveis, formam estrutura atômica ordenada cristalina com propriedades físicas específicas. Cada mineral é classificado com base na sua composição química e estrutura cristalina, o oxigênio e silício juntos equivalem a cerca de três quartos da massa da crosta terrestre, isso demonstra a relevância dos minerais (BLAND e ROLLS, 1998). Os minerais são agrupados em silicatos e não silicatos, onde os silicatos são os principais constituintes de rochas ígneas e vão se formando à medida que a temperatura atinge seus pontos de cristalização. Os minerais da classe dos tectossilicatos são os mais importantes entre os denominados minerais formadores de rocha que resultam em mais de 60% em volume das rochas que constituem a crosta terrestre (SILVA e CRISPIM, 2019; FRASCÁ, 2013; VLACH, 2002). A figura 4 mostra os principais minerais encontrados mais abundantemente na terra e as tabelas 3 e 4 mostram a classificação mineralógica mais comumente utilizada.

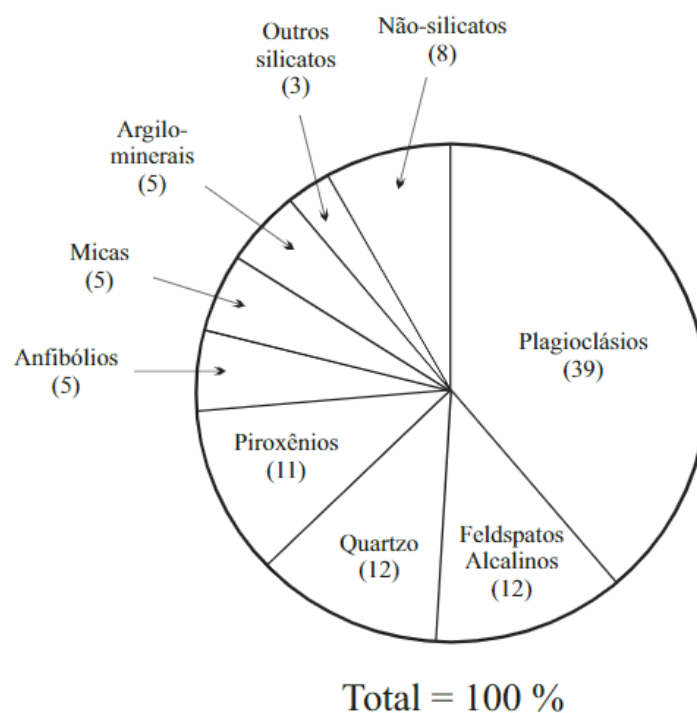


Figura 4. Diagramas ilustrativos da estimativa em volume dos minerais mais abundantes na crosta terrestre. Fonte: (VLACH, 2002).

Tabela 3. Principais minerais formadores das rochas silicosas do grupo dos silicatos.
 Fonte: Adaptado de (ALMEIDA e RIBEIRO, 1998).

Sub-grupo		Mineral	Rocha
Nesosilicatos		Olivina	Ígneas básicas e ultrabásicas
		Granada	Metamórficas, Ígneas ultrabásicas e graníticas.
		Titanita	Ígneas
		Zircão	Ígneas plutônicas
Inossilicatos	Piroxênios	Augita	Ígneas básicas e ultrabásicas
		Diopsídio	Metamórficas
	Anfibólios	Hiperstênio	Ígneas básicas e ultrabásicas
		Hornblenda	Ígneas e metamórficas
Filossilicatos	Micas	Muscovita	Metamórficas e ígneas
		Biotita	Ígneas ácidas, intermediárias e metamórficas.
	Argilominerais	Montmorilonita	Sedimentares detríticas e ígneas
	Filossilicatos de alteração	Clorita	Ígneas, sedimentares e metamórficas.
		Serpentina	Metamórficas
		Talco	Metamórficas
Tectossilicatos	Feldspatos	Feldspato Potássico	Ígneas, sedimentares e metamórficas.
		Plagioclásios	Ígneas e metamórficas.
	Sílica	Quartzo	Ígneas, sedimentares e metamórficas.
		Calcedônia	
		Opala	
	Feldspatóides	Nefelina	Ígneas
	Zeólitas	Analcita	Ígneas

Tabela 4. Principais minerais formadores das rochas silicosas do grupo dos não silicatos. Fonte: Adaptado de (ALMEIDA e RIBEIRO, 1998).

Sub-grupo	Mineral	Rocha
Elementos nativos	Elemento na forma não combinada	Metamórficas
Sulfetos	Pirita	Ígneas, sedimentares e metamórficas
Óxidos e hidróxidos	Magnetita Hematita Ilmenita	Ígneas, sedimentares e metamórficas
Carbonatos	Calcita	Sedimentares e metamórficas

3.2.1. Sílica

O grupo da Sílica abrange minerais compostos basicamente por silício e oxigênio, que é um composto eletricamente neutro e não contém outras unidades estruturais a não ser as unidades tetraédricas de (SiO_4) , constituídas de 1 átomo de silício rodeado por 4 átomos de oxigênio como pode ser visto na Figura 5. Essa estrutura permite a formação de uma rede cristalina tridimensional através do compartilhamento dos oxigênios com grupos vizinhos. Consequentemente, o tetraedro de silício pode ligar-se por meio de um oxigênio através de uma "ponte" a outro tetraedro de silício, dando-se origem a uma grande variedade de estruturas. Existem diferentes maneiras de arranjar os tetraedros de modo a compartilhar todos os oxigênios, gerando estrutura contínua e eletricamente neutra. Estes modos de arranjo geométrico correspondem aos polimorfos (diferentes minerais com a mesma fórmula química) da sílica conhecidos de SiO_2 , cada um com suas características específicas. Dentre os polimorfos mais conhecidos estão o quartzo, cristobalita e tridmita.

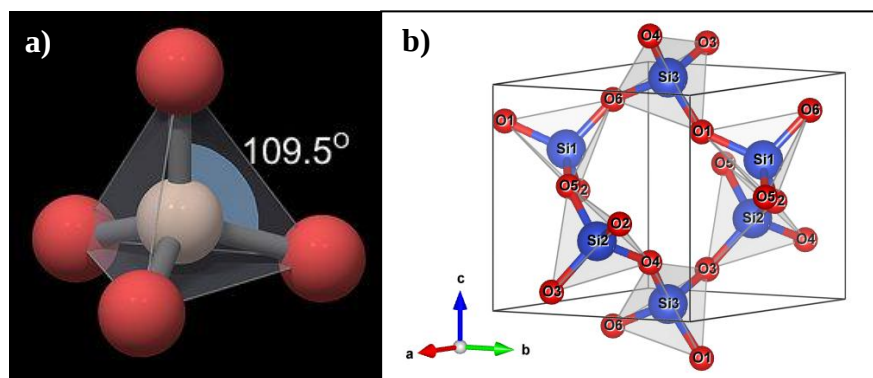


Figura 5. a) Unidade básica do tetraedro de silício e b) Estrutura cristalina do quartzo com o arranjo dos tetraedros de silício.

O quartzo é bastante difundido na crosta terrestre, encontrando-se em veios ou blocos de rochas sedimentares (arenitos, folhelhos e calcários), em diques pegmatíticos e em depósitos secundários originados destes. O quartzo é um constituinte essencial, ou pelo menos comum, da maioria das rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, e ao lado dos feldspatos, está entre os minerais mais abundantes na crosta continental (VLACH, 2002; BRITO, 2012; GOMES, 2018). Os elevados teores de quartzo estão relacionados com sua elevada estabilidade frente aos processos intempéricos, visto que o quartzo se comporta inerte

quimicamente, nas faixas de pH e temperaturas ocorrentes. Uma grande variedade de rochas é usada como agregado em todo o mundo, porém, a presença de quartzo microcristalino e quartzo deformado são indicadores de reatividade das rochas, o que comprometeria o uso das mesmas na construção civil, sendo evidente a importância da realização de estudos que visam melhor conhecimento da estrutura do quartzo (WENK *et al.*, 2008).

TREASE *et al.*, 2017 realizaram um estudo em sílica vítrea onde correlacionou a variação da distribuição da distância Si – O e do ângulo de ligação intertetraédrico Si – O – Si, que demonstrou que a sílica vítrea sofre alterações estruturais irreversíveis mesmo em pressões tão baixas quanto 8 GPa. Na figura 6 é possível observar essa correlação encontrada entre os comprimentos de ligação e distância dos ângulos Si-O-Si. YU *et al.*, 2005 investigaram a estrutura e a difusão dos átomos de Si em excesso na rede da sílica amorfa comparando seu comportamento ao α -quartzo, onde o excesso de átomos de Si pode ser totalmente incorporado na rede amorfa apresentando três tipos de inserção na rede. Na figura 7 relata-se a inserção do átomo de Si entre a ligação inicial Si-O, a inserção do átomo de Si ligado diretamente a dois átomos de Si e dois átomos de O da rede, ou ainda o átomo de Si inserido no centro da rede amorfa. RICHARDSON 2014 estudou a estrutura de CASH (sílico aluminato de cálcio hidratado) desenvolvendo modelos geométricos de cristal levando em conta variações de comprimento de ligações de Si-O e quantidade de tetraedros de silício presentes na estrutura, observando três conjuntos de valores de comprimento de ligação Si-O e sua variação com a diminuição desses valores com o aumento da conectividade do tetraedro de silício, como pode ser visto na figura 8.

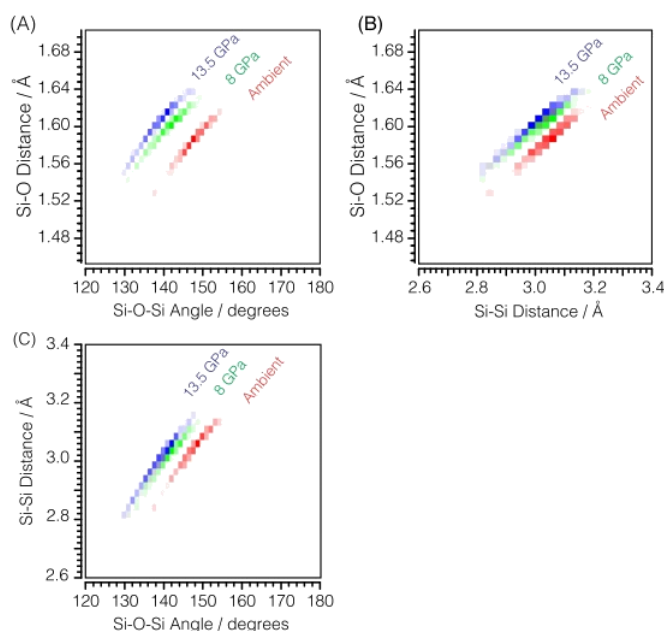


Figura 6. Correlação da variação da distância Si – O e Si – Si e do ângulo de ligação intertetraédrico Si – O – Si. Fonte: WENK *et al.*, 2008.

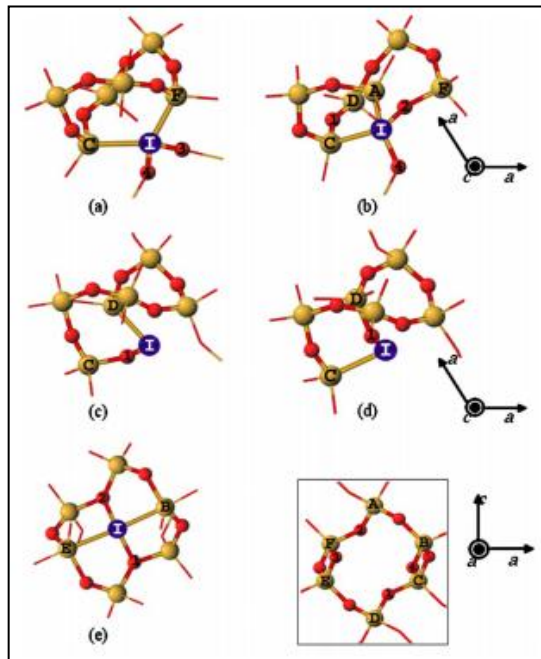


Figura 7. Inserção do átomo de Silício (I) na rede da sílica amorfa e seu comportamento na estrutura cristalina a) e b) átomo I interligado a dois átomos de silício e dois átomos de oxigênio, c) e d) átomo I interligado entre um átomo de silício e um átomo de oxigênio, e e) átomo I localizado no meio do anel aromático interligado entre dois átomos de silício e dois átomos de oxigênio. Fonte: YU *et al.*, 2005.

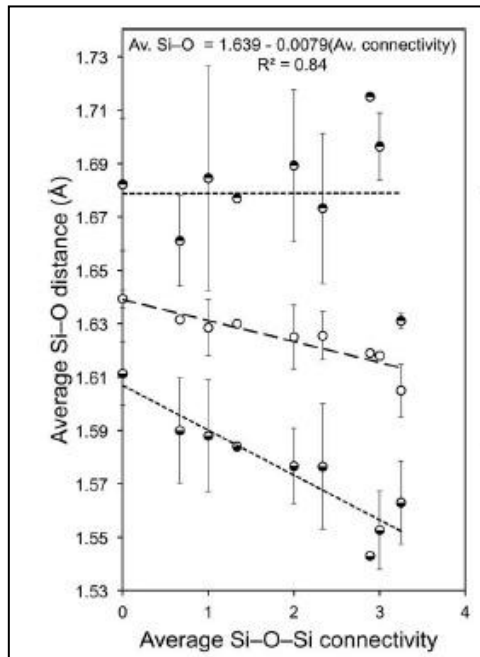


Figura 8. Correlação entre o comprimento de ligação Si-O e a conectividade dos tetraedros de silício de acordo com a ligação Si-O-Si. Fonte: RICHARDSON, 2014.

3.2.2. Feldspatos

O grupo dos feldspatos é constituído de aluminossilicatos de potássio, sódio e cálcio e são considerados os tectossilicatos mais diversificados. A composição química dos feldspatos é expressa através de soluções sólidas substitucionais variando a composição dos elementos

K, Na e Ca como já citado. Os feldspatos têm propriedades físicas muito similares entre si, no entanto, devido à sua composição química, se agrupam em: álcali- feldspatos e plagioclásios como pode ser visto na figura 9. Ocorrem como minerais essenciais em quaisquer rochas ígneas não ultrabásicas e a proporção relativa entre as séries dos feldspatos alcalinos e plagioclásios é um parâmetro fundamental para a classificação destas rochas. São comuns também em algumas rochas sedimentares e na maioria das rochas metamórficas, em que, trazem importantes subsídios relativos ao grau de maturidade e às condições de metamorfismo, respectivamente. Apesar de quimicamente simples o grupo dos feldspatos apresenta complexidades estruturais bem marcadas. Por um lado, apresentam polimorfismo de ordem-desordem, relacionado ao grau de ordenamento de Si e Al nos sítios tetraédricos, outra complexidade nas séries dos feldspatos alcalinos e, em parte, a dos plagioclásios, é que podem ser representados por soluções sólidas parciais e originar processos de exsolução. Assim, a caracterização adequada dos minerais deste grupo deve enfatizar também o estado estrutural e eventuais microestruturas presentes, que se relacionam às temperaturas, à cinética do ambiente de cristalização e à história de resfriamento e interação com soluções presentes no sistema após a sua cristalização (VLACH, 2002; LUZ, LINS e COELHO, 2008; SEGEMAR, 2000).

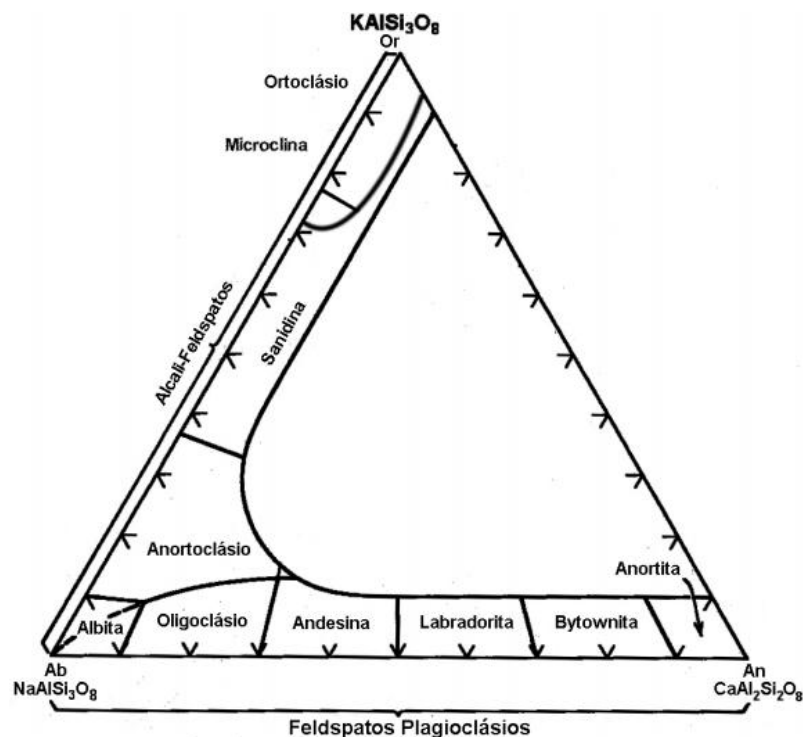


Figura 9. Diagrama da variação da composição dos feldspatos. Fonte: Adaptado de (KLEIN e HURLBUT, 1985).

3.2.3. Mica

O grupo das micas constitui uma série de minerais caracterizados por uma estrutura em lâminas que lhe conferem um hábito de folha e escama que permite uma esfoliação em lâminas finas. São aluminossilicatos similares na composição química que cristalizam no sistema monoclinico ainda que em conjunto os cristais tendam a uma forma pseudo-hexagonal resultante da superposição de um grande número de lâminas. Por sua composição e estrutura cristalina formam parte do grupo dos filossilicatos que têm a divisão basal altamente perfeita que é explicada pela disposição hexagonal de seus átomos ao longo de planos sucessivamente paralelos. Dentre os principais tipos de mica podemos citar a biotita e muscovita que se apresentam em variados ambientes geológicos tanto em rochas ígneas como sedimentares e metamórficas. A muscovita $[KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH,F)_2]$ apresenta cristais de hábito tabular e contornos hexagonais formando agregados de folhas compactos. A biotita $[K(M,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2]$ apresenta cristais prismáticos que se definem por agregado de folhas. As folhas da muscovita e biotita são unidas entre si por forças de van der Waals, o que explica a clivagem basal (BRITO, 2012; SEGEMAR,2000).

Os primeiros minerais a cristalizar no resfriamento do magma apresentam maior instabilidade nas condições normais de pressão e temperatura, sendo os primeiros a sofrerem alterações. Por essa razão, o quartzo é um dos minerais mais resistentes, sendo o último a se decompor no granito, por exemplo. Os mármore são formados de carbonato de cálcio, um mineral altamente solúvel em água, sendo assim, se alteram com muito mais facilidade que os granitos.

3.3. Intemperismo

Intemperismo é o conjunto de transformações ou modificações físicas (desagregação) e químicas (decomposição) que as rochas sofrem quando expostas à atmosfera e à hidrosfera. É um processo importante que pode levar à formação de novas rochas com a erosão e a deposição do material por ele formado, com a posterior diagênese. A cadeia de processos de intemperismo pode atuar sobre qualquer tipo de rocha, seja ela ígnea metamórfica ou

sedimentar, que esteja exposta à superfície da Terra ou a condições da hidrosfera. Esse intemperismo vai fragilizar as rochas afetam o fator de coesão das mesmas, facilitando o papel da erosão em promover o desgaste desses materiais e seu transporte. A rocha será mais ou menos resistente física e quimicamente ao processo de intemperismo de acordo com sua gênese e história geológica (SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL – CPRM, 2015).

Alguns fatores determinam, ao longo do tempo, o tipo e a intensidade do intemperismo, como fatores intrínsecos: a natureza da rocha de origem, que a depender de sua composição mineralógica, textura e estrutura, terá maior ou menor resistência à decomposição e à desagregação; e fatores extrínsecos: como o clima, devido ao calor do Sol e à umidade das intempéries, onde a água o principal agente transportador dos produtos do intemperismo e as variações de temperatura que contribuem para a fragmentação das rochas através da alternância de períodos de dilatação com períodos de contração e também o aumento da temperatura que aumenta a velocidade das reações químicas, explicando por que o intemperismo é mais intenso nos trópicos; o crescimento de organismos, que atuam fornecendo matéria orgânica para reações químicas e remobilizando materiais, como a alta concentração de CO₂ no solo proveniente de decomposições orgânicas que ocasionam a acidificação da água favorecendo a dissolução do alumínio; os acidentes de relevo, devido à infiltração e drenagem da água ou sua movimentação superficial, que pode ser mais ou menos rápida, dependendo da inclinação das encostas. O último fator essencial a ser considerado é o tempo, pois quanto mais longo o tempo que a rocha fica exposta a esses agentes, mais intensas e profundas serão as ações intempéricas sobre ela (CARNEIRO, GONÇALVES, LOPES, 2009).

O calor, a umidade, os organismos e o relevo determinam o grau de atuação de cada um dos três processos básicos de intemperismo: físico, químico e biológico. O intemperismo físico, ou desagregação, altera o tamanho ou a forma dos minerais, com separação dos grãos minerais que a compõem e fragmentação da massa rochosa original sem mudar radicalmente a composição mineralógica por diversos mecanismos como alívio de tensões, fadiga e ruptura mecânica. Seja qual for a causa da fragmentação ou desagregação, ela sempre acaba facilitando a penetração da água e o consequente intemperismo químico da rocha. Denominamos intemperismo químico, ou decomposição, toda ação que altera a composição química da rocha, transformando os minerais primários da rocha em minerais secundários. O intemperismo biológico se dá a partir da ação dos seres vivos que contribuem para acentuar o

intemperismo físico ou químico, tanto mecânica quanto quimicamente, por meio de substâncias produzidas pelos organismos, ou geradas a partir de sua decomposição como citado anteriormente, que ocasiona, por exemplo, a acidificação da água favorecendo os processos químicos. De uma forma geral, o intemperismo físico será proeminente em climas secos e o intemperismo químico em ambientes úmidos e quentes.

3.4. Alterações mineralógicas por intemperismo

O intemperismo é um processo extremamente relevante, pois pode afetar severamente as propriedades geomecânicas das rochas, com implicação direta para o desempenho dessas rochas quando usadas como materiais de construção. Como o intemperismo pode alterar a dureza e a estrutura da rocha, as medidas de ambos podem ser vistas como uma base para a quantidade de intemperismo (LEÃO et. Al. 2017). Quando o intemperismo provoca alteração química nas rochas modificando sua microestrutura, ocorre a formação do solo, promovendo uma importante reorganização dos minerais neoformados. O intemperismo leva então à formação de um perfil de solo, que corresponde a uma faixa térrea constituída por uma sequência de camadas distintas por suas características físicas, químicas, mineralógicas, morfológicas, biológicas e microestruturais (LEINZ E AMARAL, 2001).

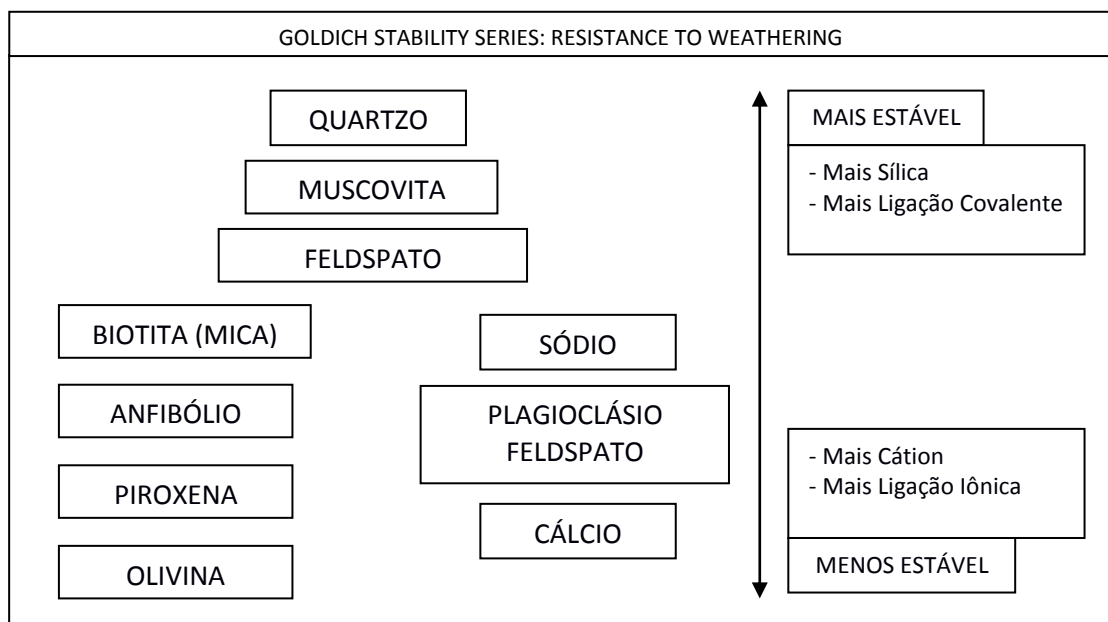
Alguns estudos de perfil de intemperismo já foram desenvolvidos a partir de rochas gnáissicas envolvendo análises químicas e alterações mineralógicas, como (POLIVANOV, 1998) que fez caracterização mineralógica em perfis de alteração em gnaiss. Em um estudo realizado por GARRELS e MACKENZIE (1971), foi observado um caráter dominante do quartzo sobre os outros minerais, enquanto os feldspatos e muscovita se apresentaram em quantidades variadas. Os elevados teores de quartzo estão relacionados com sua elevada estabilidade frente aos processos intempéricos, visto que o quartzo se comporta inerte quimicamente, nas faixas de pH e temperaturas ocorrentes.

MONIS (1972) relatou uma decomposição da muscovita e feldspatos nos perfis de intemperismo que se deve à moderada estabilidade desses minerais, e quando comparadas com rochas graníticas, a muscovita evidenciou maior estabilidade em relação aos feldspatos.

A nota da ausência de biotita nos perfis estudados, que estava presente nos granitos, deve-se à baixa estabilidade desta mica em relação à muscovita por apresentar em sua estrutura ferro ferroso que se oxida facilmente em ferro férrico, e magnésio que expõe a camada de octaedros a um maior ataque por parte das soluções ácidas em contato com a rocha (GOULART, 1980).

MARQUES *et. al*, 2017, verificou em seu estudo em rochas de clima subtropical que os parâmetros físicos juntamente com a mineralogia apresentam boa relação com o intemperismo, evidenciando mudanças texturais e mineralógicas como o aumento do teor de minerais de ferro e argila que influenciaram nas propriedades físicas e mecânicas. MELFI *et. al*. 1983 estudou diversos perfis de alteração graníticos de diferentes estados brasileiros, cuja rocha original era formada principalmente por quartzo e feldspato potássico, eles concluíram uma variação química e mineralógica extremamente semelhante em todos os perfis estudados, abundância de caulinita formada por alteração do feldspato e pequenas quantidades de esmectita e illita em regiões de estação seca pronunciada.

GOLDICH 1938 estudou os efeitos do intemperismo de rocha nas mudanças mineralógicas de algumas localidades selecionadas em rochas granitoides. A partir deste estudo, ele foi capaz de estabelecer uma série de estabilidade de intemperismo químico esquematizada no quadro 1 abaixo.



Quadro 1. Esquematização da série de estabilidade de intemperismo químico. Fonte: Adaptado de (GOLDICH, 1938).

3.5. Difração de Raios-X

Os raios X são radiações eletromagnéticas que ao incidirem em um material cristalino, interagem com seus elétrons, que serão excitados e vibrarão com a mesma frequência do feixe incidente emitindo raios-X em todas as direções com a mesma frequência do feixe incidente, logo, cada átomo pode ser visto como uma fonte de emissão esférica de radiação (princípio de Huyghens).

Ao se incidir um feixe de raios-X sobre um cristal, onde os átomos estão regularmente espaçados, cada átomo será uma fonte de emissão esférica de radiação interferindo-se mutuamente. Nestas condições poderá haver interferências construtivas em ângulos determinados pela Lei de Bragg (Equação 1) e/ou interferências destrutivas nas demais direções. A difração ocorrerá quando houver espalhamento dessa radiação incidente ocorrendo interferência construtiva em ângulos específicos. Para que isso seja possível, é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza da distância entre os planos atômicos da estrutura cristalina (CULLITY, 1967).

As superposições de duas ondas podem ocorrer de três modos: dobrando a intensidade, se interferindo ou se anulando completamente. Esta situação é que define o espectro dos Raios-X da análise de uma estrutura cristalina. Considere os planos cristalinos formados por átomos ordenados conforme mostra a Figura 10.

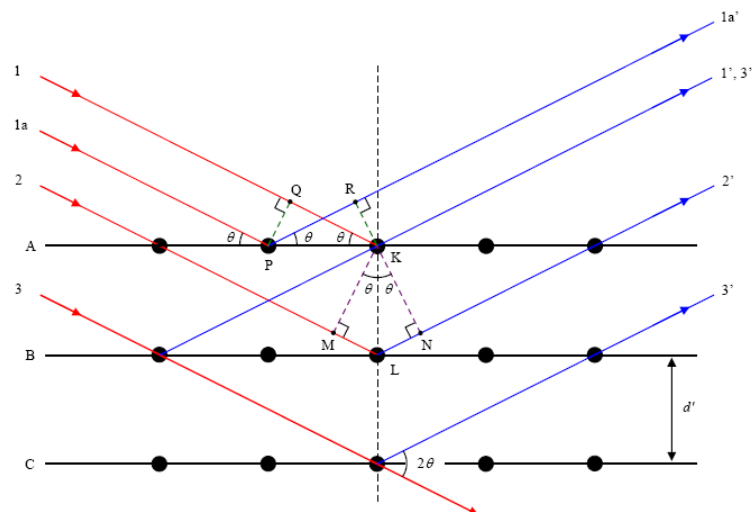


Figura 10. Esquema da difração de Bragg. Fonte: (JENKINS, 1996).

A lei de Bragg estabelece as condições necessárias para que as interferências construtivas aconteçam dadas por:

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

Onde: $n = 1, 2, 3, \dots$ λ é comprimento de onda dos raios-X em Angstrom ($\text{\AA}$), d é distância interplanar, θ é o ângulo de incidência ou reflexão do feixe incidente.

Cada cristal possui uma relação geométrica entre o espaçamento basal e os parâmetros de rede. Ao analisar o padrão de difração de um cristal verificam-se diferentes intensidades para os picos referentes a diferentes planos. Baseado nos aspectos geométricos da Lei de Bragg espera-se que os picos apresentem a mesma intensidade visto que há interferência construtiva, porém, há vários aspectos físicos que interferem na intensidade. Um aspecto a ser considerado é o fator de espalhamento atômico, que indica o quanto um átomo pode espalhar a um dado ângulo e certo comprimento de onda. Tais interferências podem estar relacionadas a fatores instrumentais, intrínsecos ao material ou à preparação de amostras, que podem influenciar a intensidade, posição angular e a forma dos picos de um difratograma (KLUG E ALEXANDER, 1974).

O aspecto mais importante dos cálculos de intensidade é o fator de estrutura. Este termo refere-se à interferência entre os átomos de dispersão em uma célula unitária de um cristal. Se houver mais de um átomo em uma célula unitária (por exemplo, uma rede cúbica centrada na face tem quatro átomos em uma célula unitária), a intensidade de certos planos cristalográficos pode se tornar extinta devido à interferência entre átomos em diferentes planos (BLEICHER e SASAZAKI, 2000). O fator de estrutura de intensidade pode ser calculado pelo fator de estrutura F_{hkl} como mostra a Equação 2.

$$F_{hkl} = \sum_n^N f_n \exp[2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)] \quad (2)$$

Assim como o fator de espalhamento atômico (f), o fator de estrutura é um quociente de duas amplitudes, no caso, a amplitude da onda espalhada por todos os átomos da célula unitária e a amplitude da onda espalhada por um elétron, ou seja, deve-se calcular o somatório para todos os N átomos na célula unitária. A razão de F ser um número complexo (observe o i no expoente de e) é que ele expressa tanto a amplitude quanto a fase da onda.

A partir do difratograma obtido para um material é possível ler informações sobre as propriedades dos diferentes compostos cristalinos. Materiais cristalinos podem ser analisados de acordo com os seguintes métodos: análise qualitativa e quantitativa de fases, determinação de rede cristalina e parâmetros de rede, refinamento estrutural, determinação do tamanho do cristalito, tensão residual, análise de textura e estudo de defeitos cristalino.

Certas propriedades intrínsecas ao material, fatores instrumentais geométricos e outros relacionados à preparação de amostras podem influenciar na intensidade, posição e perfil dos picos presentes em um difratograma. Tais aspectos são extremamente relevantes, pois afetam diretamente a qualidade do difratograma, visto a importância da largura e intensidade dos picos difratados na determinação de tamanhos de grãos e parâmetros de rede, assim como a posição dos picos na determinação correta de espaçamentos interplanares.

Os principais interferentes instrumentais estão relacionados ao desalinhamento do equipamento e ao uso de fendas e comprimento de onda inadequado. A radiação $K\alpha$ é a radiação de interesse na difratometria de raios X e é composta por duas radiações $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ que têm comprimentos de onda muito próximos onde nem sempre são individualizadas em picos separados, sendo responsáveis pela assimetria dos picos principalmente em baixos ângulos. O comprimento de onda utilizado na radiação deve satisfazer a Lei de Bragg para que haja interferências construtivas, o comprimento de onda errado causa alterações no background, perda de resolução do difratograma e perda da intensidade de picos de fases cristalinas. A utilização de uma abertura maior na fenda divergente para o feixe incidente resulta em aumento das intensidades dos picos, por outro lado, fendas divergentes mais estreitas restringem a incidência dos raios X e garantem que o porta amostras não seja irradiado, evitando que picos do material do porta amostras apareçam no difratograma (CULLITY, 1967; KLUG e ALEXANDER, 1974; MCCUSKER, 1999).

Dentre os fatores intrínsecos à amostra podemos relatar a orientação preferencial de determinados minerais que corresponde à tendência dos cristais de um mineral moído de se orientarem em determinadas direções segundo um plano cristalográfico preferencial ocasionando aumento das intensidades dos picos correspondentes aos planos de clivagem levando à alteração das intensidades relativas das reflexões dos planos cristalográficos podendo, ainda, gerar deslocamento de picos, presença de quantidades significativas de materiais amorfos que modifica o background dos difratogramas, tornando-o não linear. Tal fenômeno pode causar dificuldades na separação de picos pouco intensos, que não se destacam claramente do background e temperatura do material, que em maiores temperaturas, a amplitude das vibrações aumenta resultando em expansão da célula unitária com consequente modificação nas distâncias interplanares e deslocamento de picos podendo ainda diminuir as intensidades dos picos difratados e causar aumento da intensidade de background (GOBBO, 2003; ANTONIASSI, 2010).

Fatores relacionados à preparação de amostras são considerados as maiores fontes de erro para as três informações fundamentais de cada reflexão: posição angular, intensidade e perfil de pico. A superfície da amostra precisa ficar perfeitamente nivelada à superfície do porta amostra para garantir a geometria parafocal Bragg-Brentano evitando o deslocamento das posições dos picos. As amostras em forma de pó garantem que todos os planos cristalinos estejam expostos ocorrendo a reflexão de todos os planos possíveis possibilitando a determinação dos picos.

3.6. Método Rietveld

O método de Rietveld é uma ferramenta de análise estrutural, potencialmente utilizada em análise quantitativa de fases, em especial, para materiais cristalinos não disponíveis na forma monocristalina. O método foi inicialmente desenvolvido para refinamento de dados de difratometria de nêutrons, e após desenvolvimento de funções que descrevem o perfil dos picos para a radiação de raios X, (MALMROS e THOMAS, 1977; YOUNG, 1977), foi adaptado para ser utilizado na difratometria de raios X.

O método baseia-se em uma simulação do perfil difratométrico a partir das estruturas cristalinas, permitindo a extração de um maior número de informações a partir do difratograma. O método analisa o perfil de padrão difratométrico como um todo e utiliza as intensidades individuais de cada passo angular, permite ainda o refinamento de estruturas cristalinas complexas e a determinação quantitativa de fases a partir do difratograma com ótima precisão (RIETVELD, 1969; WILL, 2006).

Para aplicação deste método é necessário conhecer previamente a estrutura das fases presentes na amostra e obter informações cristalográficas sobre elas, tais como grupo espacial e posições dos átomos na célula unitária. A partir dessas estruturas, é modelado um difratograma calculado da amostra que determina a intensidade calculada em cada passo angular. O refinamento pelo método de Rietveld consiste na aproximação do perfil difratométrico calculado com o perfil difratométrico observado através do método dos mínimos quadrados. A qualidade e eficiência do refinamento são verificadas através de indicadores estatísticos e numéricos que são considerados durante o processo do cálculo e no término do refinamento. O R_{WP} (R-weighted pattern) é um dos índices que melhor reflete a qualidade do processo de refinamento por ter no numerador o resíduo que é minimizado.

A quantidade minimizada no refinamento é a função residual S_y dos mínimos quadrados dada por:

$$S_y = \sum W_i (Y_i - Y_{ci})^2 \quad (3)$$

em que:

W_i = peso de uma média ponderada

Y_i = intensidade observada no i ésimo passo,

Y_{ci} = intensidade calculada no i ésimo passo.

Rietveld aplicou um modelo analítico para o cálculo da intensidade para definir um padrão calculado que melhor se ajusta ao padrão observado, dado pela equação:

$$Y_i(calc) = \sum_{j=1}^{N_{fases}} S_j \sum_{k=1}^{N_{picos}} L_{Pk} |F_{k,j}|^2 G_j (2\theta_i - 2\theta_{k,j}) A_j P_{k,j} + bkg_i$$

(4)

Onde:

S = Fator de escala

L_{Pk} = Fator de polarização

$|F_{k,j}|^2$ = Fator de estrutura

G_j = Função do perfil de reflexão

A_j = Fator de absorção

$P_{k,j}$ = Função de orientação preferencial

bkg_i = Background

Esta equação contém os parâmetros variáveis necessários para o ajuste do padrão de difração observado. O refinamento leva sempre em consideração a sobreposição dos picos de todas as fases presentes e as contribuições do ruído de fundo. Durante o refinamento, parâmetros denominados globais e específicos de cada fase constituinte e parâmetros instrumentais que afetam fisicamente os difratogramas, podem ser considerados, calculados e compensados, tais como parâmetros geométricos das fases presentes, parâmetros de rede e de perfil (YOUNG, 2002; MCCUSKER, 1999). São esses os parâmetros:

- Parâmetros individuais para cada fase:
 - x_j y_j z_j , B_j e N_j (posições atômicas, parâmetro termal isotrópico e multiplicador de ocupação do sítio, respectivamente, todos para o $j^{\text{ésimo}}$ átomo na célula unitária;
 - Fator escala;
 - Parâmetros de largura de perfil de picos (u, v e w);
 - Parâmetros da célula unitária;
 - Fator temperatura total (b overall);
 - Parâmetro termal anisotrópico individual;
 - Orientação preferencial;
 - Tamanho de cristalitos e micro-tensões (parâmetros de perfil de pico);
 - Extinção.

- Parâmetros globais
 - Zero do goniômetro (2θ -Zero);
 - Perfil instrumental;
 - Assimetria do perfil;
 - Linha do background;
 - Comprimento de onda;
 - Deslocamento da amostra;
 - Transparência da amostra;
 - Absorção.

A Figura 11 apresenta alguns exemplos de curvas de refinamento para uma mesma amostra, evidenciando a curva observada e calculada e o resíduo, para que o refinamento seja satisfatório, a linha que representa o difratograma calculado deve se sobrepor à linha do difratograma observado, sendo assim, a linha de diferença deve se aproximar de uma reta.

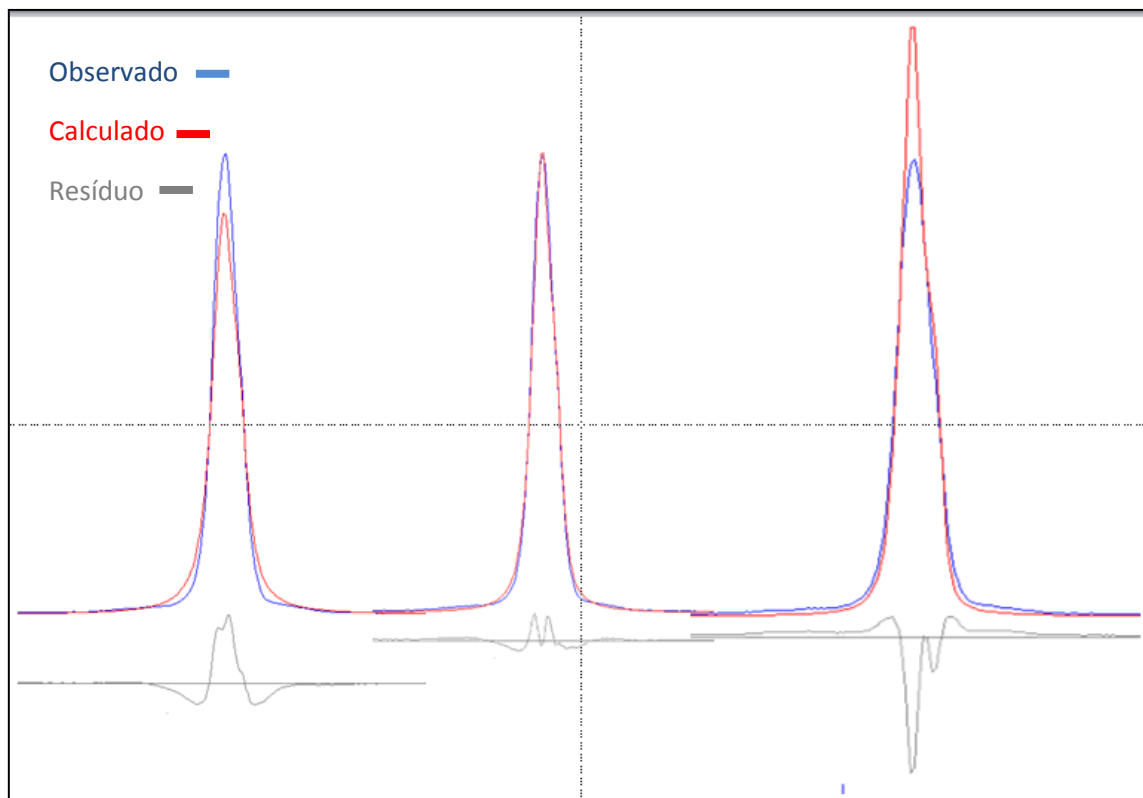


Figura 11. Comparação da curva de refinamento para mesma amostra. Fonte: Autor próprio.

ANGELICA E POLLMANN (2002) fizeram um estudo da quantificação de minérios de ferro através do método de Rietveld evidenciando a confiabilidade da quantificação obtida

a partir deste método utilizando parâmetros ideais relacionados a tempo de moagem, métodos de preparação de amostras e condições do difratômetro de raios-x para a preparação e análise de cada minério de ferro particular. SILVA, OLIVEIRA e FERNANDES (2011) evidenciaram a influência da orientação preferencial da muscovita que pode levar a caracterizações erradas devido a deslocamento de picos, minimizando essa influência com o preparo adequado da amostra reduzindo o efeito da orientação preferencial nos padrões de DRX, não sendo necessário alterar as condições do difratômetro.

Um estudo realizado por (SANT'AGOSTINO *et. al*, 2005) em amostras de bauxita evidenciou que as análises por DRX-Rietveld mostraram resultados compatíveis com os obtidos por caracterização para fins de apoio ao beneficiamento mineral, além de terem possibilitado maior detalhamento dos minerais maiores e menores constituintes, bem como discriminar espécies de hidróxidos de alumínio e tipos de minerais de ferro, se mostrando assim um excelente recurso analítico e rápido para a quantificação de bauxita. NISTOR *et al*, 2016 determinou a composição mineralógica de três amostras de quartzito, selecionadas como estudo de caso para verificar a viabilidade precisão de diversas técnicas experimentais comumente utilizadas em geometurgia e petrografia, evidenciando uma eficácia do método de Rietveld por DRX de acordo com os resultados obtidos pelo cálculo de química em massa.

CIRUJEDA *et. al* 1995 utilizou o método do pó através do refinamento de Rietveld de corpo rígido para determinação estrutural de um sólido molecular ligado a hidrogênio utilizando o conhecimento da geometria molecular. A estrutura foi concluída a partir do corpo rígido confirmando que a agregação molecular neste material é direcionada por ligações de hidrogênio. SCHMIDT, 1999 refez a estrutura de um pigmento através do método de Rietveld de corpo rígido a partir do sincrotron, obtendo um cristal de moléculas planas conectadas por ligações de hidrogênio formando uma rede tridimensional.

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais

A primeira etapa desse trabalho consiste em um estudo mineralógico qualitativo e quantitativo em amostras de agregado graúdo. Foi coletada por uma equipe da UFPB 67 amostras de rochas, sendo elas em sua maioria originadas de locais distintos do nordeste brasileiro entre o estado de Sergipe e Ceará, e apenas duas amostras fora da região nordeste, com origem em Brasília – DF e Villa de Leyva – Colômbia. Essa coleta foi realizada em obras, jazidas, depósitos e beneficiamentos onde é possível observar um mapeamento de suas localizações na Figura 12, conhecendo assim o comportamento químico e mineralógico dessa região. Todas as amostras foram identificadas e suas nomenclaturas foram designadas pela sigla AB (amostra de brita) seguinte do número de coleta, exemplo: AB34. Em seguida foram dispostas em papel milimetrado para obtenção de fotografias macroscópicas das amostras para comparação e análise visual entre elas, como pode ser visto na Figura 13.

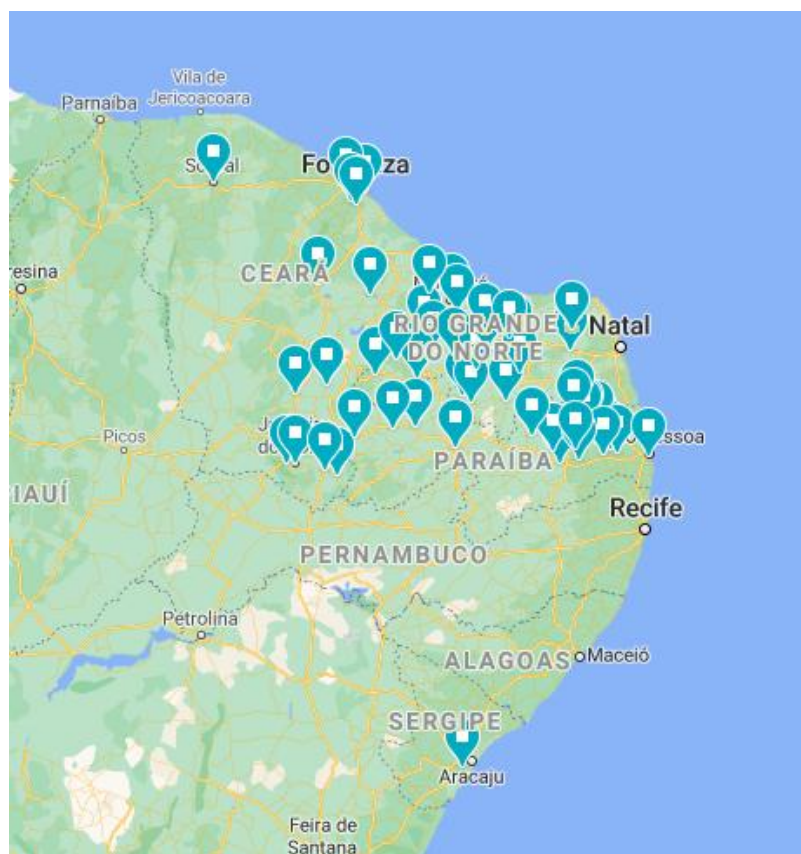
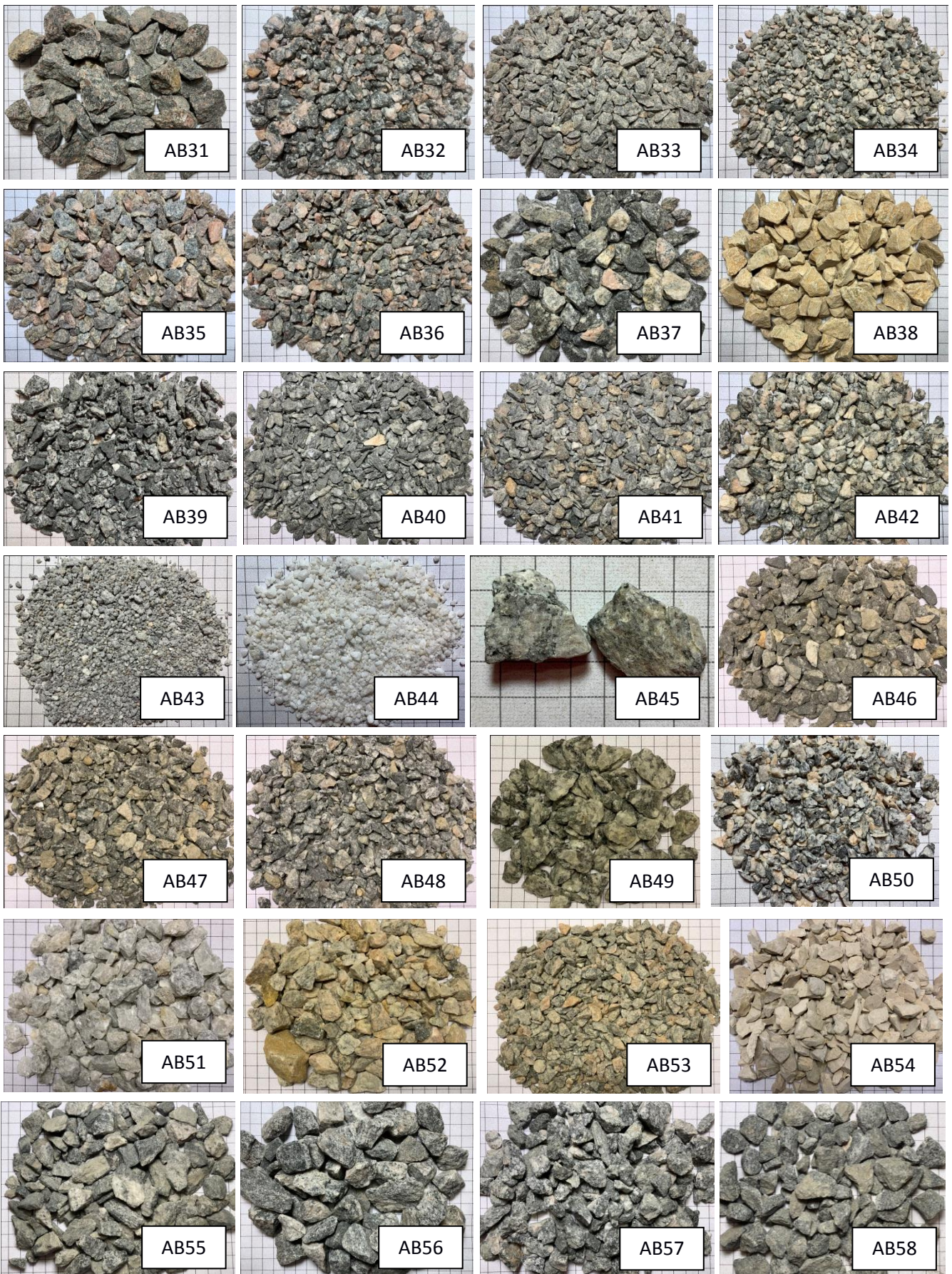


Figura 12. Mapeamento das amostras coletadas pelo nordeste brasileiro. Fonte: Autor próprio.





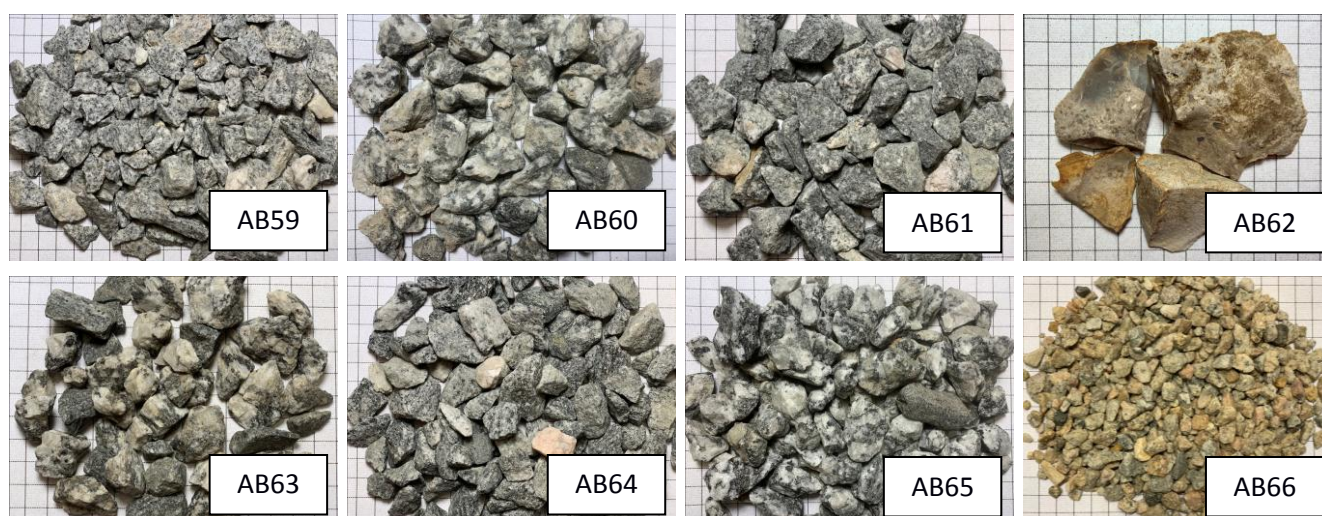


Figura 13. Fotografia macroscópica das amostras coletadas. Fonte: Autor próprio.

Em seguida todas as 67 amostras foram submetidas à moagem em moinho de mandíbulas e posterior peneiramento em malha 325 ABNT para que fosse obtida a granulometria desejada para dar inícios às caracterizações e ensaios desejados.

Uma segunda etapa desse trabalho consiste em um estudo de refinamento estrutural do quartzo a partir da introdução de um corpo rígido para 15 agregados grãos coletados por ANDRADE (2019) em pedreiras comerciais em atividade, localizadas em regiões específicas nos estados de Pernambuco, Alagoas e Sergipe. A qualidade do difratograma obtido no ensaio de difração de Raios-X interfere diretamente na qualidade do refinamento, sendo assim, essas amostras foram utilizadas para esta etapa do trabalho por terem sido submetidas a melhores condições de ensaio de difração de raios X apresentando assim difratogramas de melhor qualidade.

4.2. Métodos

4.2.1. Difratometria de Raios-X (DRX)

A difração de raios X em pó (DRX) foi realizada em Equipamento BRUKER D2 PHASER com radiação $\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 30mA, modo de varrimento de passos (0,02°/passo, 1s/passos) e variação angular de incidência de 5° a 60° 2 θ , no Laboratório de Caracterização Microestrutural da UFPB. O difratograma foi coletado e tratado utilizando os programas de computação XPERT e TOPAS (*Total Pattern Analysis Software* ®) para identificação das fases mineralógicas e posterior realização do refinamento Rietveld, onde foi possível a realização de análise qualitativa e quantitativa. O sistema cristalográfico usado teve como base as estruturas cristalinas publicadas segundo a ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

4.2.2. Espectroscopia por fluorescência de Raios-X (FRX)

As amostras selecionadas foram submetidas a análises químicas através do equipamento Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X modelo XRF-1800 da Shimadzu localizado no Laboratório de Solidificação Rápida da UFPB e sob a responsabilidade de técnicos próprios. A partir dessa análise foi possível obter os componentes químicos presentes em cada amostra e suas respectivas concentrações.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Composição Química

A Tabela 5 apresenta as relações das composições químicas das amostras de britas obtidas por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), identificando os percentuais de óxidos presentes em cada amostra, como: SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , Fe_2O_3 , MgO e álcalis equivalente que foi obtido a partir da expressão $(\% \text{K}_2\text{O} + 0,658\% \text{Na}_2\text{O})$. As concentrações de óxido de cálcio (CaO), óxido de sódio (Na_2O) e óxido de potássio (K_2O) na composição química das rochas conjugadas com a composição química dos minerais permite orientar a análise mineralógica, como na determinação do tipo de feldspato presente na amostra tendo em vista a variação do teor de Ca, Na e K na solução sólida dos mesmos.

Esses teores permitem apenas ajudar na determinação das fases, uma vez que não se pode garantir que, por exemplo, o cálcio total dosado na rocha seja proveniente apenas dos plagioclásios, já que outros minerais que possuem cálcio em suas composições químicas também estão presentes nas rochas, como, por exemplo, a hornblenda, calcita e dolomita.

A amostra AB27 e AB35, por exemplo, apresentam alto teor de potássio (6,80% e 6,74% respectivamente) quando comparado com as demais amostras, sendo assim esperado que se identifique a presença de álcalis feldspatos na caracterização mineralógica. Desconsiderando os altos teores de cálcio para as amostras calcárias, podemos citar as amostras AB21 e AB39 que apresentam alto teor de cálcio (7,36% e 7,17% respectivamente) entre os padrões de amostras do tipo gnaiss e granito, sendo assim é esperada a identificação da presença de plagioclásios com alto teor de cálcio, como a anortita.

Tabela 5. Composição química das amostras de brita (% em peso).

Ref.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Outros	Eq. Alc.
AB 01	97,64	0,48	0,07	0,03	0,29	0,96	0,13	0,36	0,0879
AB 02	62,24	15,00	2,82	4,96	5,18	5,39	1,64	2,75	6,8192
AB 03	10,14	3,45	-	0,66	82,00	2,23	0,99	0,50	0,6659
AB 04	90,63	4,37	1,00	1,87	0,72	0,77	0,11	0,48	2,5367
AB 05	70,61	14,44	2,72	5,16	2,91	2,30	0,63	1,19	6,9583
AB 06	59,63	21,76	7,67	6,07	1,34	2,31	0,07	1,12	11,1224
AB 07	71,96	14,49	2,77	5,75	1,74	2,04	0,37	0,83	7,5769
AB 08	70,70	14,32	3,17	5,62	2,12	2,27	0,76	1,00	7,7095
AB 09	66,37	14,39	3,33	4,13	4,18	4,79	1,02	1,74	6,3358
AB 10	65,55	15,26	2,95	5,06	4,12	4,46	1,00	1,55	7,0104
AB 11	69,49	13,60	2,62	5,22	2,42	4,59	0,56	1,47	6,9509
AB 12	67,22	15,02	2,57	5,88	2,77	4,20	0,66	1,65	7,5809
AB 13	70,47	14,55	3,04	3,50	2,13	3,52	1,71	1,05	5,5069
AB 14	70,67	14,29	3,12	5,71	2,11	2,25	0,78	1,03	7,7703
AB 15	66,12	15,42	4,03	4,34	3,71	3,16	1,61	1,56	6,9995
AB 16	66,58	15,21	2,81	5,98	3,11	3,62	0,73	1,92	7,8335
AB 17	52,52	13,89	1,57	2,60	19,73	4,92	3,21	1,52	3,6435
AB 18	35,40	9,86	0,67	1,09	40,19	5,96	3,95	2,86	1,5347
AB 19	73,37	15,33	1,64	6,78	0,65	1,00	0,81	0,37	7,8695
AB 20	64,51	17,03	3,03	4,22	4,12	3,90	1,34	1,81	6,2189
AB 21	59,50	16,67	2,36	2,27	7,36	6,26	3,17	2,37	3,8302
AB 22	68,67	18,01	2,86	5,95	1,40	1,60	0,42	1,05	7,8390
AB 23	54,21	18,07	3,65	0,28	4,20	10,73	3,88	4,93	2,6919
AB 24	63,70	18,13	2,27	3,76	2,56	5,79	2,29	1,47	5,2561
AB 25	70,87	15,69	2,94	4,92	1,97	2,09	0,57	0,91	6,8656
AB 26	68,94	16,58	2,63	4,55	3,18	2,27	0,59	1,22	6,2902
AB 27	71,47	15,69	2,54	6,80	1,41	1,16	0,06	0,82	8,4859
AB 28	66,14	18,19	2,42	5,38	1,41	3,97	1,23	1,20	6,9851
AB 29	66,07	18,80	2,63	4,42	3,32	2,75	0,91	1,06	6,1548
AB 30	60,85	16,11	2,10	4,92	4,84	6,11	3,17	1,88	6,3035
AB 31	63,23	16,40	2,42	5,16	3,69	4,92	2,36	1,81	6,7659
AB 32	66,01	16,87	2,81	6,26	2,52	3,30	0,78	1,41	8,1214
AB 33	67,15	17,85	2,74	5,45	2,28	2,51	0,61	1,38	7,2562
AB 34	70,01	16,74	2,60	5,73	1,94	1,89	0,41	0,63	7,4513
AB 35	68,40	17,88	2,44	6,74	1,49	1,91	0,33	0,76	8,3549
AB 36	65,48	17,43	2,38	6,24	2,25	4,12	0,63	1,43	7,8175
AB 37	67,03	15,78	2,50	3,29	3,70	4,90	1,38	1,39	4,9446
AB 38	2,51	0,94	-	0,18	94,06	0,60	11,96	0,49	0,1856
AB 39	52,63	13,93	3,03	2,60	7,17	12,09	3,31	5,21	4,6027
AB 40	58,21	15,44	2,86	3,64	5,80	8,87	2,36	2,77	5,5343
AB 41	67,91	15,08	3,17	5,25	2,61	3,90	0,74	1,31	7,3389
AB 42	68,81	14,48	2,78	6,31	1,82	4,13	0,33	1,30	8,1415
AB 43	1,74	0,57	0,19	0,07	95,39	0,46	-	1,54	0,2053
AB 44	2,61	0,52	-	0,02	71,23	0,67	24,56	0,36	0,0264
AB 45	66,23	15,24	3,04	4,90	3,09	4,35	1,04	2,07	6,9098
AB 46	57,06	14,48	1,96	2,52	5,95	11,51	2,39	4,13	3,8096
AB 47	54,23	13,22	1,66	3,30	6,35	14,23	2,28	4,73	3,6045
AB 48	59,37	13,13	1,83	3,33	5,06	10,79	2,91	3,58	4,0097
AB 49	64,52	14,35	2,01	3,67	3,69	8,23	1,24	2,29	4,8538
AB 50	71,91	12,00	3,57	4,38	1,99	4,18	0,68	1,39	6,7349
AB 51	2,04	0,26	-	0,03	95,02	0,65	-	1,98	0,0313
AB 52	70,44	14,65	3,47	6,16	1,65	2,40	0,22	0,97	8,4527
AB 53	71,14	15,42	3,32	5,66	1,61	1,91	0,20	0,76	7,8573
AB 54	2,17	0,84	-	0,16	93,61	0,71	1,96	0,52	0,1612
AB 55	59,60	10,95	5,73	0,44	6,33	11,44	3,72	1,74	4,2235
AB 56	59,19	16,64	3,71	0,88	6,36	8,87	2,42	1,89	3,3257
AB 57	58,61	16,12	3,20	4,40	5,01	7,03	2,75	2,84	6,5124
AB 58	60,90	11,86	4,76	2,19	4,62	9,80	3,57	2,26	5,3297
AB 59	73,56	12,05	3,64	4,83	1,52	2,79	0,51	1,05	7,2363
AB 60	66,88	12,28	3,97	2,84	4,01	6,24	1,26	2,47	5,4664
AB 61	64,23	12,50	3,54	3,19	4,71	7,16	2,55	2,08	5,5327
AB 62	57,22	15,97	2,98	3,07	0,31	16,55	0,72	3,13	5,0451
AB 63	65,28	12,57	3,82	3,18	4,18	6,73	1,85	2,36	5,7027
AB 64	66,96	12,32	4,32	0,66	5,57	6,65	2,21	1,26	3,5162
AB 65	65,84	13,08	4,24	3,22	3,85	6,44	1,09	2,19	6,0168
AB 66	41,08	18,60	3,52	0,10	2,76	28,68	1,65	3,56	2,4255
AB 67	73,95	7,88	0,44	0,19	0,20	14,65	0,43	2,23	0,4880
AB 68	73,95	7,88	0,44	0,19	0,20	14,65	0,43	2,23	0,4880

A partir das relações da composição química é possível observar que com o aumento do teor de sílica nas amostras, houve um aumento do equivalente alcalino, como pode ser visto na Figura 14.

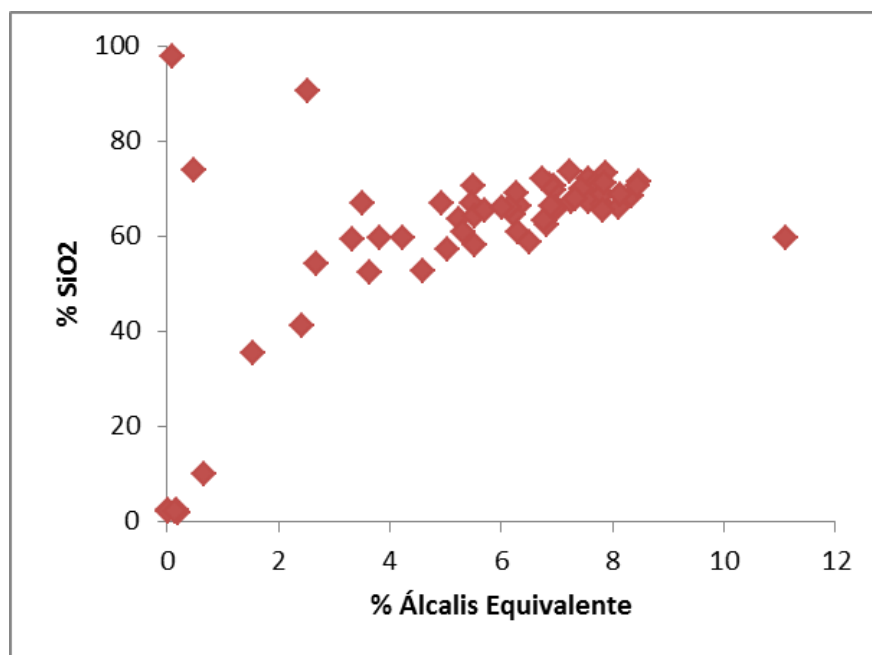


Figura 14. Influência do teor de sílica no equivalente alcalino.

5.2. Composição Mineralógica

Foi realizada a identificação mineralógica das amostras com o auxílio de softwares capazes de identificar as fases presentes na amostra a partir dos picos apresentados no difratograma. Os principais minerais encontrados foram o quartzo, micas, feldspatos, hornblenda, calcita e dolomita.

Como já citado anteriormente e evidenciado na figura 9 por um diagrama triangular, cujos vértices são KAlSi_3O_8 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ e $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, correspondendo respectivamente aos minerais ortoclásio, albita e anortita, esses se diferenciam no geral por serem soluções sólidas substitucionais variando a composição dos elementos K, Na e Ca. Os feldspatos apresentam estruturas extremamente semelhantes que ao comparadas no difratograma apresentam uma sobreposição dos picos principais dessas fases como pode ser visto na Figura

15. Esse foi um desafio a ser considerado na identificação das fases a partir do software do XPERT.

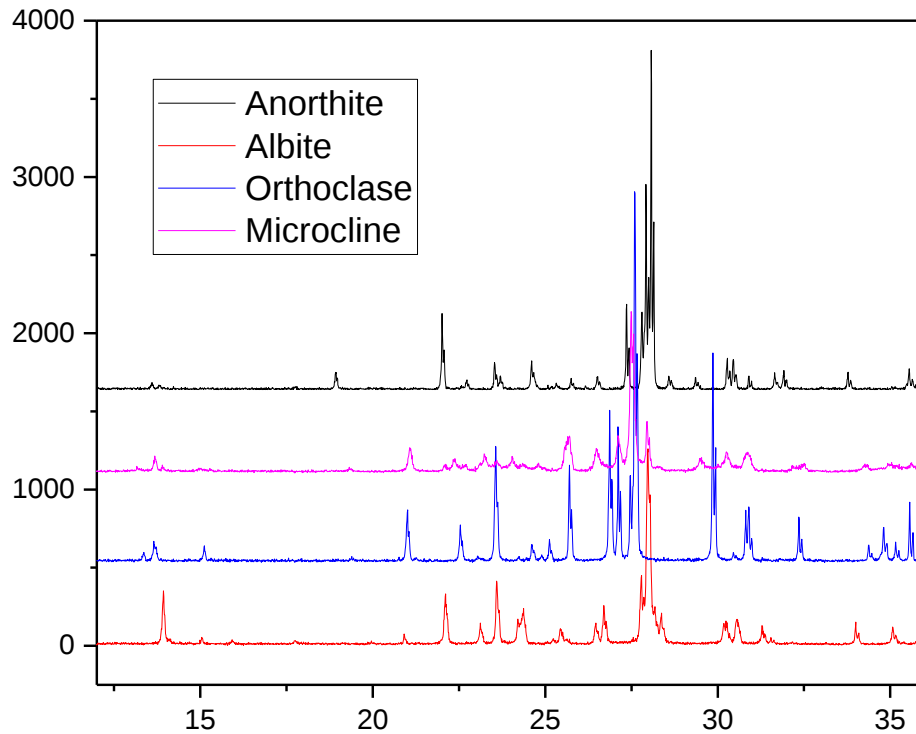


Figura 15. Difratoograma característico das fases de feldspato: anortita, albita, ortoclásio e microclíneo.

Na figura 16 é considerada apenas a região de maior intensidade de picos principais do difratograma, onde podemos perceber uma semelhança das fases albita e anortita que apresentam o seu pico principal de maior intensidade deslocado para a direita, e uma semelhança entre as fases ortoclásio e microclíneo que apresentam o pico de maior intensidade deslocado um pouco para a esquerda. Esses detalhes facilitam um pouco na hora da identificação da fase mineral e escolha da carta cristalográfica, mas se tratando de rochas que apresentam uma gama de fases minerais, a já difícil identificação do feldspato correto se confunde com outros picos sobrepostos de outras fases minerais que possam vir a aparecer na rocha.

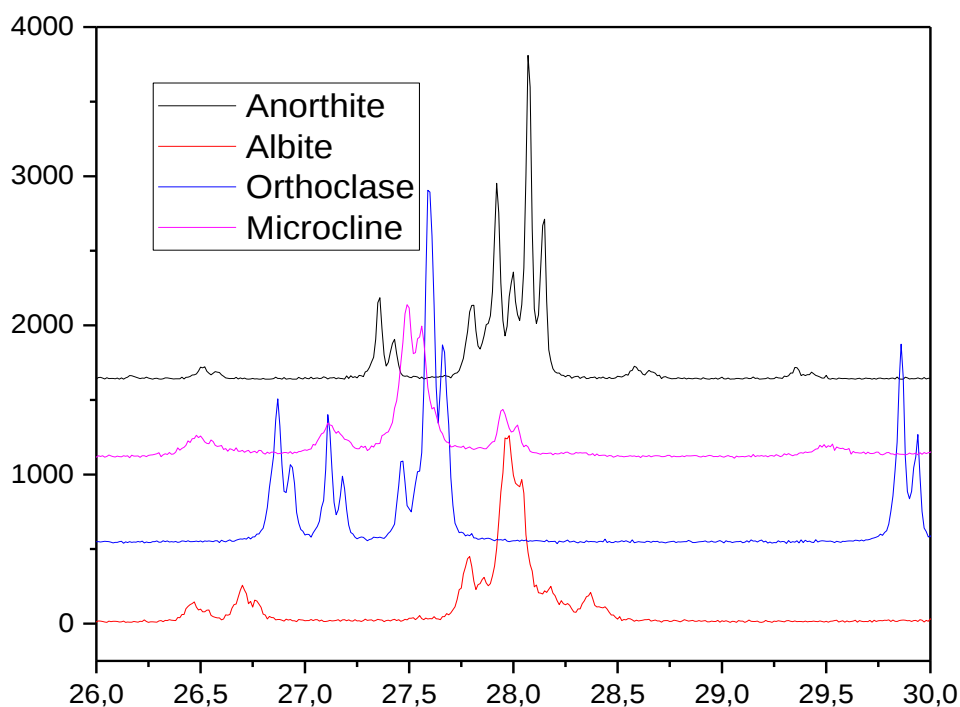


Figura 16. Comparação dos picos de maior intensidade das fases de feldspato: anortita, albita, ortoclásio e microclíneo para a faixa de angulação 2θ 26 a 30.

A amostra AB21, por apresentar considerável teor de cálcio (7,36%), como citado anteriormente nos resultados de composição química, será utilizada para exemplificar a seguir o passo a passo da identificação das fases mineralógicas por meio do XPERT. Ao ser realizada uma busca, o XPERT identifica as possíveis cartas cristalográficas compatíveis com as fases mineralógicas presentes na amostra. Como as amostras possuem altos valores de sílica, e o quartzo é uma estrutura estável presente em quase todas as amostras, o programa rapidamente identificava a presença dessa fase mineralógica, além do quartzo, as micas e hornblenda apresentam picos cristalográficos bem visíveis e definidos no difratograma que permitiam a rápida identificação dessas fases.

Na figura 17 é possível identificar a sugestão de cartas cristalográficas dos feldspatos, entre eles: anortita, albita e labradorita. Como era conhecido o considerável teor de cálcio (7,36%) na amostra AB21 e que a mesma não apresentava fase calcária como caulinita ou dolomita, era de se esperar a presença de plagioclásios como a anortita, que foi confirmada a partir da comparação dos picos confrontados da carta e da amostra juntamente com as distâncias interplanares e intensidade dos picos.

Structure Plot			Fourier Map			Distances and Angles					
Pattern List			Scan List		Peak List	Anchor Scan Data		Object Inspect			
Accepted Ref. Pattern: 01-083-2465			↑↓			—					
	No.	Visible	Ref. Code	Compound N...	Chemical Formula	Score	Scale...	Semi...			
▶	1	☒	01-083-2465	Quartz	SiO2	44	0,295	46			
	2	☒	00-042-1437	Phlogopite-1\...	K (Mg , Fe)3 (Al , Fe) S...	23	0,924	26			
	3	☒	01-071-1062	Hornblende	K.3 Na.5 Ca1.7 Mg3.6 F...	9	0,204	29			
Selected Candidate: 00-041-1481			↑↓								
	No.	Ref. Code	 S...	Compound Name	Chemical Fo...	Sca...	Displa...	ML	NML	TL	RIR
	1	00-041-1480	33	Albite, Ca-rich, ...	(Na , Ca) Al...	0,675	0,000	14	5	52	1,060
▶	2	00-041-1481	31	Anorthite, Na-ric...	(Ca , Na) (...	0,572	0,000	13	4	43	0,730
	3	01-076-0927	26	Albite calcian low	(Na0.84 Ca...	0,236	0,000	19	6	115	0,610
	4	00-041-1486	25	Anorthite, ordered	CaAl2 Si2 O8	0,530	0,000	13	5	58	0,410
	5	00-018-1202	23	Anorthite, Na-ric...	(Ca , Na) (...	0,504	0,000	18	7	52	0,000
	6	01-078-0434	20	Labradorite	Na0.45 CaO...	0,645	0,000	17	4	115	0,580
	7	00-003-0499	20	Labradorite	(Na0.4 CaO...	0,290	0,000	6	3	20	0,000
	8	00-010-0393	20	Albite, disordered	Na (Si3 Al) ...	0,263	0,000	13	3	42	0,000

Figura 17. Software XPERT sugerindo as cartas cristalográficas compatíveis com a amostra AB21.

Após a seleção da carta cristalográfica da anortita, é possível verificar um pico de alta intensidade entre o ângulo 2θ 29,5 e 30 como pode ser visto na Figura 18. Esse pico é característico do ortoclásio como evidenciado na figura 14 anteriormente, se destacando assim dos demais feldspatos. A figura 19 contempla a identificação das fases mineralógicas para a amostra AB21. Todas as amostras passaram pelo mesmo processo de identificação de fases no XPERT levando em consideração a composição química das amostras, a presença e intensidade de picos e a distância interplanar das cartas cristalográficas em comparação com as distâncias interplanares características de cada amostra.

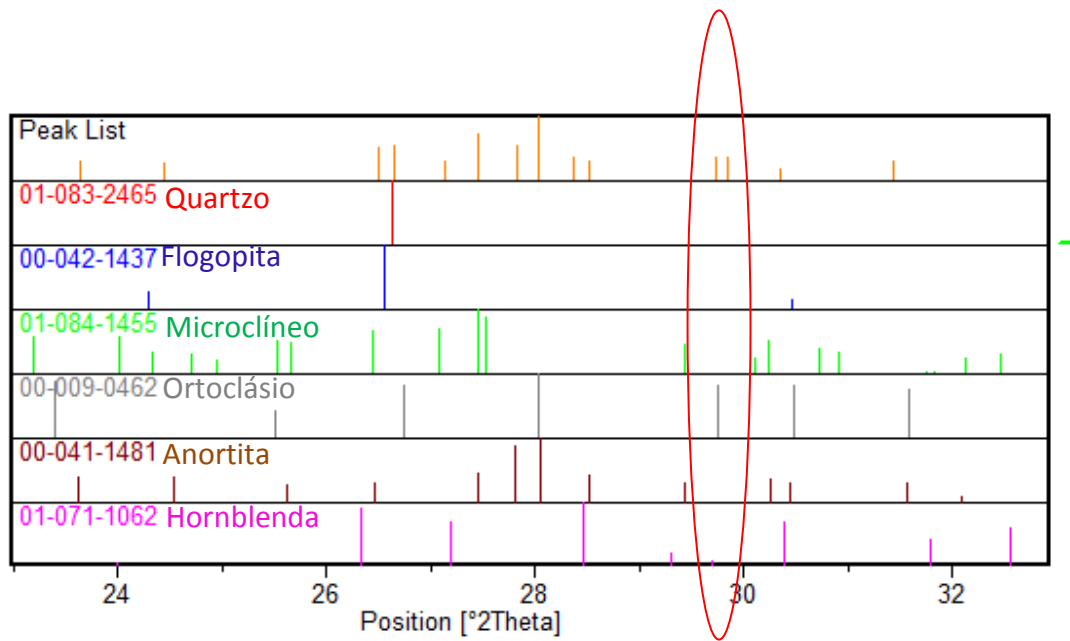


Figura 18. Comparação entre os picos apresentados nas fases mineralógicas selecionadas e o pico da amostra com detalhe no pico característico do ortoclásio.

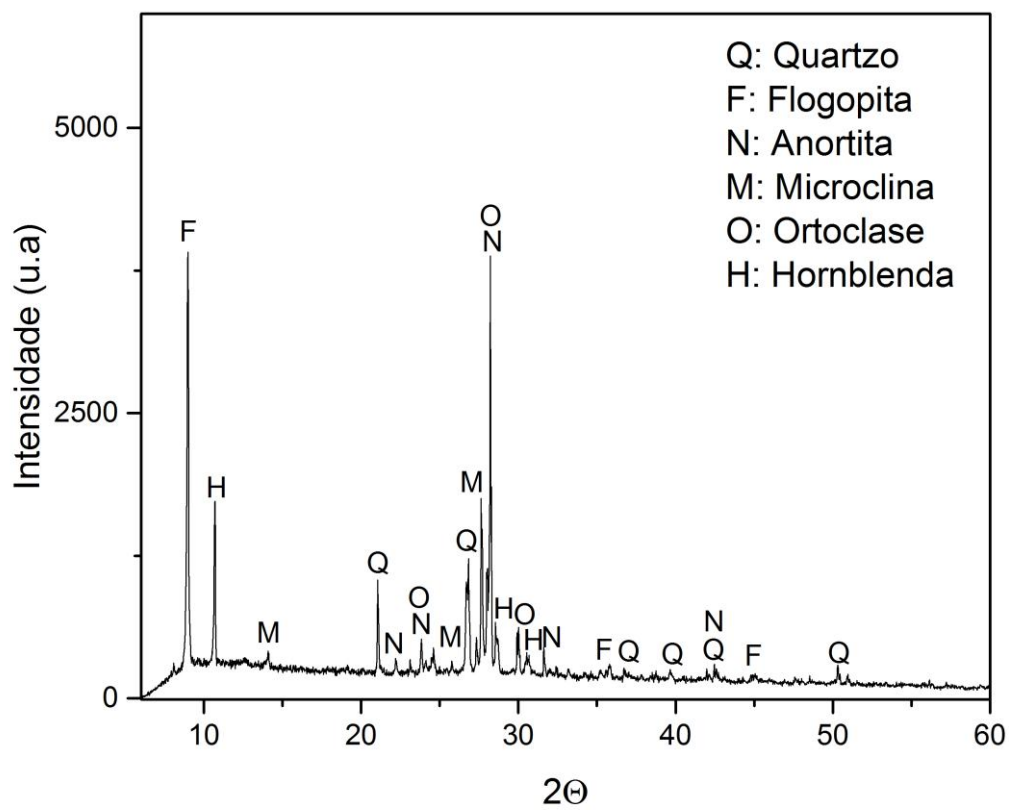


Figura 19. Identificação mineralógica da amostra AB21 a partir do software XPERT.

Na tabela 6 segue o resultado da composição mineralógica realizada para todas as amostras a partir do software XPERT sendo notável a predominância das fases: quartzo, mica, feldspato e hornblenda que são minerais característicos de rochas metamórficas do tipo gnaiss e de rochas ígneas do tipo granito.

Tabela 6. Composição mineralógica a partir do XPERT.

Ref.	Sílica	Mica	Feldspato	Outros
AB 01	Quartzo	-	-	-
AB 02	Quartzo	Muscovita	Albita	Hornblenda
AB 03	-	-	-	Calcita Magnesiana; Sodalite
AB 04	Quartzo	-	Albita; Microclina	-
AB 05	Quartzo	Flogopita	Albita; Microclina	-
AB 07	Quartzo	Biotita	Albita; Microclina	-
AB 08	Quartzo	Flogopita	Albita; Microclina	Hornblenda
AB 09	Quartzo	Flogopita	Albita; Microclina	Hornblenda; Caulinita
AB 10	Quartzo	Biotita	Albita; Labradorita	-
AB 11	Quartzo; Cristobalita	Flogopita	-	Calcita Magnesiana
AB 12	Quartzo	Flogopita	Albita; Microclina	Hornblenda
AB 13	Quartzo	Muscovita	Albita; Microclina	Caulinita
AB 14	Quartzo	Biotita	Albita; Microclina	Hornblenda
AB 15	Quartzo	Flogopita	Albita; Microclina	Hornblenda
AB 16	Quartzo	Flogopita	Albita; Microclina	-
AB 17	Quartzo	Muscovita	Albita	Calcita; Caulinita
AB 18	Quartzo	Flogopita	Albita; Microclina	Hornblenda
AB 19	Quartzo	Biotita	Albita; Microclina	-
AB 20	Quartzo	Flogopita	Albita; Microclina	Hornblenda
AB 21	Quartzo	Flogopita	Anortita; Microclina; Ortoclase	Hornblenda
AB 22	Quartzo	Biotita	Albita; Microclina	-
AB 23	Quartzo	-	Albita	Caulinita
AB 24	Quartzo	Flogopita	Albita; Microclina	Hornblenda; Caulinita
AB 25	Quartzo	Flogopita	Albita; Microclina	Hornblenda; Caulinita
AB 26	Quartzo	Flogopita	Albita; Anortita; Microclina	Caulinita
AB 27	Quartzo	Biotita	Albita; Microclina	-
AB 28	Quartzo	Flogopita	Albita; Ortoclase	Caulinita
AB 29	Quartzo	Muscovita	Albita; Microclina	Caulinita
AB 30	Quartzo	Flogopita	Albita; Microclina	Hornblenda; Caulinita
AB 31	Quartzo	Flogopita	Albita; Microclina	Hornblenda; Caulinita
AB 32	Quartzo	Biotita	Albita; Microclina	Hornblenda
AB 33	Quartzo	Biotita	Albita; Microclina; Ortoclase	-
AB 34	Quartzo	Flogopita	Albita; Microclina; Ortoclase	Hornblenda
AB 35	Quartzo	Biotita	Albita; Microclina	Caulinita
AB 36	Quartzo	Flogopita	Albita; Microclina	Hornblenda
AB 37	Quartzo	Biotita	Albita; Microclina	Hornblenda

AB 38	Quartzo	-	-	Calcita; Dolomita
AB 39	Quartzo	Flogopita	Albita; Anortoclase	Hornblenda; Caulinita
AB 40	Quartzo	Biotita	Albita; Microclina	Hornblenda
AB 41	Quartzo	Biotita	Albita; Microclina	Caulinita
AB 42	Quartzo	Flogopita	Albita; Microclina	-
AB 43	Quartzo	-	-	Calcita
AB 44	Quartzo	-	-	Calcita Magnésiana; Dolomita
AB 45	Quartzo	Biotita	Albita; Microclina	-
AB 46	Quartzo	Flogopita	Albita; Labradorita	Hornblenda
AB 47	Quartzo	Flogopita	Albita; Anortoclase	Hornblenda
AB 48	Quartzo	Biotita	Albita; Microclina; Ortoclase	Hornblenda; Caulinita
AB 49	Quartzo	Flogopita	Albita; Ortoclase	Hornblenda
AB 50	Quartzo	Flogopita	Albita; Ortoclase	-
AB 51	Quartzo	-	-	Calcita
AB 52	Quartzo	-	Albita; Microclina	Hornblenda
AB 53	Quartzo	Biotita	Albita; Microclina	-
AB 54	Quartzo	-	-	Calcita Magnésiana; Dolomita
AB 55	Quartzo	Biotita	Albita	Hornblenda
AB 56	Quartzo	Biotita	Albita; Labradorita	Hornblenda
AB 57	Quartzo	Flogopita	Albita; Ortoclase	Hornblenda
AB 58	Quartzo	Biotita	Albita; Anortoclase	-
AB 59	Quartzo	Flogopita	Albita; Microclina	-
AB 60	Quartzo	Biotita	Albita; Ortoclase	Hornblenda
AB 61	Quartzo	Flogopita	Albita; Ortoclase	Hornblenda
AB 62	Quartzo	Biotita	Albita; Microclina	-
AB 63	Quartzo	Flogopita	Albita; Anortoclase	Hornblenda
AB 64	Quartzo	Biotita	Albita; Microclina	Hornblenda
AB 65	Quartzo	Biotita	Albita; Ortoclase	Hornblenda
AB 66	Quartzo	-	Anortita	Hornblenda
AB 67	Quartzo	Muscovita	Albita	Caulinita

Em seguida foi realizada a caracterização mineralógica de todas as rochas pelo software TOPAS com o objetivo de comparar os resultados obtidos com a caracterização mineralógica realizada pelo XPERT, e obter a quantificação mineralógica das fases presentes. Comparando os resultados obtidos pôde-se observar que quase todos os minerais identificados pelo XPERT foram também identificados pelo TOPAS, mas com identificação de novas fases presentes a partir do método Rietveld, visto que esse método leva em consideração a sobreposição dos picos de todas as fases presentes e os parâmetros variáveis necessários para o ajuste do padrão de difração observado e calculado como também as contribuições do ruído de fundo, sendo possível uma maior confiabilidade dos resultados e determinação das fases presentes.

A figura 20 é um exemplar do gráfico obtido para a amostra AB02 que mostra a análise qualitativa e quantitativa das fases mineralógicas pelo método Rietveld. Na parte superior da figura é possível observar o difratograma experimental (observado) obtido a partir da difração em azul, e o difratograma calculado obtido a partir do refinamento em vermelho. Na parte inferior observa-se o resíduo final do refinamento obtido a partir da diferença das intensidades. Há uma sobreposição de picos no intervalo angular de 25° a 30° correspondente as fases mineralógicas do feldspato, esta sobreposição dificulta uma distinção visual dos picos entre as fases nesta região do difratograma. A tabela 7 apresenta a quantificação das fases mineralógicas presentes para todas as amostras a partir do método Rietveld.

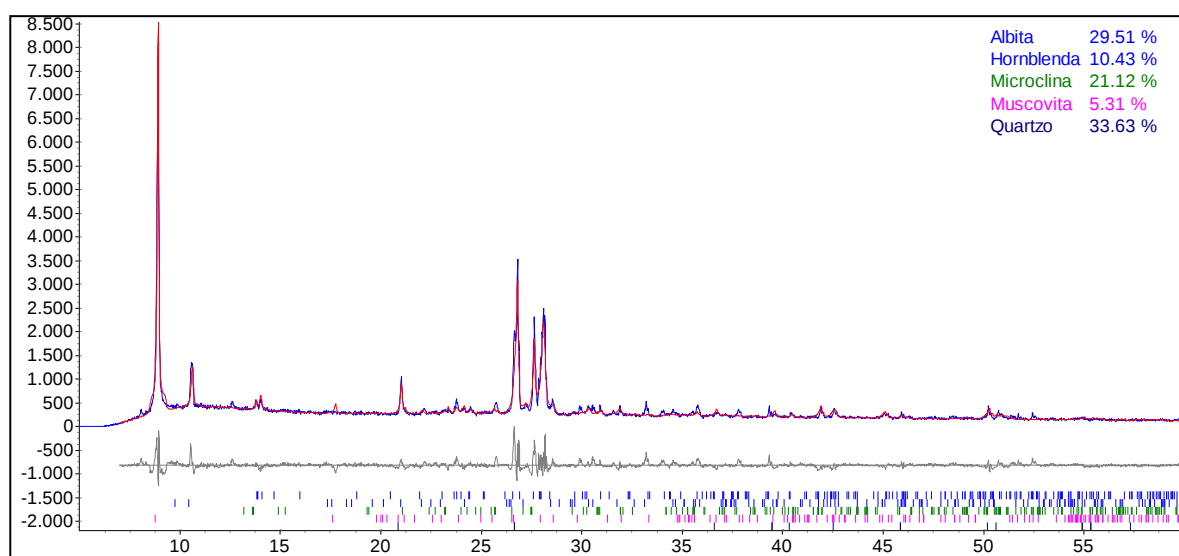


Figura 20. Análise qualitativa e quantitativa das fases presentes da amostra AB02.

Tabela 7. Análise quantitativa das fases mineralógicas das 67 amostras.

	RIETVELD – QUANTIFICAÇÃO (%)																
	SÍLICA	MICA			FELDSPATO								OUTROS				
Amostra	Quartzo	Biotita	Muscovita	Flogopita	Albita	Andesina	Anortita	Anortoclase	Microclina	Labradorita	Ortoclase	Oligoclase	Hornblenda	Caulinita	Calcita	Calcita Magnesiana	Dolomita
AB 01	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AB 02	33,63	-	5,31	-	29,51	-	-	-	21,12	-	-	-	10,43	-	-	-	-
AB 03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-
AB 04	71,47	-	-	-	15,52	-	-	-	13,01	-	-	-	-	-	-	-	-
AB 05	24,85	3,6	8,36	-	8,97	-	-	-	25,18	-	-	28,95	0,1	-	-	-	-

Amostra	Quartzo	Biotita	Muscovita	Flogopita	Albita	Andesina	Anortita	Anortoclase	Microclina	Labradorita	Ortoclase	Oligoclase	Hornblenda	Caulinita	Calcita	Calcita Magnesiana	Dolomita
AB 07	38,38	2,65	-	-	26,33	-	-	-	32,64	-	-	-	-	-	-	-	-
AB 08	18,39	4,34	-	-	30,47	-	-	-	43,91	-	-	-	2,89	-	-	-	-
AB 09	17,25	10,91	-	-	36,1	-	-	-	21,3	-	-	-	10,21	4,23	-	-	-
AB 10	1,55	19,36	-	-	61,48	-	-	-	-	17,61	-	-	-	-	-	-	-
AB 11	34,73	15,75	-	-	42,54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,98	-
AB 12	41,49	4,06	-	-	32,45	-	-	-	21,64	-	-	-	0,37	-	-	-	-
AB 13	37,37	-	12,28	-	41,3	-	-	-	4,27	-	-	-	-	4,77	-	-	-
AB 14	25,25	3,33	-	-	40,55	-	-	-	18,52	-	-	-	12,36	-	-	-	-
AB 15	11,63	-	9,96	-	41,58	-	-	-	23,27	-	-	-	13,56	-	-	-	-
AB 16	16,69	-	5,55	8,81	20,63	-	-	-	37,56	-	-	10,74	-	-	-	-	-
AB 17	28,15	-	14,1	-	16,07	-	-	-	-	-	-	-	-	10,7	16,9	-	14,08
AB 18	24,91	3,76	-	-	24,35	-	-	-	28,34	11,71	-	-	6,94	-	-	-	-
AB 19	38,91	2,66	8,78	-	4,42	-	-	-	21,55	7,47	6,87	9,34	-	-	-	-	-
AB 20	15,1	6,58	-	-	11,99	-	-	-	18,8	10,92	-	21,91	14,7	-	-	-	-
AB 21	8,87	8,85	5,78	-	-	-	39,17	-	11,96	-	9,48	-	15,89	-	-	-	-
AB 22	26,98	2,33	-	-	30,54	-	-	-	32,59	-	-	7,56	-	-	-	-	-
AB 23	17,5	-	-	-	67,4	-	-	-	-	-	-	12,49	-	2,62	-	-	-
AB 24	40,04	10,08	15,81	-	21,62	-	-	-	7,17	-	-	-	4,7	0,58	-	-	-
AB 25	28,99	5,39	5,9	-	32,9	-	-	-	20,96	-	-	-	5,86	-	-	-	-
AB 26	27,42	11,03	11,62	-	20,5	-	10,58	-	17,69	-	-	-	-	1,16	-	-	-
AB 27	33,62	1,03	4,72	-	25,78	-	-	-	34,84	-	-	-	-	-	-	-	-
AB 28	34,84	9,81	9,22	-	30,29	-	-	-	-	-	14,63	-	-	1,21	-	-	-
AB 29	33,4	3,03	16,78	-	38,83	-	-	-	7,17	-	-	-	-	0,79	-	-	-
AB 30	18,58	7,42	8,5	-	12,41	-	-	-	26,33	11,67	-	-	14,62	0,47	-	-	-
AB 31	22,24	7,46	-	-	28,55	-	-	-	29,03	-	-	-	11,65	1,06	-	-	-
AB 32	22,76	8,93	7,68	-	29,76	-	-	-	26,4	-	-	-	4,48	-	-	-	-
AB 33	28,18	2,84	4,24	-	30,96	-	-	-	33,77	-	-	-	-	-	-	-	-
AB 34	32,3	4,65	-	-	28,65	-	-	-	19	-	12,79	-	2,61	-	-	-	-
AB 35	29,05	0,82	2,41	-	27,33	-	-	-	40,39	-	-	-	-	-	-	-	-
AB 36	26,85	5,43	2,92	-	34,31	-	-	-	28,84	-	-	-	1,44	0,21	-	-	-
AB 37	37,92	7,64	-	-	23,04	-	-	-	8,55	-	-	16,79	6,06	-	-	-	-
AB 38	1,34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	98,1	-	0,56
AB 39	23,19	7,25	-	6,11	14,9	-	-	11,26	-	-	-	16,29	20,72	0,27	-	-	-
AB 40	16,94	8,31	3,56	-	24,26	-	-	-	9,09	4,32	-	12,8	20,72	-	-	-	-
AB 41	31,13	4,27	10,22	-	30,97	-	-	-	23,28	-	-	-	-	0,13	-	-	-
AB 42	34,95	4,13	3,53	-	21,19	-	-	-	36,19	-	-	-	-	-	-	-	-
AB 43	2,76	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	97,24	-	-
AB 44	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15,33	84,67
AB 45	26,52	5,98	-	-	22,07	-	-	-	29,85	-	-	15,59	-	-	-	-	-
AB 46	29,09	8,05	-	-	9,08	-	-	-	-	14,32	-	26,54	12,93	-	-	-	-
AB 47	14,42	12,39	-	-	25,05	-	-	10,74	-	15,02	-	13,83	8,56	-	-	-	-

Amostra	Quartzo	Biotita	Muscovita	Flogopita	Albita	Andesina	Anortita	Anortoclase	Microclina	Labradorita	Ortoclase	Oligoclase	Hornblenda	Caulinita	Calcita	Calcita Magnesiana	Dolomita
AB 48	11,42	7,88	-	-	17,07	-	-	-	-	-	30,06	14,98	18,58	-	-	-	-
AB 49	19,08	7,73	-	-	19,57	-	-	-	-	19,02	31,34	-	3,27	-	-	-	-
AB 50	39,17	4,21	-	-	10,75	-	-	-	-	6,0	23,25	16,62	-	-	-	-	-
AB 51	3,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	96,72	-	-
AB 52	30,72	-	-	-	37,79	-	-	-	21,91	-	7,55	-	2,02	-	-	-	-
AB 53	37,6	1,24	3,28	-	14,81	-	-	-	21,65	-	-	20,67	0,75	-	-	-	-
AB 54	1,62	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	93,41	4,97
AB 55	19,41	3,67	1,42	-	10,68	40,43	-	-	-	-	-	-	24,38	-	-	-	-
AB 56	15,37	6,57	-	-	12,94	2,88	-	-	-	25,65	-	6,62	29,98	-	-	-	-
AB 57	4,86	8,54	-	-	14,31	-	-	-	-	10,59	23,72	12,23	25,76	-	-	-	-
AB 58	13,09	5,42	8,63	-	21,98	-	-	24,92	-	19,99	-	-	5,96	-	-	-	-
AB 59	28,82	4,23	4,75	-	16,98	-	-	-	29,88	-	-	15,33	-	-	-	-	-
AB 60	23,21	5,11	-	-	15,31	-	-	-	-	11,88	18,3	20,51	5,68	-	-	-	-
AB 61	20,73	11,9	-	-	15,96	-	-	-	-	-	16,2	20,88	14,33	-	-	-	-
AB 62	31,55	3,36	5,8	-	18,79	-	-	-	29,78	-	-	10,71	-	0,01	-	-	-
AB 63	23	7,65	-	-	15,58	-	-	14,77	-	16,11	13,56	-	9,33	-	-	-	-
AB 64	29,7	5,19	2,49	-	19,74	18,11	-	-	1,86	-	-	-	22,9	-	-	-	-
AB 65	22,32	8,16	-	-	14,66	-	-	-	-	-	19,55	26,02	9,29	-	-	-	-
AB 66	15,76	-	-	-	-	40,69	30,12	-	-	-	-	4,25	9,18	-	-	-	-
AB 67	82,32	-	12,03	-	5,27	-	-	-	-	-	-	-	-	0,39	-	-	-

A figura 21 mostra o padrão de distribuição mineralógica encontrada na região Nordeste, evidenciando a importância das fases dos silicatos que resultam em uma maior porcentagem dentre os denominados minerais formadores de rocha que constituem a crosta terrestre, como relatado anteriormente na Figura 4 por VLACH, 2002. Observa-se o caráter dominante do quartzo sobre os outros minerais, esse elevado teor de quartzo pode estar relacionado com sua elevada estabilidade frente aos processos intempéricos. Esse mineral se comporta inerte quimicamente, nas faixas de pH e temperaturas ocorrentes.

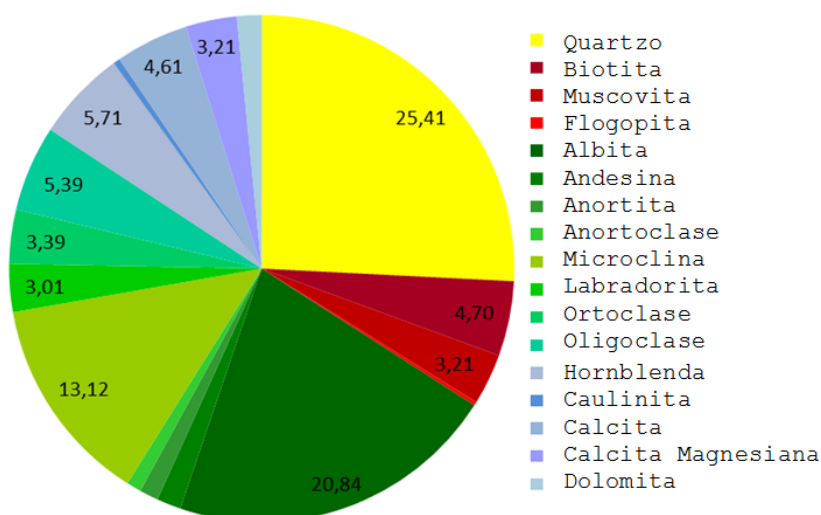


Figura 21. Distribuição mineralógica de agregados graúdos do Nordeste.

É possível realizar a caracterização mineralógica de rochas pelo XPERT, contudo, esse software não é o mais adequado para análise de materiais policristalinos - como é o caso das rochas – pois o grande número de fases minerais presentes em uma amostra de rocha gera um excesso de picos no difratograma, podendo haver sobreposição dos mesmos e induzir a identificações errôneas. Considerando que o XPERT possibilitou a identificação dos minerais principais mesmo com suas limitações e o TOPAS permitiu identificar com maior precisão as fases mineralógicas apresentadas, ambos os métodos podem ser considerados complementares para a caracterização mineralógica de rochas visto que o XPERT é um software mais acessível que permitiu um conhecimento prévio satisfatório das rochas. Mediante os resultados, foi constatado que as rochas apresentaram composição mineralógica semelhante como o quartzo, feldspatos, mica e hornblenda, com exceção de poucas amostras que se classificam do tipo rocha calcária.

5.3. Refinamento Estrutural

A partir do método de Rietveld foi realizado o refinamento estrutural nas amostras, onde parâmetros geométricos das fases presentes e parâmetros de rede foram calculados. As Figuras 22 a 27 retratam as fases mineralógicas que apresentaram variações do parâmetro de rede “a” da célula unitária em função do volume para cada amostra. O quartzo foi a fase

mineralógica que apresentou menor variação do parâmetro de rede “a” seguido da muscovita, esse comportamento é previsto por GOLDICH 1938 que relatou uma maior estabilidade dessas fases mineralógicas em processos intempéricos.

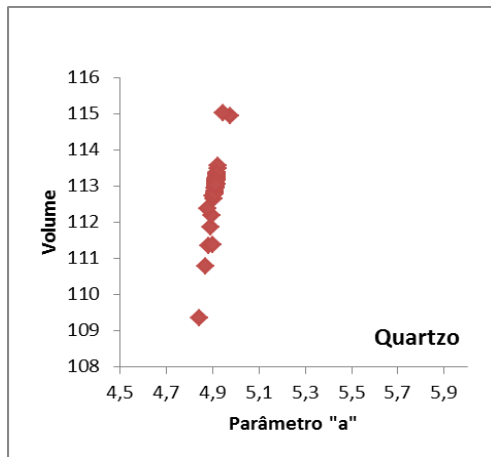


Figura 22. Variação do parâmetro de rede “a” em relação ao volume para o quartzo.

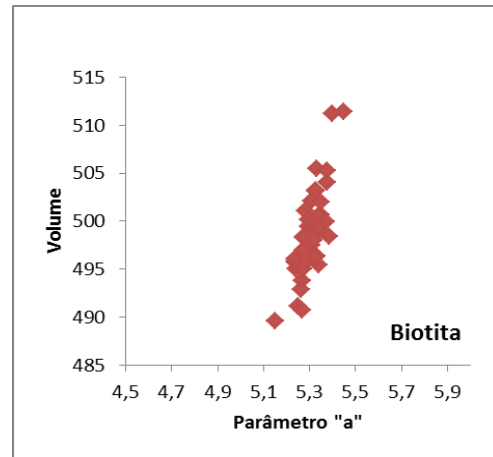


Figura 23. Variação do parâmetro de rede “a” em relação ao volume para a biotita.

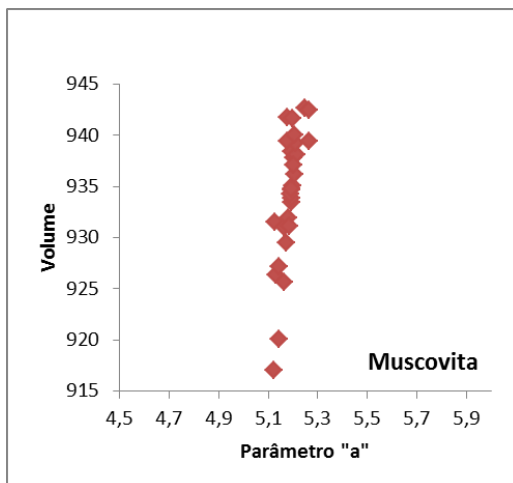


Figura 24. Variação do parâmetro de rede “a” em relação ao volume para a muscovita.

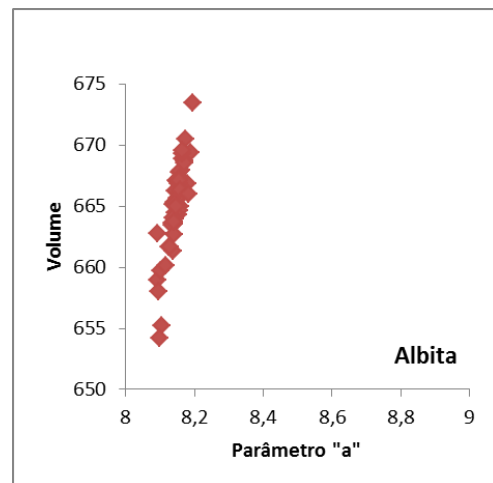


Figura 25. Variação do parâmetro de rede “a” em relação ao volume para a albita.

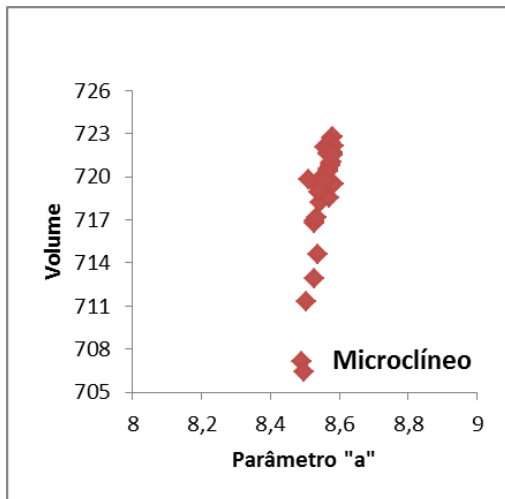


Figura 26. Variação do parâmetro de rede “a” em relação ao volume para o microclíneo

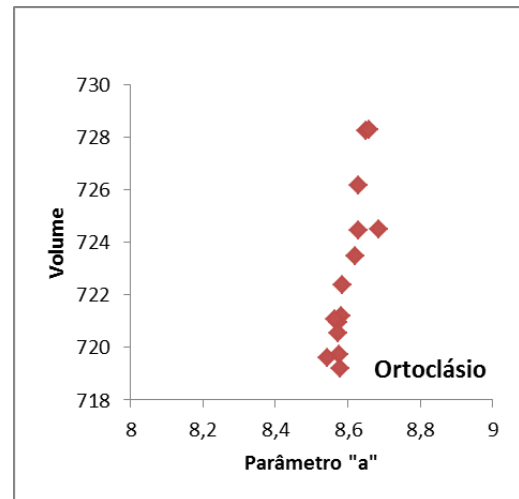


Figura 27. Variação do parâmetro de rede “a” em relação ao volume para o ortoclásio.

Apenas alguns minerais da classe dos feldspatos e a horblenda apresentaram correlação da variação dos parâmetros de rede “b” e “c” em relação ao volume, foram eles os feldspatos: albita, labradorita e oligoclásio, como pode ser visto nas figuras 28 a 31. No estudo de GOLDICH 1938 foi relatado que os feldspatos potássicos, como o caso da albita, apresentam maior estabilidade em processos intempéricos do que os plagioclásios, no caso da labradorita e oligoclásio, essa maior estabilidade pode ser notada na menor variação dos parâmetros de rede dessas fases mineralógicas.

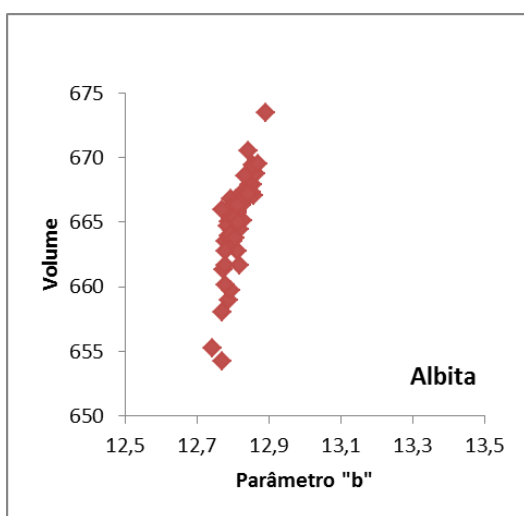


Figura 28. Variação do parâmetro de rede “b” em relação ao volume para a albita.

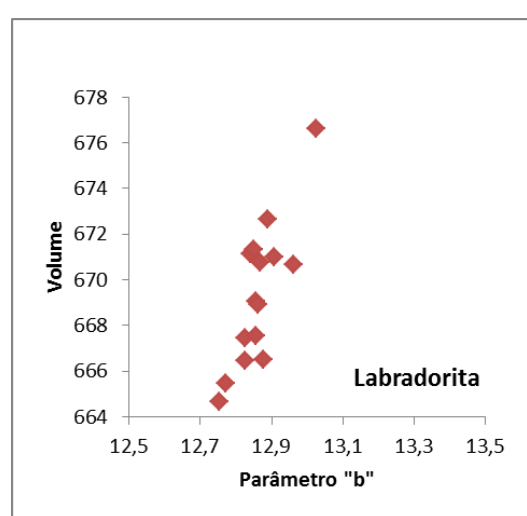


Figura 29. Variação do parâmetro de rede “b” em relação ao volume para a labradorita.

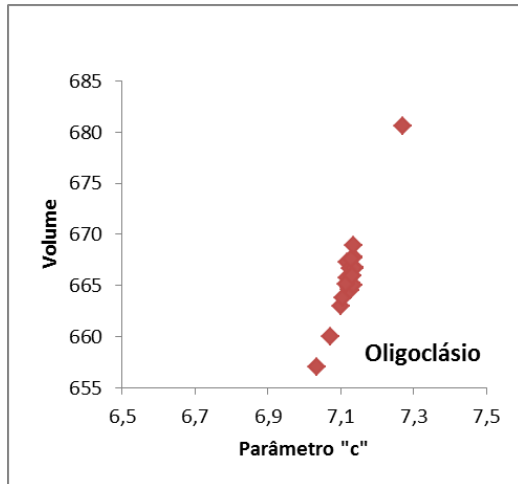


Figura 30. Variação do parâmetro de rede “c” em relação ao volume para o oligoclásio.

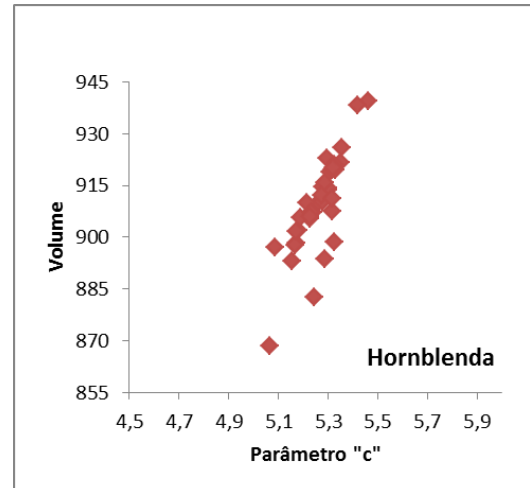


Figura 31. Variação do parâmetro de rede “c” em relação ao volume para a hornblenda.

De acordo com as curvas de distribuição normal, obtidas a partir dos resultados gerados pelo refinamento estrutural, foi possível correlacionar alguns comportamentos das fases mineralógicas. De acordo com a figura 32 (a) e (b), observamos que a fase mineralógica do quartzo apresentou uma maior variação do parâmetro de rede “a”, o qual apresentou correlação com o aumento do volume dessa fase como apresentado na figura 22 anteriormente.

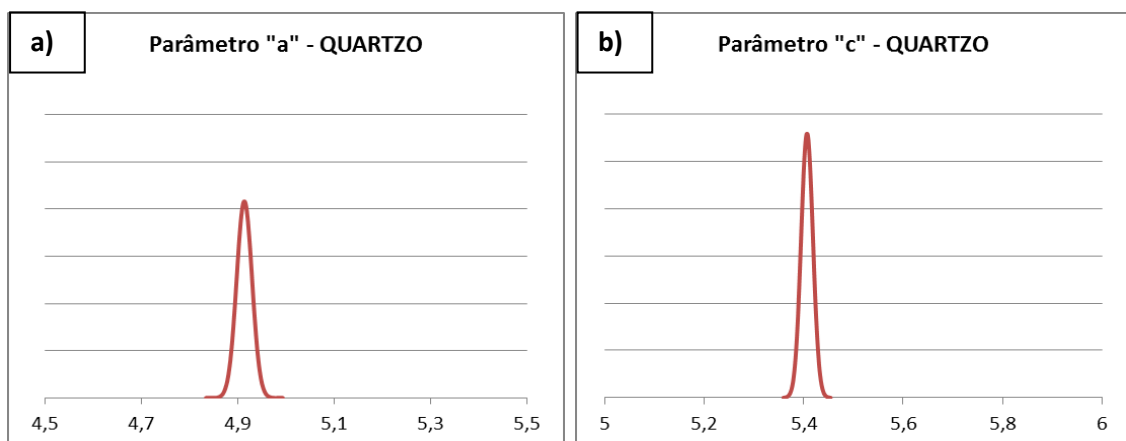


Figura 32. Curva da distribuição normal do quartzo para o (a) parâmetro de rede “a” e (b) parâmetro de rede “c”.

Apesar da biotita apresentar uma maior variação do parâmetro de rede “b” e a muscovita apresentar uma maior variação do parâmetro de rede “c” como visto nas figuras 33 e 34 respectivamente, o aumento do volume das fases do grupo mica tiveram correlação com o aumento do parâmetro de rede “a” como apresentado nas figuras 23 e 24 anteriormente.

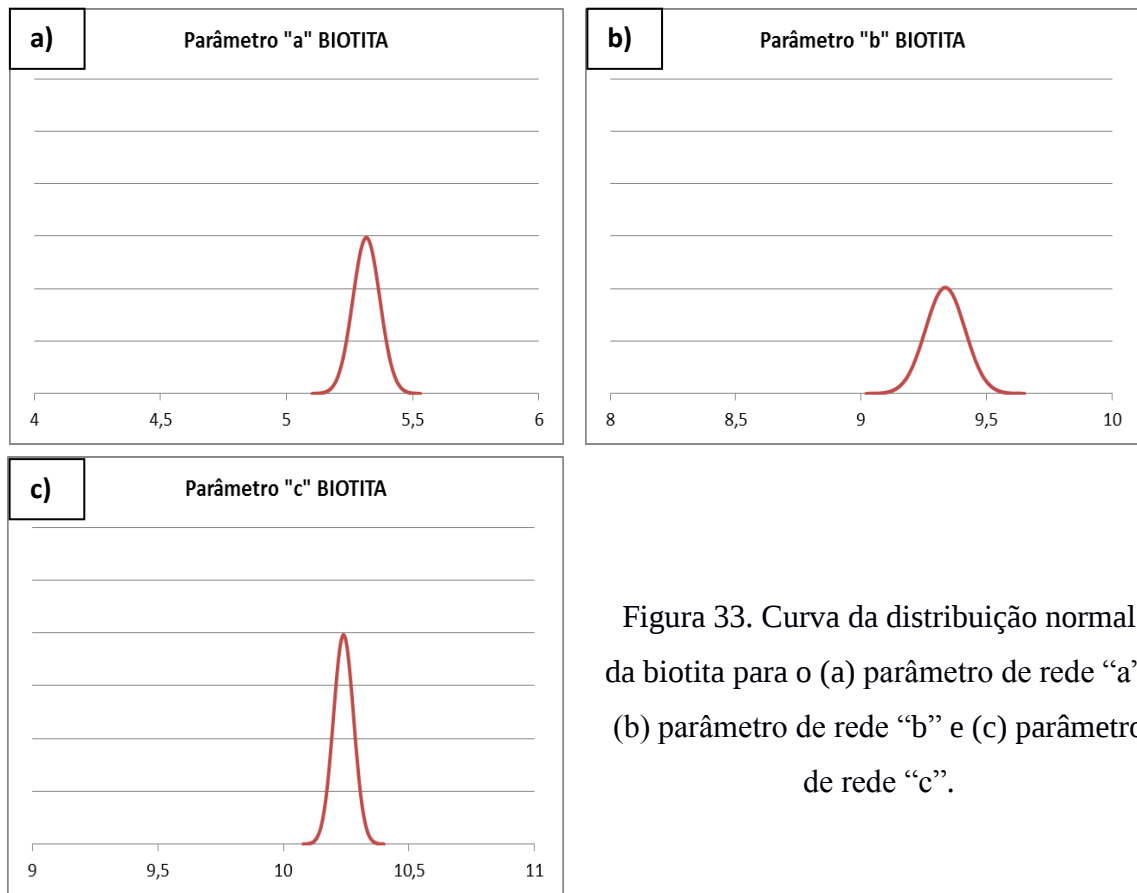


Figura 33. Curva da distribuição normal da biotita para o (a) parâmetro de rede “a”, (b) parâmetro de rede “b” e (c) parâmetro de rede “c”.

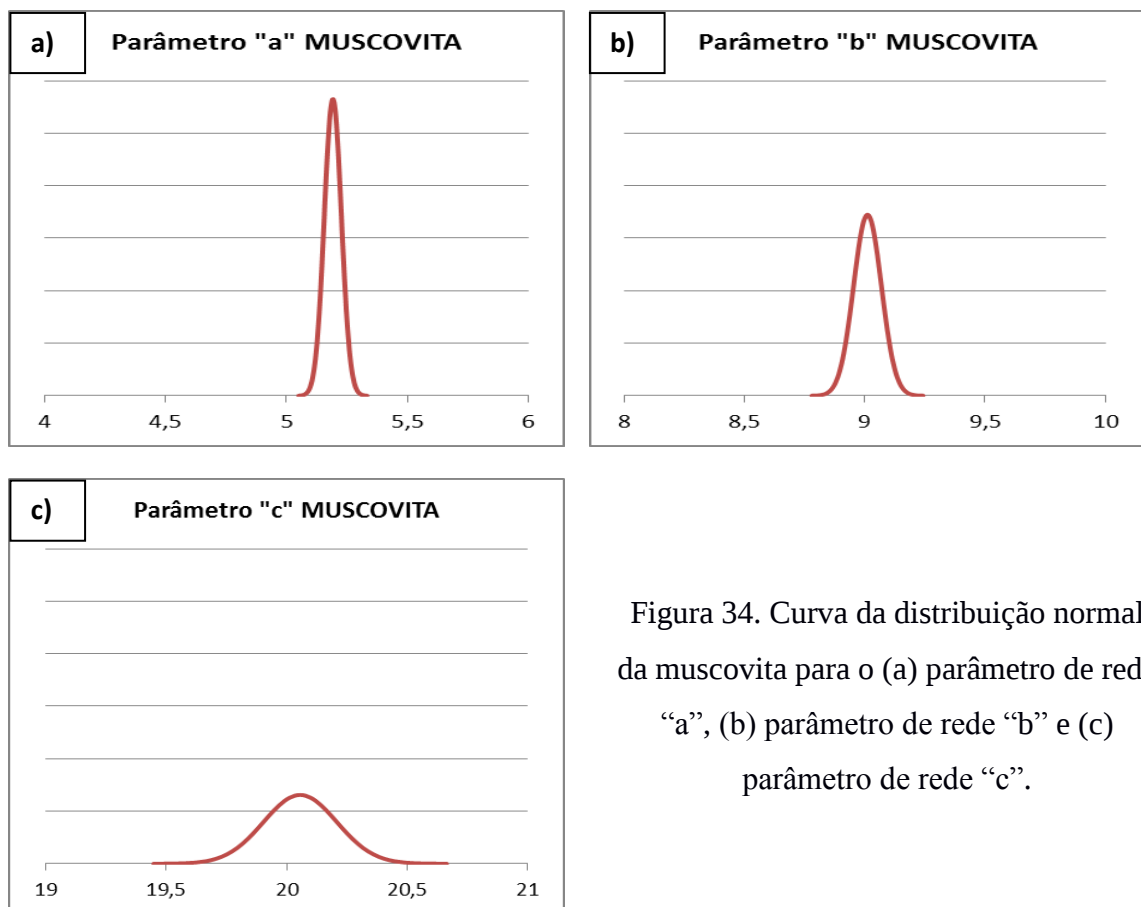


Figura 34. Curva da distribuição normal da muscovita para o (a) parâmetro de rede “a”, (b) parâmetro de rede “b” e (c) parâmetro de rede “c”.

Para o grupo dos feldspatos alcalinos, as fases albita, microclíneo e ortoclásio apresentaram uma maior variação do parâmetro de rede “a” como pode ser visto nas figuras 35 a 37, essas mesmas fases apresentaram correlação do aumento do parâmetro de rede “a” com o aumento do volume. As fases mineralógicas dos feldspatos plagioclásios da labradorita e oligoclásio também apresentaram maior variação para o parâmetro de rede que teve correlação com o aumento do volume, parâmetro de rede “b” para a labradorita (Figura 38) e parâmetro de rede “c” para o oligoclásio (Figura 39).

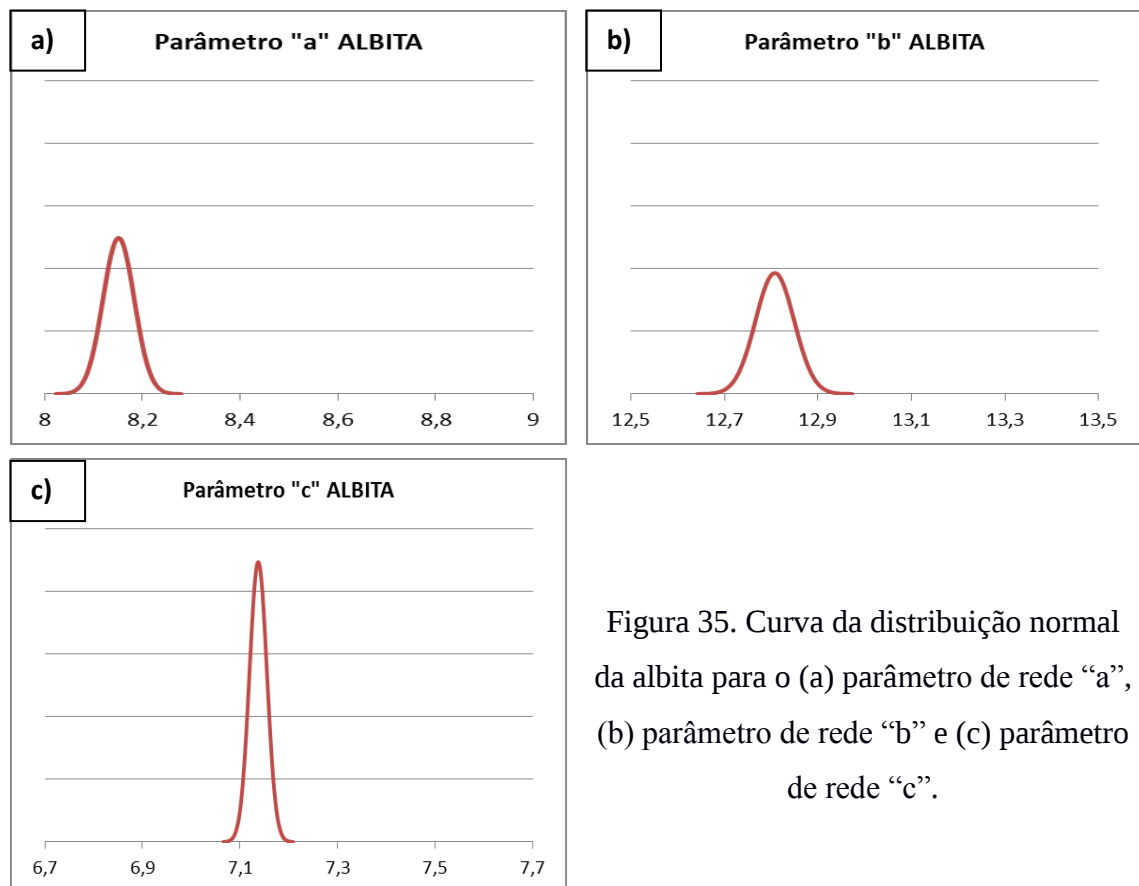


Figura 35. Curva da distribuição normal da albita para o (a) parâmetro de rede “a”, (b) parâmetro de rede “b” e (c) parâmetro de rede “c”.

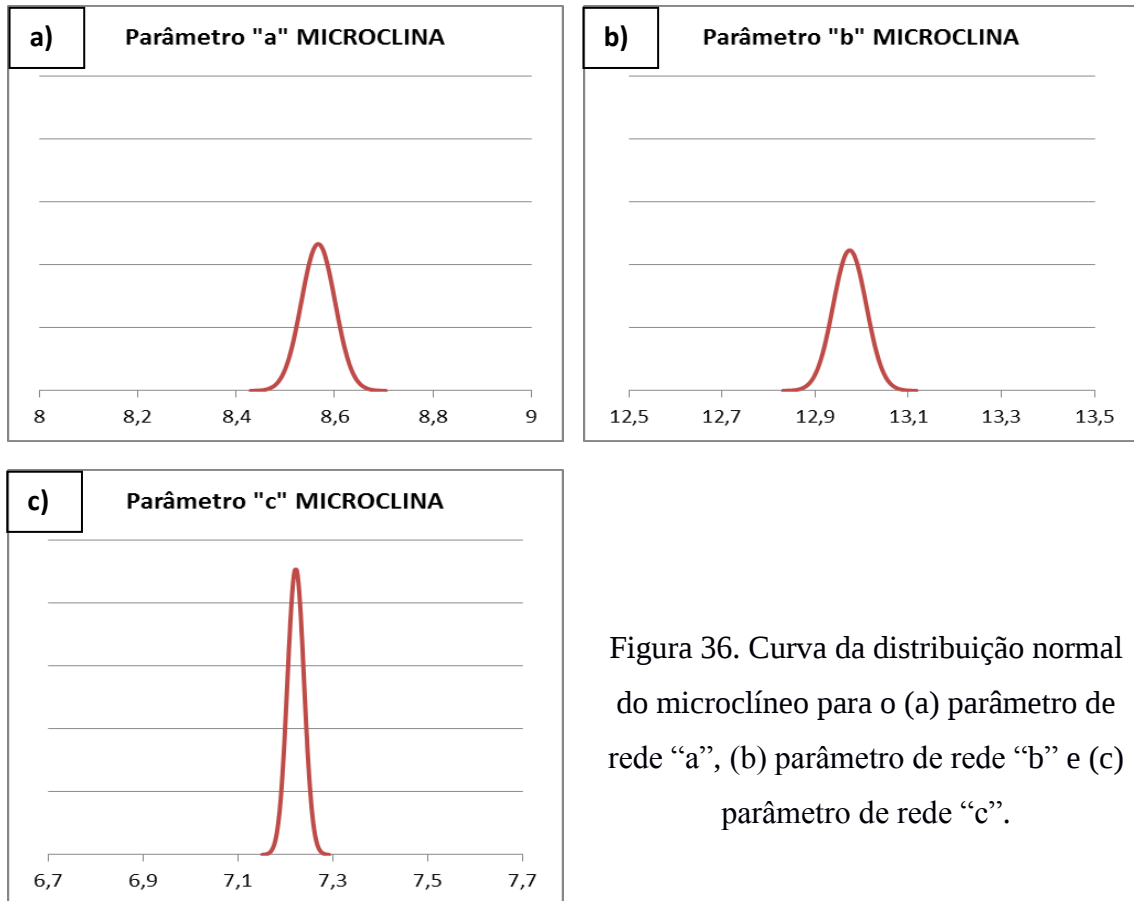


Figura 36. Curva da distribuição normal do microclíneo para o (a) parâmetro de rede “a”, (b) parâmetro de rede “b” e (c) parâmetro de rede “c”.

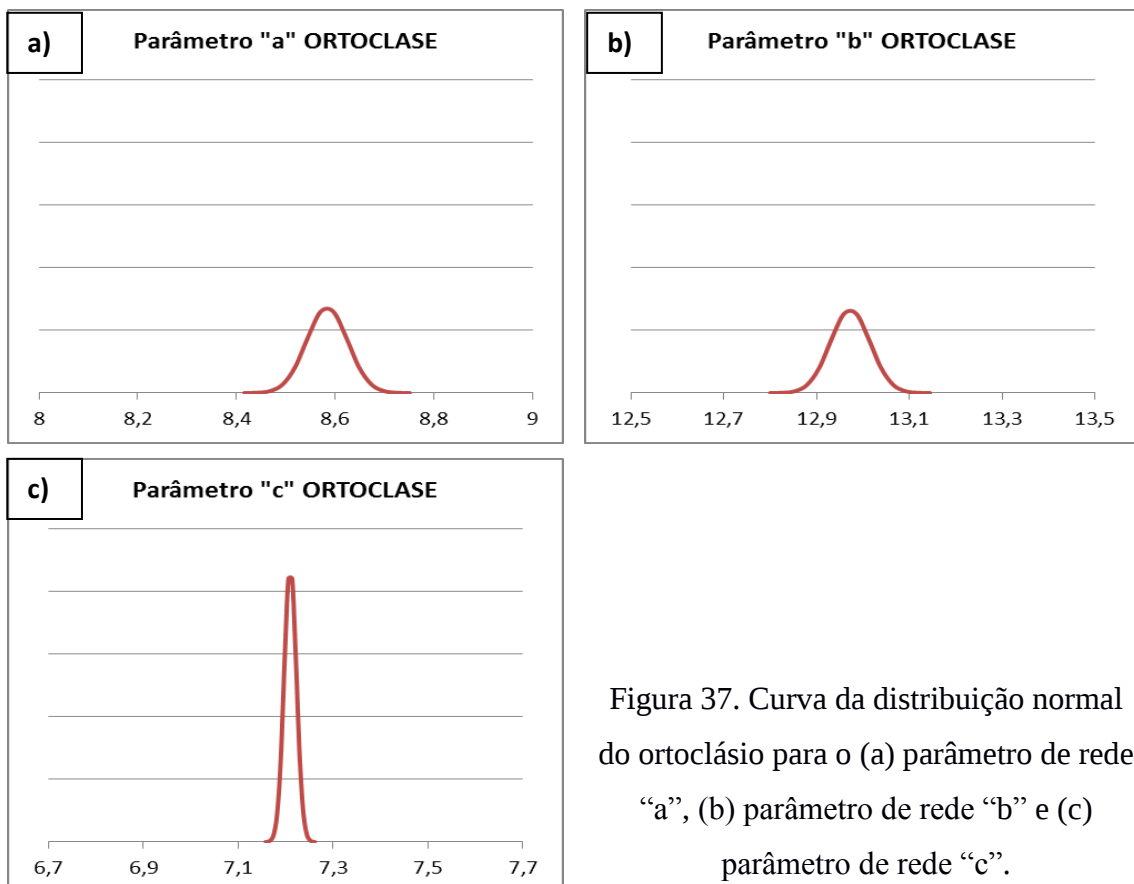


Figura 37. Curva da distribuição normal do ortoclásio para o (a) parâmetro de rede “a”, (b) parâmetro de rede “b” e (c) parâmetro de rede “c”.

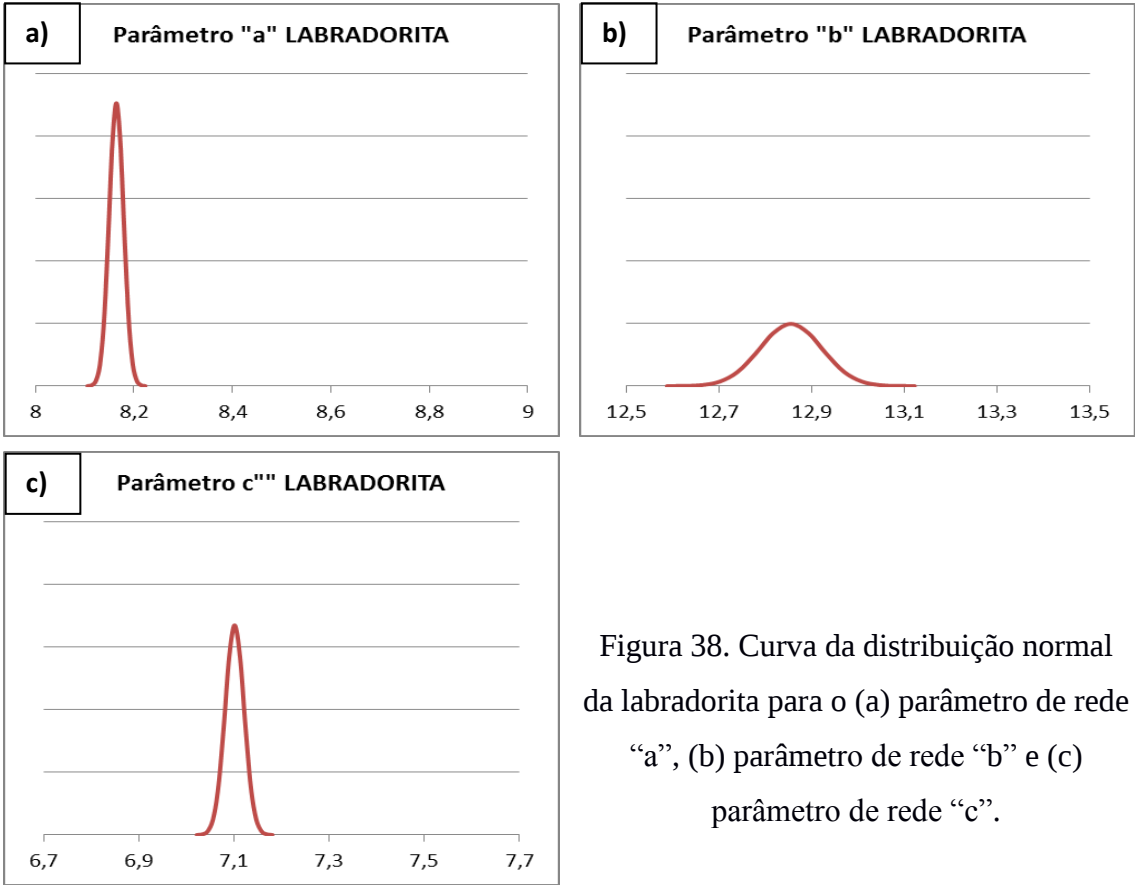


Figura 38. Curva da distribuição normal da labradorita para o (a) parâmetro de rede “a”, (b) parâmetro de rede “b” e (c) parâmetro de rede “c”.

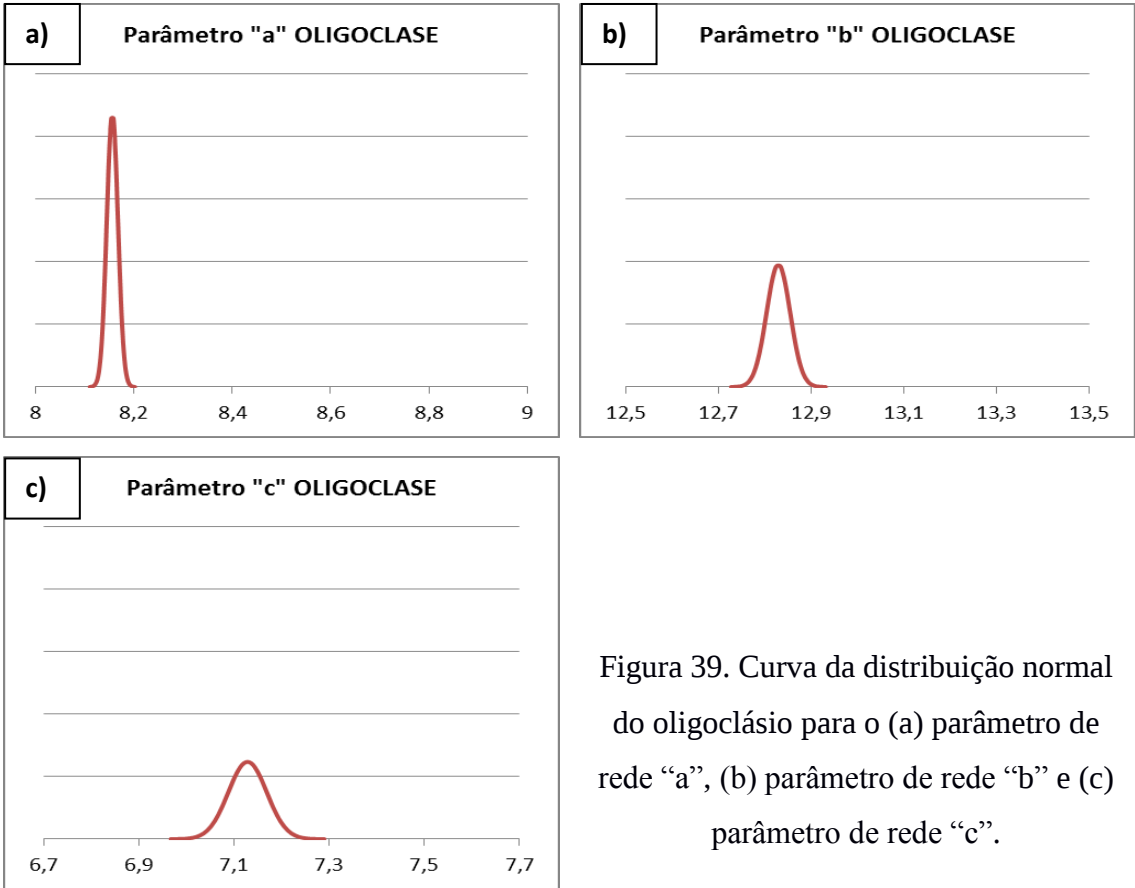


Figura 39. Curva da distribuição normal do oligoclásio para o (a) parâmetro de rede “a”, (b) parâmetro de rede “b” e (c) parâmetro de rede “c”.

A segunda etapa deste trabalho consiste em um novo refinamento estrutural realizado a partir da introdução de uma descrição de corpo rígido do quartzo. Um corpo rígido pode ser configurado a partir da posição de cada átomo dentro do corpo rígido que é descrito como uma combinação de vetores dados em coordenadas cartesianas. Para estruturas pequenas, o corpo rígido pode ser configurado de tal forma que esses vetores correspondam a ligações interatômicas entre os átomos existentes na estrutura cristalina gerando uma matriz Z de acordo com a descrição dos comprimentos de ligações e valores angulares para cada átomo.

Foram testados três modelos de matriz Z para o corpo rígido do quartzo de acordo com a descrição das posições atômicas, comprimento de ligações e ângulos entre os átomos, foram eles: modelo 99, modelo 21 e modelo R. Os modelos apresentaram uma estrutura cristalina semelhante da estrutura original do quartzo como pode ser visto na figura 40, mas com algumas diferenças de ligações entre alguns átomos. O modelo original do quartzo consiste em um arranjo de tetraedros de silício com comprimento de ligação e ângulos fixos entre os átomos, gerando uma estrutura restrita, ao liberar esses comprimentos de ligações e ângulos para que refinem entre valores pré-estabelecidos entre mínimo e máximo, é permitido uma flexibilidade na estrutura cristalina fazendo com que os átomos se organizem em uma nova posição no arranjo cristalino. Para o modelo 99, a nova estrutura gerada não apresentou as ligações (Si2 – O2, Si3 – O4), o modelo R não apresentou as ligações (Si2 – O2, Si3 – O4) e o modelo 21 não apresentou as ligações (Si1 – O1, Si1 – O2).

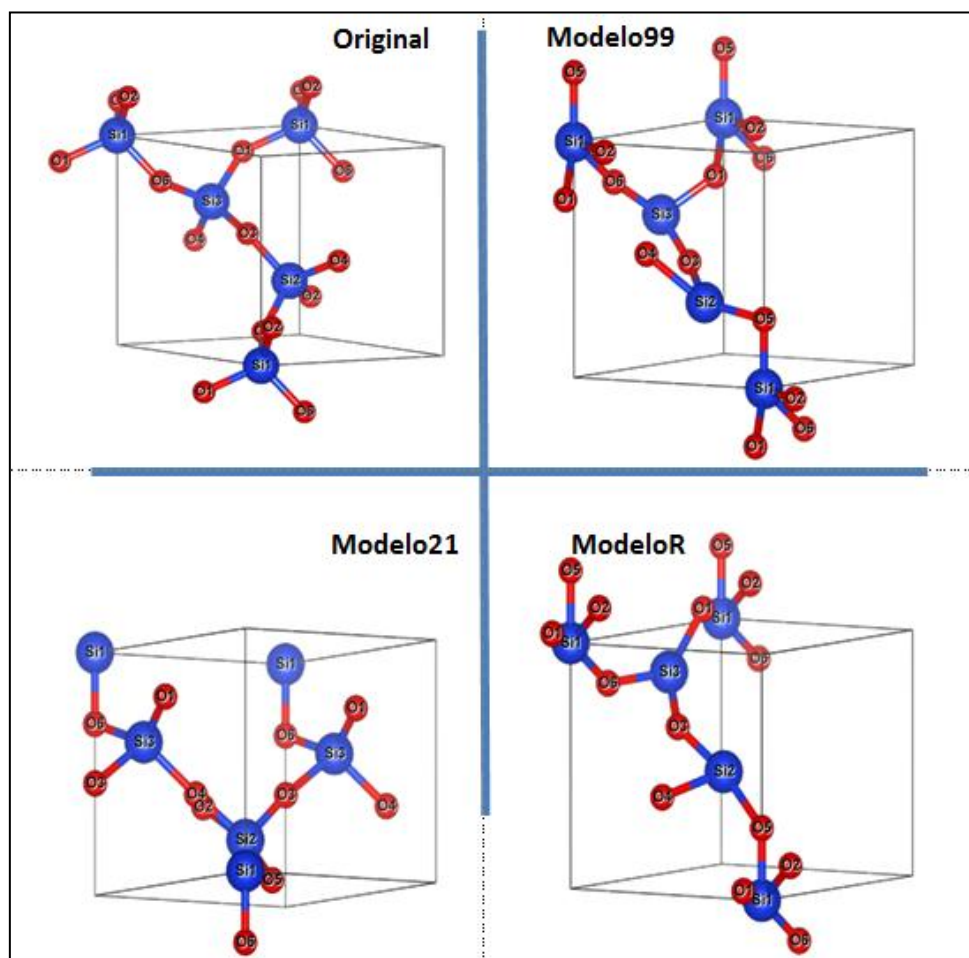
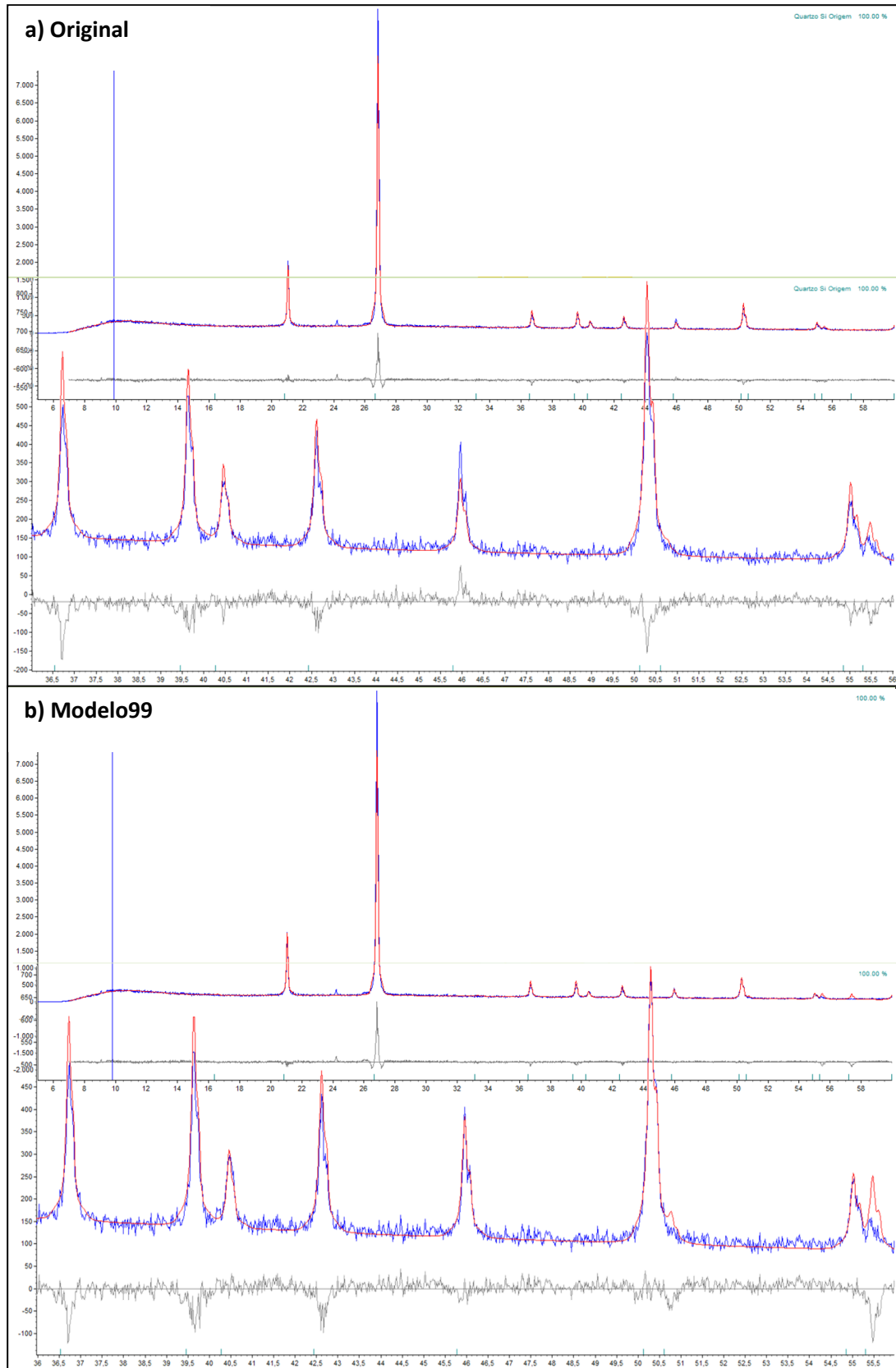


Figura 40. Estrutura cristalina gerada a partir da matriz Z do corpo rígido para o a) quartzo; b) modelo 99; c) modelo 21 e d) modelo R.

A escolha do modelo a ser utilizado para o refinamento estrutural do quartzo foi realizada com base em três pontos principais:

- Na estrutura cristalina gerada em comparação com a estrutura original;
- No perfil da curva de refinamento para cada modelo a partir dos detalhes de aproximação para forma e intensidade dos picos;
- Na diferença entre os padrões calculado e observado.

O refinamento pelo método de Rietveld consiste na aproximação do perfil difratométrico calculado com o perfil difratométrico observado através do método dos mínimos quadrados, portanto a qualidade e eficiência do refinamento são verificadas através da linha de resíduo que deve se aproximar de uma reta após a sobreposição das linhas que representam o difratograma observado e calculado. A figura 41 mostra a comparação entre os perfis da curva de refinamento e evidencia o melhor resultado obtido a partir do modelo 99.



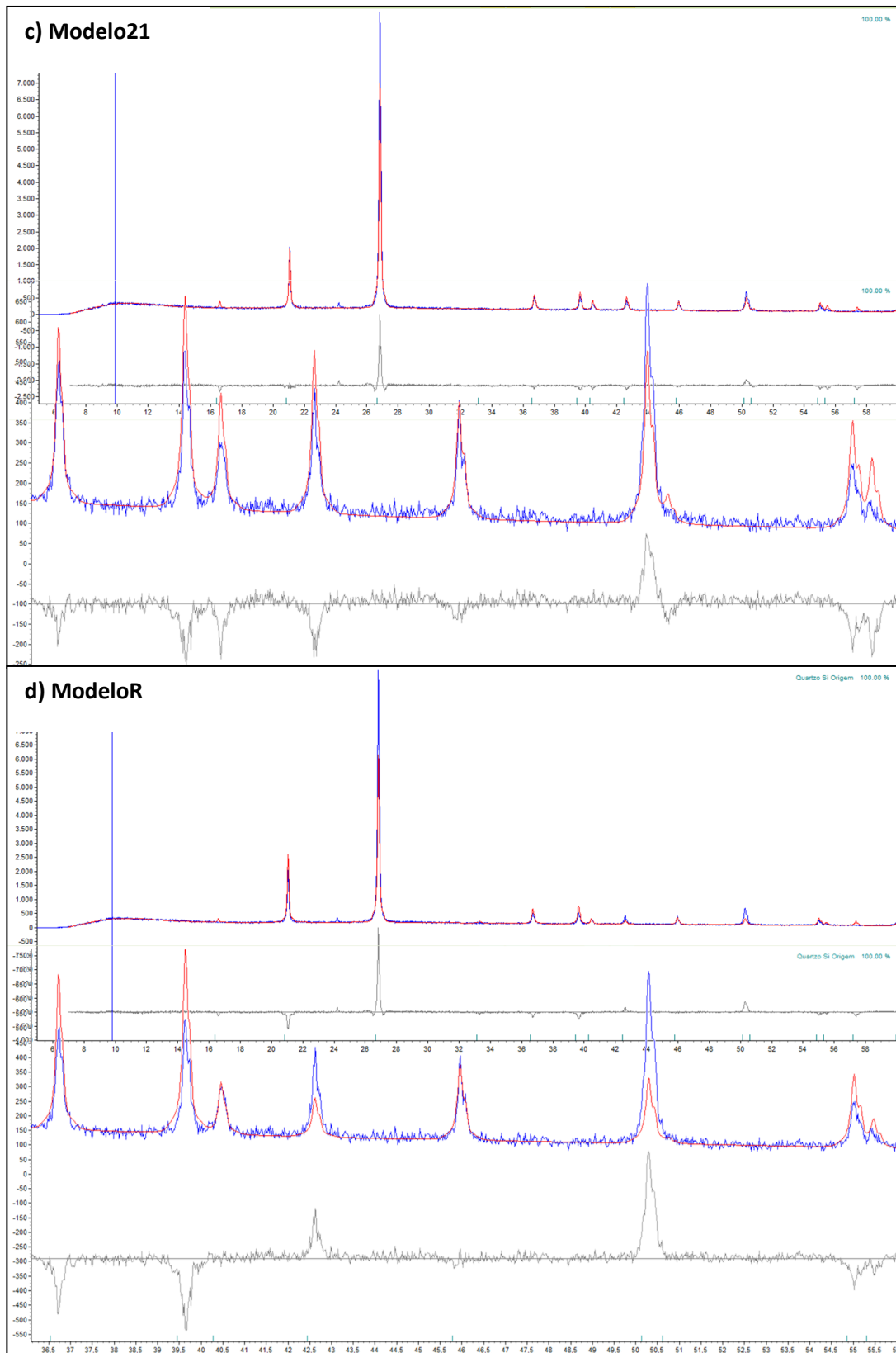


Figura 41. Curva de refinamento gerada a partir da matriz Z do corpo rígido para o
a) Quartzo; b) modelo 99; c) modelo 21 e d) modelo R.

De posse dos modelos estudados, apesar das mudanças nos arranjos cristalinos, observamos que os modelos mantiveram as configurações iniciais do modelo do quartzo apresentando pouca variabilidade dos parâmetros estruturais como pode ser visto na Figura 42.

	ORI	99	R	21
Tam.Grão	550,4	410	294,1	342,5
a	4,912692	4,910458	4,910985	4,917743
b	1,917209	4,920299	4,915679	4,914342
c	5,40486	5,406218	5,40615	5,407382
alpha	89,96419	89,9711	89,94159	89,97622
beta	89,92473	89,92412	90,05564	89,98082
gama	120,0912	120,0054	119,923	120,0438
Volume	112,9673	113,1132	113,111	113,1245
Rwp	10,451	13,834	18,353	15,252
GOF	1,53	2,03	2,69	2,23

Figura 42. Parâmetros estruturais apresentados pelos modelos de quartzo.

Na figura 43 temos uma melhor comparação entre a estrutura cristalina original do quartzo e a estrutura cristalina obtida a partir do modelo 99. O quartzo é formado a partir de tetraedros de silício, onde cada átomo de Si está diretamente ligado a quatro átomos de O, e cada átomo de O está interligando dois tetraedros, apresentando assim duas ligações. Observamos então uma distorção da rede cristalina, onde os átomos de oxigênio O4 e O2 apresentam apenas uma ligação e os átomos de silício Si2 e Si3 apresentam apenas três ligações cada. Essa desordem na organização da estrutura cristalina causa um desequilíbrio energético da estrutura produzindo uma energia de deformação maior, tornando assim a estrutura menos estável do que a original, onde esses átomos que não estão completamente ligados poderiam estar mais susceptíveis a ligações futuras com álcalis, por exemplo.

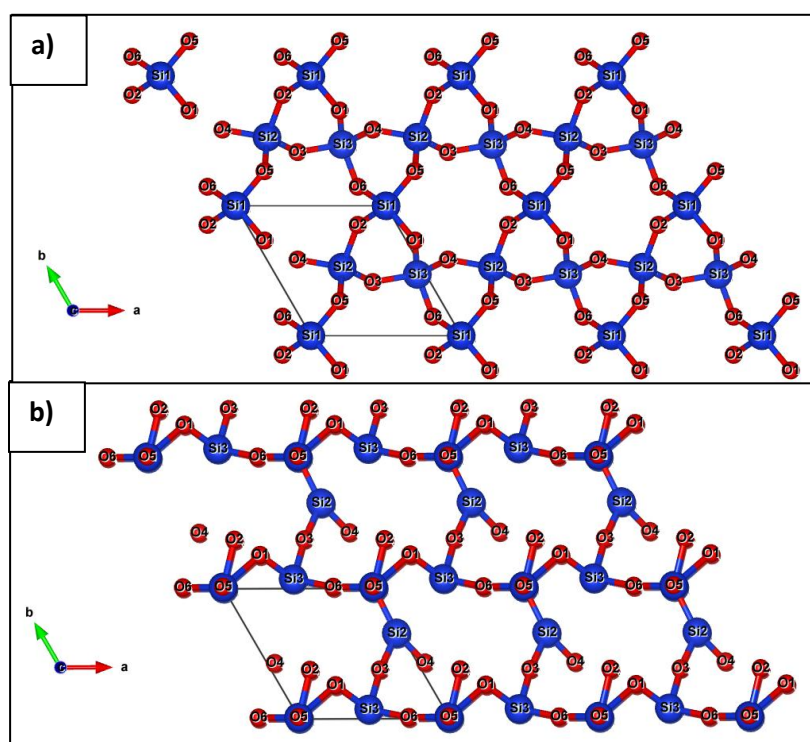


Figura 43. Comparação entre as estruturas cristalinas do quartzo a) original, e b) modelo 99.

A próxima etapa do trabalho consiste na aplicação desse modelo 99 do quartzo no refinamento estrutural das amostras de rochas obtidas de (ANDRADE, 2019). As amostras foram refinadas para identificação e quantificação mineralógica e em seguida foi realizado o refinamento pelo método de Rietveld de corpo rígido apenas para a fase mineralógica do quartzo, refinando os valores de comprimento de ligação e o ângulo entre os átomos de silício e oxigênio do quartzo.

Após o refinamento estrutural do corpo rígido do quartzo houve alteração na quantificação mineralógica do quartzo obtida anteriormente por (ANDRADE, 2019) e por consequência, as demais fases mineralógicas presentes também apresentaram alteração em seus teores. O valor da função erro Rwp apresentou alterações tanto para mais como para menos nas amostras após o refinamento, não seguindo um padrão de acordo com a estrutura cristalina gerada. De forma bem geral, a alteração da quantificação mineralógica das fases foi pequena após o refinamento do quartzo. As imagens 44 a 58 apresentam a curva de refinamento das 15 amostras e a diferença entre os valores obtidos anteriormente e após o refinamento da estrutura do quartzo.

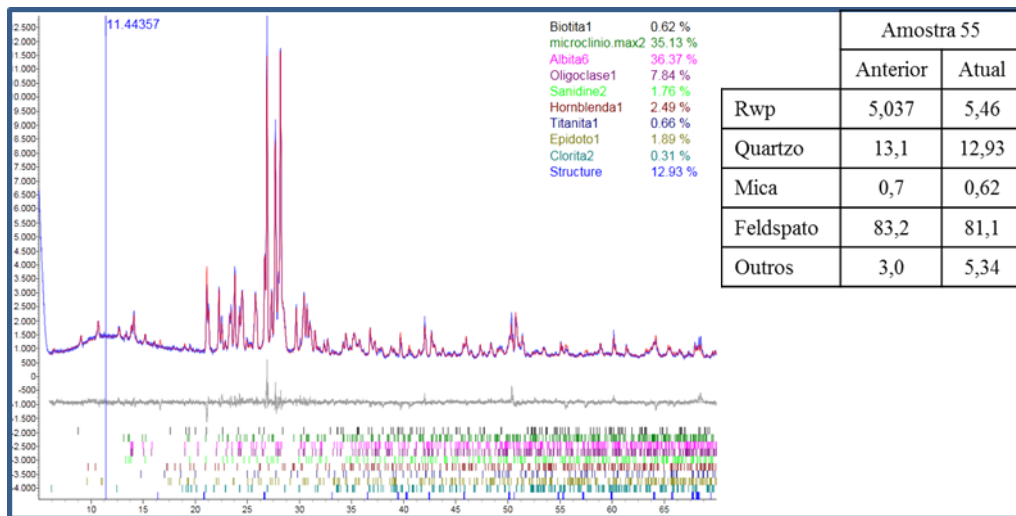


Figura 44. Refinamento estrutural do quartzo para a amostra 55.

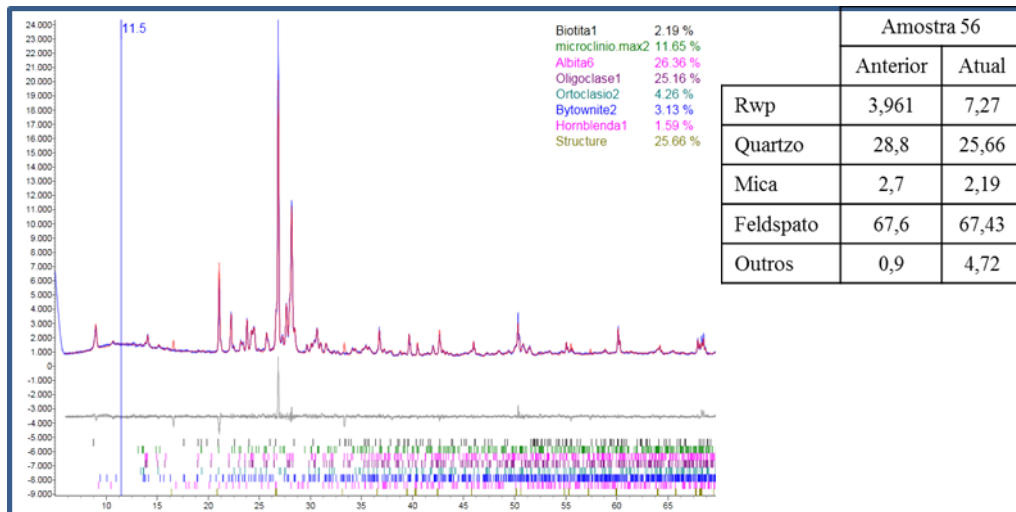


Figura 45. Refinamento estrutural do quartzo para a amostra 56.

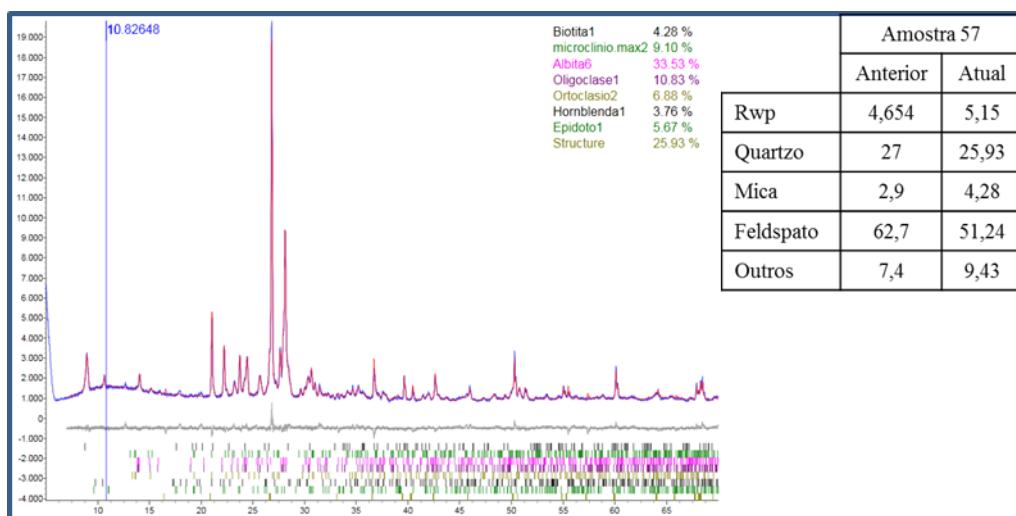


Figura 46. Refinamento estrutural do quartzo para a amostra 57.

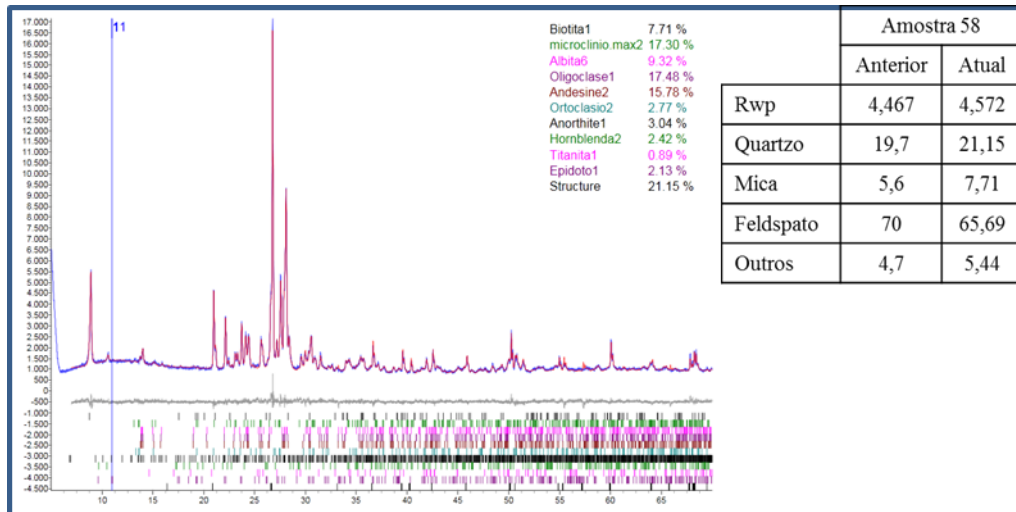


Figura 47. Refinamento estrutural do quartzo para a amostra 58.

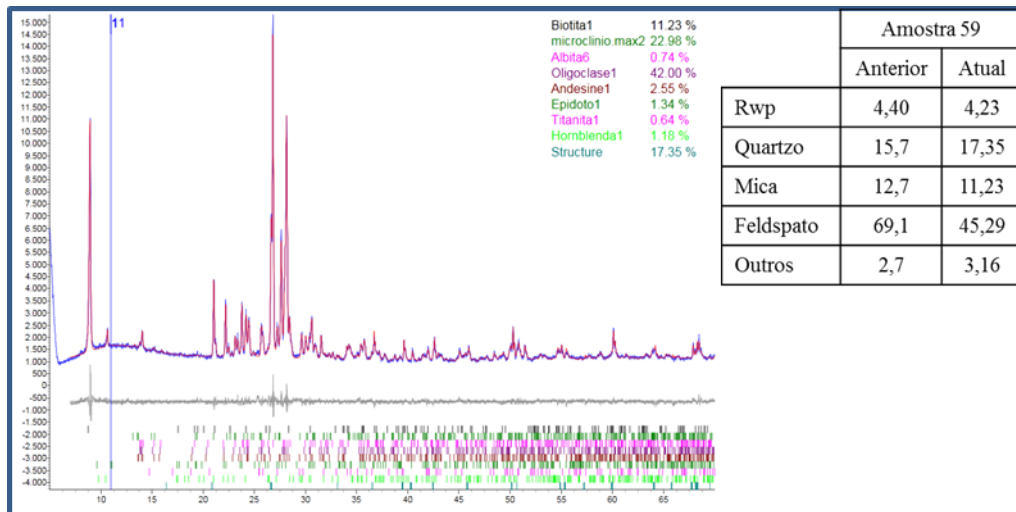


Figura 48. Refinamento estrutural do quartzo para a amostra 59.

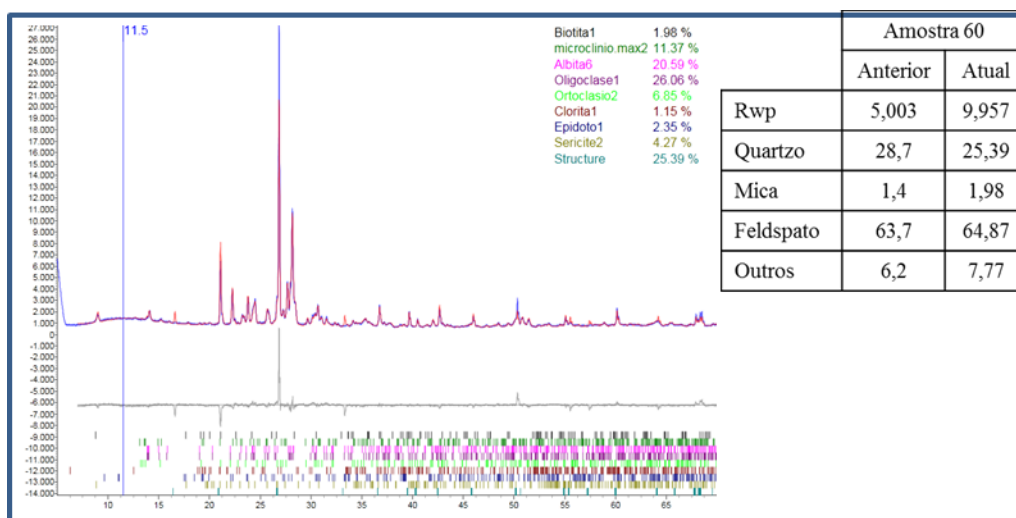


Figura 49. Refinamento estrutural do quartzo para a amostra 60.

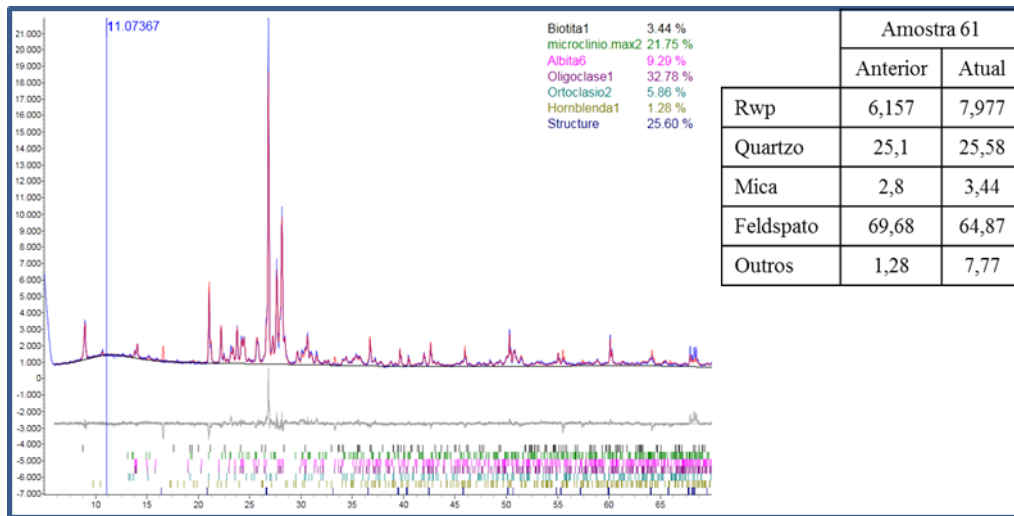


Figura 50. Refinamento estrutural do quartzo para a amostra 61.

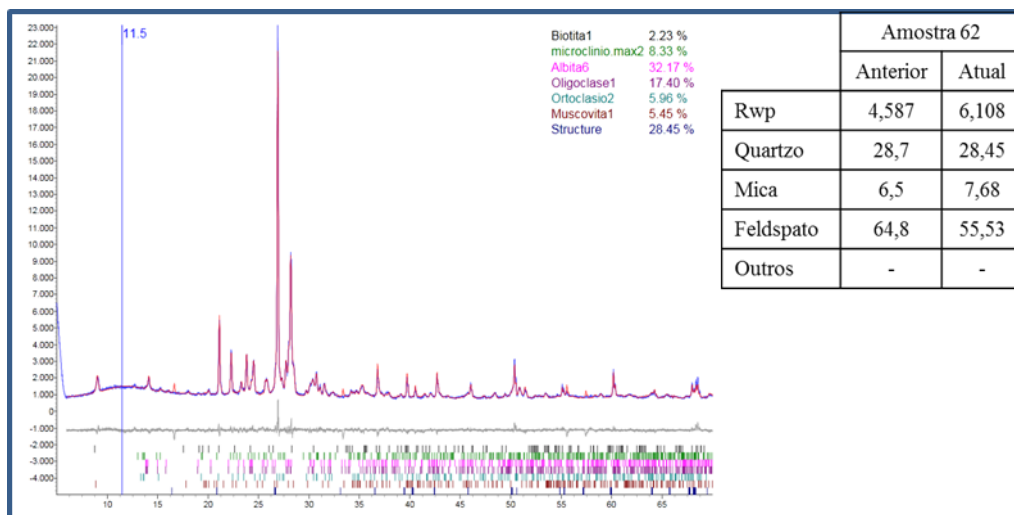


Figura 51. Refinamento estrutural do quartzo para a amostra 62.

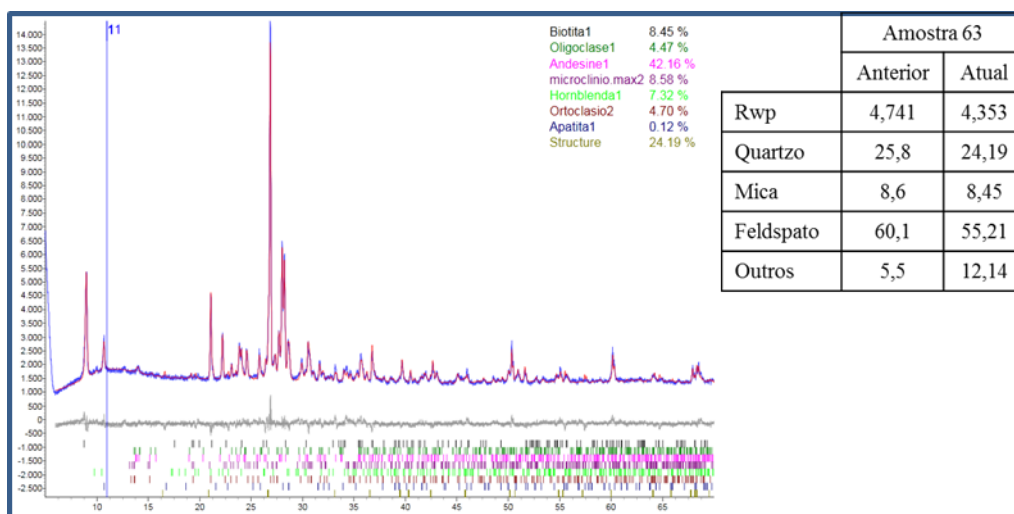


Figura 52. Refinamento estrutural do quartzo para a amostra 63.

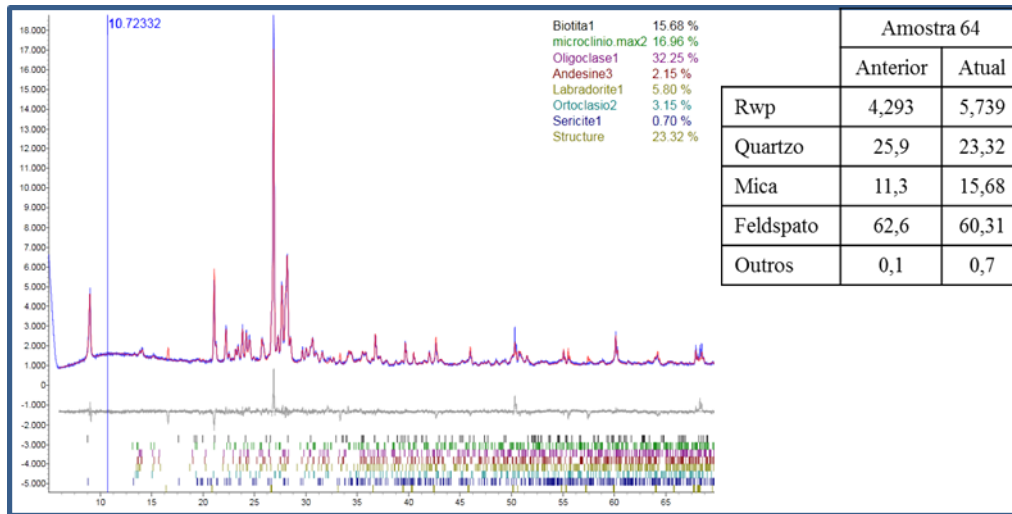


Figura 53. Refinamento estrutural do quartzo para a amostra 64.

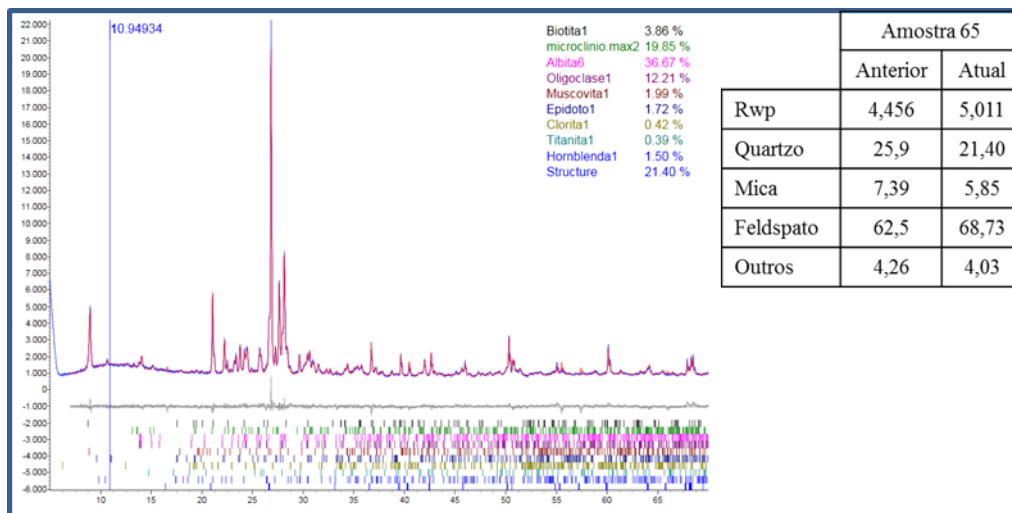


Figura 54. Refinamento estrutural do quartzo para a amostra 65.

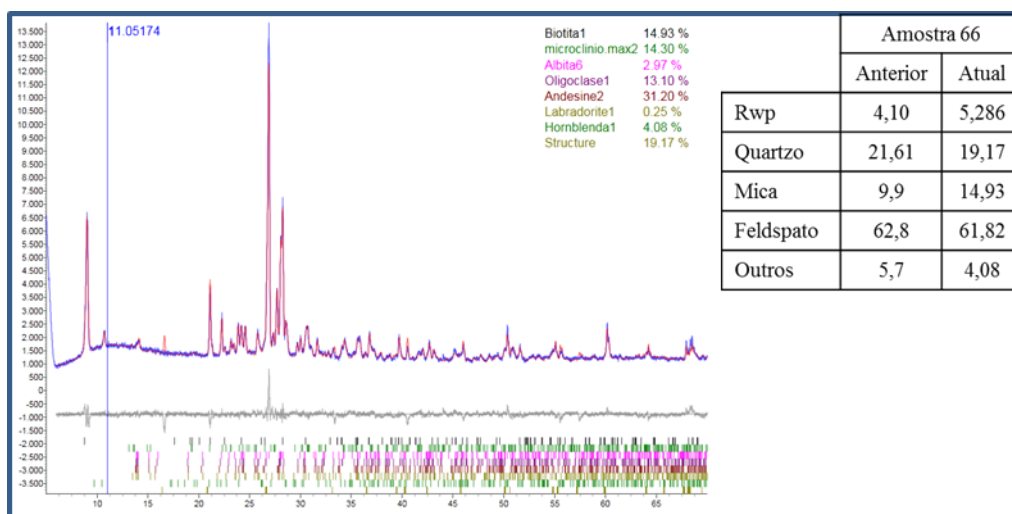


Figura 55. Refinamento estrutural do quartzo para a amostra 66.

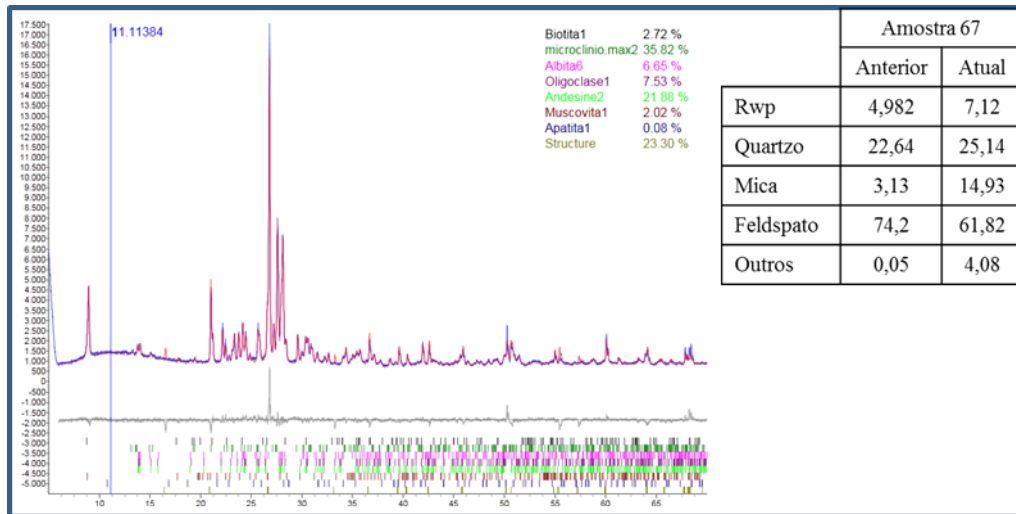


Figura 56. Refinamento estrutural do quartzo para a amostra 67.

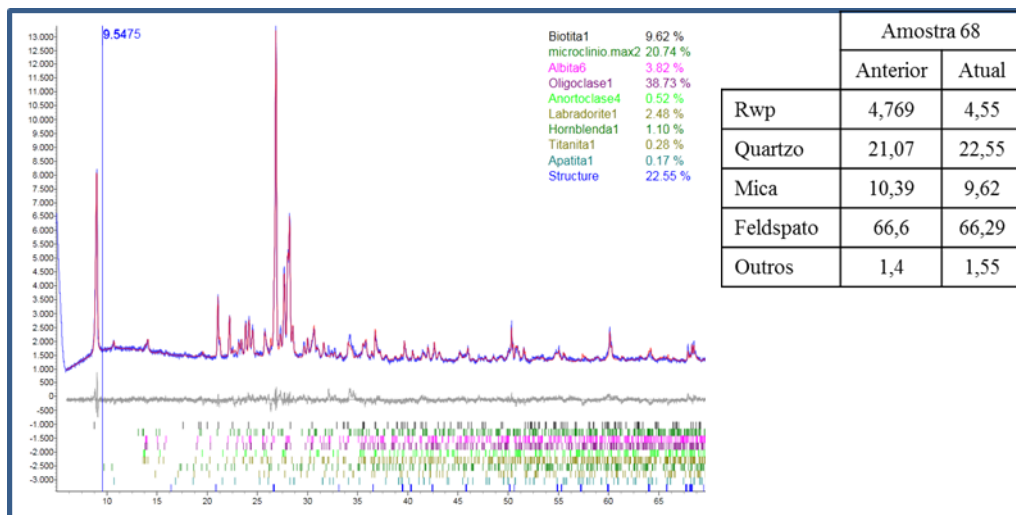


Figura 57. Refinamento estrutural do quartzo para a amostra 68.

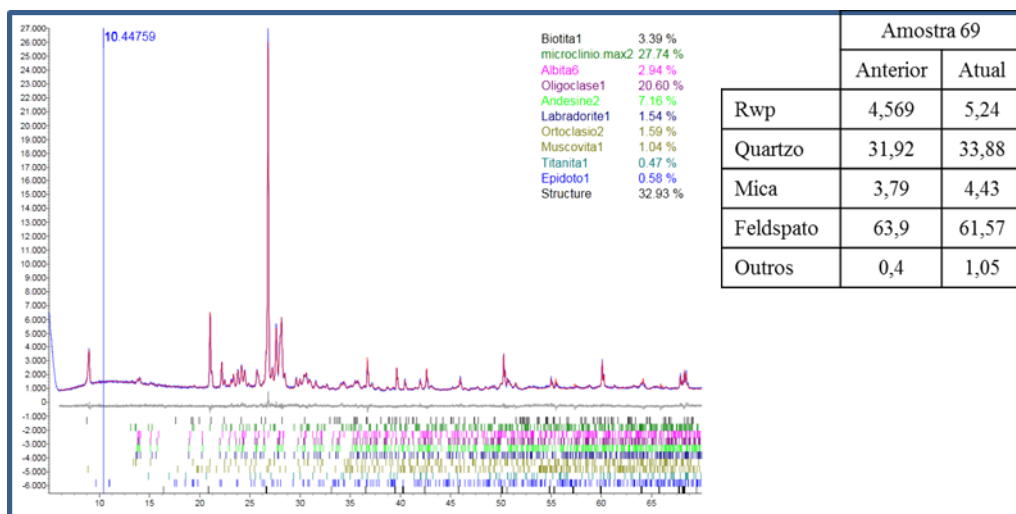


Figura 58. Refinamento estrutural do quartzo para a amostra 69.

De acordo com os limites de comprimento de ligação Si-O estabelecidos em mínimo e máximo de 1,59Å e 1,70Å respectivamente, com base nos estudos de GAGNÉ 2018, TREASE 2017 e RICHARDSON 2014, vimos na Figura 59 que o refinamento desses valores permitiu que os átomos de oxigênio se aproximassem e se afastassem do silício a partir do valor teórico original sugerindo assim que ocorre uma distorção nos tetraedros de silício que só é perceptível após essa flexibilização das ligações. As distâncias Si-Si apresentam correlação com os ângulos Si-O-Si devido a uma interdependência entre eles, visto que quanto mais próximos os átomos de silício menor será o ângulo entre eles, esse mesmo comportamento foi observado por TREASE 2017 em amostras de vidro industrial.

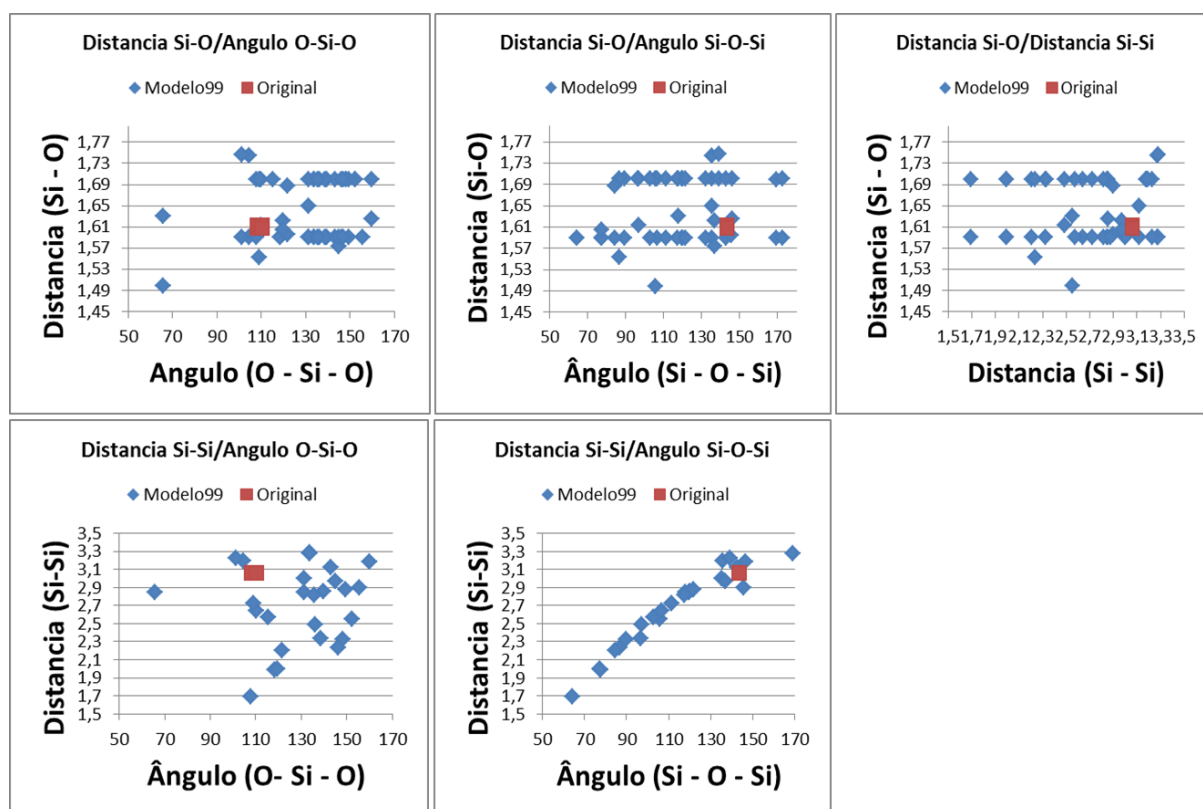


Figura 59. Correlação entre as distâncias e os ângulos dos átomos de Silício e Oxigênio.

A figura 60 apresenta as estruturas cristalinas obtidas para as 15 amostras de agregado gráudo, onde é possível observar um comportamento das amostras se dividindo em três grupos de estrutura cristalina. O grupo verde abrange as amostras 68 e 55 que apresentam

uma estrutura cristalina que se fecha entre os átomos juntamente com a amostra 61 que apesar de não apresentar o fechamento da estrutura cristalina ela apresenta uma estrutura semelhante. O grupo vermelho abrange as amostras 56, 60 e 64 que apresentam dois átomos de Silício compartilhando de dois átomos de Oxigênio entre si e essas amostras apresentaram uma estrutura aberta. O grupo azul abrange as amostras 65, 66, 67, 63, 57, 62, 58, 59 e 69 que apresentam a mesma estrutura cristalina aberta variando apenas a distância entre os átomos de um pequeno anel presente na estrutura que apenas para a amostra 58 esse anel chega a se fechar dentro da estrutura cristalina. ANDRADE, 2019 realizou um estudo de reatividade desses agregados graúdos através de ensaios de expansão de prisma de concreto e ensaio de expansão em barras de argamassa, foram comparados então os resultados de reatividade dos agregados com a estrutura cristalina gerada pelos mesmos após o refinamento do quartzo a fim de se obter algum indício de desordem da estrutura cristalina em correlação com a sua reatividade, porém as amostras não apresentam correlação desse comportamento sendo necessário estudos mais aprofundados.

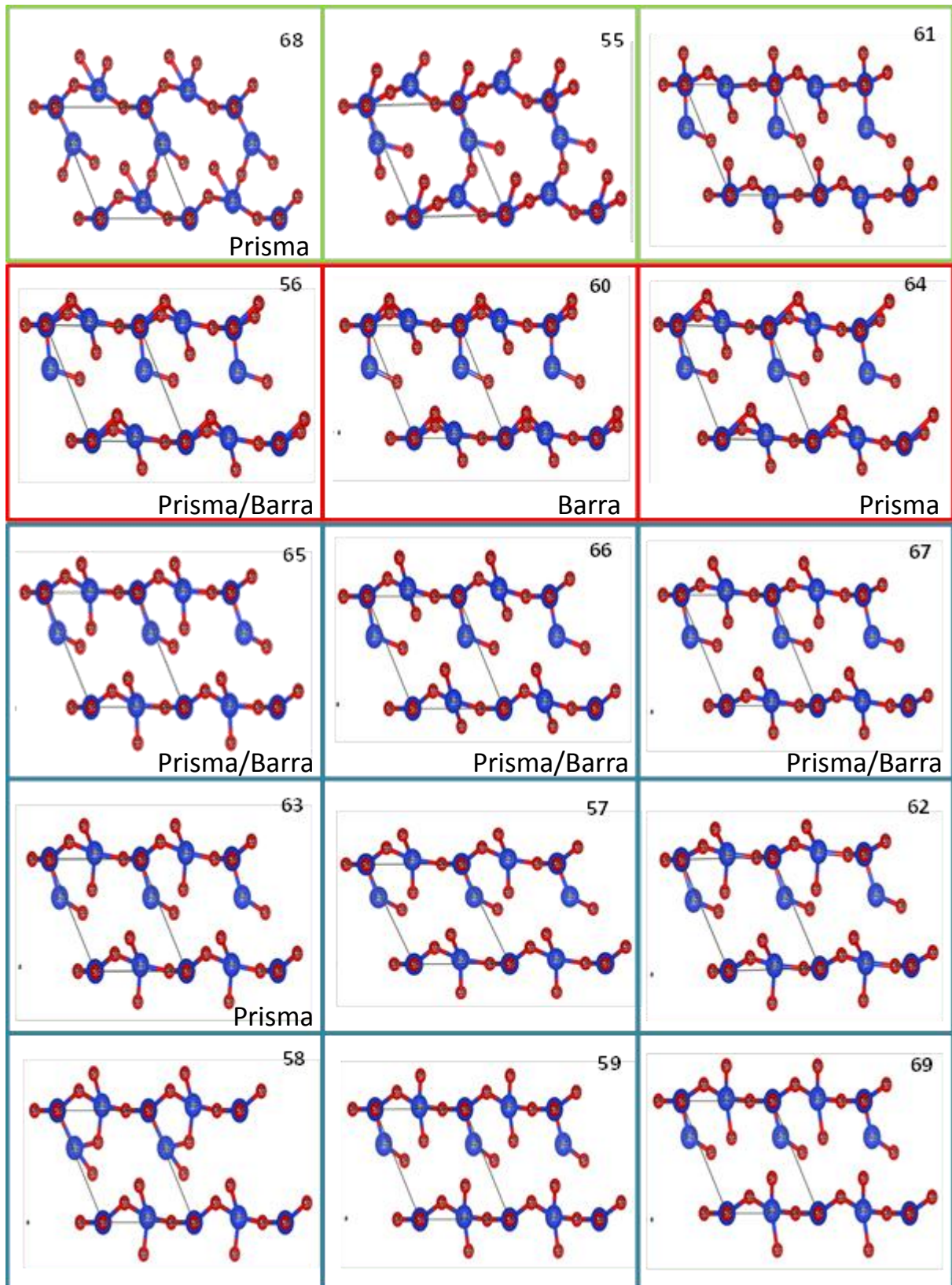


Figura 60. Estruturas cristalinas obtidas para as 15 amostras de agregado graúdo.

6. CONCLUSÃO

As análises realizadas nas amostras de agregado graúdo, com o intuito de identificar as fases mineralógicas presentes e observar o comportamento da estrutura cristalina após o refinamento estrutural resultaram nas seguintes conclusões:

- Os resultados da composição química por FRX mostram o alto teor de sílica nas rochas e a influência do mesmo no aumento do teor do equivalente alcalino.
- Nas análises qualitativas, apesar da sobreposição dos picos dos feldspatos, obteve-se uma identificação satisfatória das várias fases mineralógicas presentes nas rochas.
- Nas análises quantitativas de fases, a estratégia adotada para o refinamento estrutural pelo método de Rietveld se mostrou bastante satisfatória de acordo com o Rwp (fator de perfil ponderado) e os dados das análises químicas por FRX.
- A análise de composição mineralógica evidenciou a predominância de rochas constituídas de quartzo, micas (muscovita e biotita), feldspatos (albita, microclíneo, labradorita, oligoclásio e ortoclásio) e constituintes menores como a hornblenda, esses minerais são característicos de rochas metamórficas do tipo gnaiss e de rochas ígneas do tipo granito.
- Os parâmetros de rede demonstraram uma estabilidade mineral em concordância com a literatura que prevê grande estabilidade estrutural dessas fases, o volume das células unitárias prevaleceu sobre a variação dos parâmetros unitários de rede e apresentaram correlação com a variação dos mesmos.
- A flexibilização do comprimento de ligação e ângulos entre o Silício e Oxigênio a partir do modelo de corpo rígido do quartzo resultou em uma possível desordem na organização do arranjo cristalino do quartzo, indicando que o quartzo proveniente das rochas naturais podem apresentar distorções em sua estrutura interna. Estas podem estar relacionadas a processos físicos de formação das rochas dessa região ou ainda processos sofridos ao longo do tempo como o intemperismo.

7. ESTUDOS FUTUROS

- Investigar novos modelos com variação da liberdade da ligação Si-O.
- Estudar a utilização da variação da simetria da estrutura cristalina.
- Utilizar novas técnicas de ensaio como espectroscopia RAMAN.
- Estudo da valência de ligações das novas estruturas encontradas.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, F. F. M.; RIBEIRO, A. C. O. A Terra em transformação. In: OLIVEIRA, A.M.S; BRITO, S. N. A. (Ed.). Geologia de Engenharia. São Paulo: Associação Brasileira de Geologia de Engenharia (ABGE), 1998. P.7-13.
- ANDRADE, T. W. C. O. Tese de doutorado. Efeito da Distribuição Microestrutural de Fases Mineralógicas na Susceptibilidade de Rochas da Região Nordeste para o desenvolvimento da Reação Álcali-Agregado. Universidade Federal da Paraíba – UFPB. 2019.
- ANGÉLICA, R. S.; PÖLLMANN, H. “O Refinamento De Rietveld Como Um Método Para O Controle De Qualidade De Minérios De Ferro”, 2002. Revista Escola De Minas, Vol. 55, PP.111-114.
- ANTONIASSI, J. L. A difração de raios X com o método de Rietveld aplicada à bauxita de Porto Trombetas. 111 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo. Escola Politécnica. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- BLAND, W.; ROLLS, D. 1998. Weathering: An introduction to the scientific principles. Arnold, London.
- BLEICHER, L.; SASAZAKI, J.M. Introdução à Difração de Raios-X em Cristais – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, Brasil, 2000.
- BRANCO, P. M. Rochas. Serviço Geológico do Brasil – CPRM, 2015.
- CARNEIRO, C. D. R.; GONÇALVES, P. W.; LOPES, O. R. O Ciclo das Rochas na Natureza. 2009. Terræ Didática, 5(1):50- 62.
- CIRUJEDA, J. et. al. 1995. Structure Determination from Powder X-Ray Diffraction Data of a Hydrogen-Bonded Molecular Solid with Competing Ferromagnetic and Antiferromagnetic Interactions: The 2-(3,4-Dihydroxyphenyl)-a-Nitronyl Nitroxide Radical. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 34, 55-57.

CROSS WHITMAN, et al. “A Quantitative Chemico-Mineralogical Classification and Nomenclature of Igneous Rocks.” *The Journal of Geology*, vol. 10, no. 6, 1902, pp. 555–690.

CULLITY, B.D. Elements of X ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., London, 1967.

FRASCÁ, M. H. B. O. Tipos De Rochas Ornamentais E Características Tecnológicas. In: VIDAL, F. W. H.; AZEVEDO, H. C. A.; CASTRO, N. F. (Eds). Tecnologia de rochas ornamentais: pesquisa, lavra e beneficiamento. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013. Cap. 2, p.43-97.

FRASCÁ, M. H. B. O.; SARTORI, P.L.P (1998) Minerais e Rochas. In: Oliveira, A.M.S.; BRITO, S.N.A. (Ed) Geologia de Engenharia. São Paulo: ABGE. P15-38.

GAGNÉ, O. C.; HAWTHORNE, F. C. Bond-length distributions for ions bonded to oxygen: metalloids and post-transition metals. *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater*. 2018.

GARRELS, R. M.; MACKENZIE, F. T. Evolution of sedimentary rocks. New York W. W Norton , 1971, 397p.

GOBBO, L. A. Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios X e quantificação por refinamento de Rietveld. 157 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

GOLDICH, S. S. 1938. A Study in Rock-Weathering. *The Journal of Geology*, 46(1), 17–58.

GOMES, L. S.; FURTADO, A. C. R.; SOUZA, M. C. A sílica e suas particularidades. *Rev. Virtual Quim.*, 2018, 10 (4).

GONÇALVES, L. B. Sistema Inteligente de Classificação de Imagens de Rochas Macroscópicas para a Indústria de Petróleo e Gás. Tese de Doutorado (Programa Francisco Eduardo Mourão Saboya de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFF), Niteroi, RJ, 2010.

GOULART, A. T. Tese de Doutorado. Intemperismo químico de rochas graníticas na zona bragantina. Universidade Federal do Pará – 1980.

JENKINS, R.; SNYDER, R. L. Introduction to X-ray powder diffractometry. Chemical analysis, Vol. 138, 1996, 544p.

KLEIN, C.; HURLBUT, C. S. Jr. Manual of Mineralogy: (after James D. Dana). 20 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1985. 596 p.

KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. X ray Diffraction Procedures. John Wiley & sons, Inc., New York, 1974.

LEÃO, M. F.; BARROSO, E. V.; POLIVANOV, H.; GOMES, E. A.; VARGAS, E. A.; e FIGUEIREDO, V. D. Aspectos Mineralógicos, Químicos e Físicos de Frente de Intemperismo em Filito da Formação Batatal, Quadrilátero Ferrífero. Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ. Vol. 40 - 3 / 2017 p. 398-406.

LEINZ, V. e AMARAL, S. E. Geologia Geral. 14^a ed. São Paulo, Companhia Editora Nacional, 2001.

MALMROS, G.; THOMAS, J. D. Least squares structure refinement based on powder film intensity data. Journal of Applied Crystallography. Vol. 10, p. 107-111, 1977.

MARQUES, E. A. G.; WILLIAMS, D.J.; ASSIS, I.R. *et al.* Efeitos do intemperismo nas características de rochas em clima subtropical: morfologia do intemperismo, caracterização in situ, laboratorial e mineralógica. 2017. *Environ Earth Sci* **76**, 602.

MELFI, A. J.; CERRI, C. C.; KRONBERH, B. I.; FYFE. W. S.; e MCKINNON, B., 1983. Granitic weathering: a brazilian study, Journal of Soil Science, Vol. 34, pp. 841-851.

MCCUSKER, L. B. et al. Rietveld refinement guidelines. Journal of Applied Crystallography, v. 32, n. 1, p. 36-50, 1 fev. 1999.

MONIZ, A. C. Elementos de pedologia. Sao Paulo. Editora Poligono, 1972, 459p.

NISTOR, M. M.; HAR, N.; DORI, S. M.; BIGI, S.; GUALTIERI, A.F. Progress in mineralogical quantitative analysis of rock samples: Application to quartzites from Denali National Park, Alaska Range (USA). *Powder Diffr.* 2016 , Vol. 31 , pp. 31-39.

POLIVANOV, H. Caracterização Química, Mineralógica, Física e Geotécnica de Perfis de Alteração Desenvolvidos de Gnaisse. Tese de Doutorado, UFRJ, RJ, 1998. 387p.

RICHARDSON, I. G. Model structures for C-(A)-S-H(I). *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater.* 2014.

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

SANT'AGOSTINO, L. M.; GOBBO, L.A.; BRUMATTI, M. A Difração De Raios X E Método De Rietveld Aplicados A Estudos De Bauxita. XXI ENTMMI' Natal-RN, 2005.

SCHMIDT, M. U.; DINNEBIER, R. E. 1999. Combination of energy minimizations and rigid-body Rietveld refinement: the structure of 2,5-dihydroxybenzo[de]benzo[4,5]imidazo[2,1-a]isoquinolin-7-one. *J. Appl. Crystallogr.* , 32, 178.

SILVA, A. L.; OLIVEIRA, A. H.; FERNANDES, M. L. S. Influence Of Preferred Orientation Of Minerals In The Mineralogical Identification Process By X-Ray Diffraction. International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2011.Belo Horizonte - MG.

SILVA, M V C; CRISPIM, A B. Geologia Geral. Fortaleza - EdUECE, 2019.

TREASE, N.M., *et al.* Bond length-bond angle correlation in densified silica—Results from 17O NMR spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics.* 2017.

SZABÓ, G. A. J.; BABINSKI, M.; TEIXEIRA, W. Rochas Igneas. In: *Decifrando a terra*[S.l: s.n.], p. 327-346, 2000.

VLACH, S. R. F. A classe dos tectossilicatos: guia geral da teoria e exercício. Geologia USP. Série Didática 2002, 49p.

WENK, H. R.; MONTEIRO, P. J. M.; SHOMGLIN, K. 2008. Relationship between aggregate microstructure and mortar expansion. A case study of deformed granitic rocks from Santa Rosa mylonite zone. *Journal of Materials and Science*, 43, 1278-1285.

WILL, G. Powder diffraction: the Rietveld method and two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data. Berlin: Springer, 2006. 224 p.

YOUNG, R. A. The Rietveld method. Oxford University Press, 2002.

YOUNG, R. A.; MACKIE, D. B.; VON DREELE, R. B. Application of the patten fitting structure refinement method to X-ray powder diffractometer pattern. *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 10, p. 262-269, 1977.

YU, D.; HWANG, G. S.; KIRICHENKO, T. A.; BANERJEE, S. K. Structure and Diffusion of Excess Si Atoms in SiO₂. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2005, 72.

ANEXO

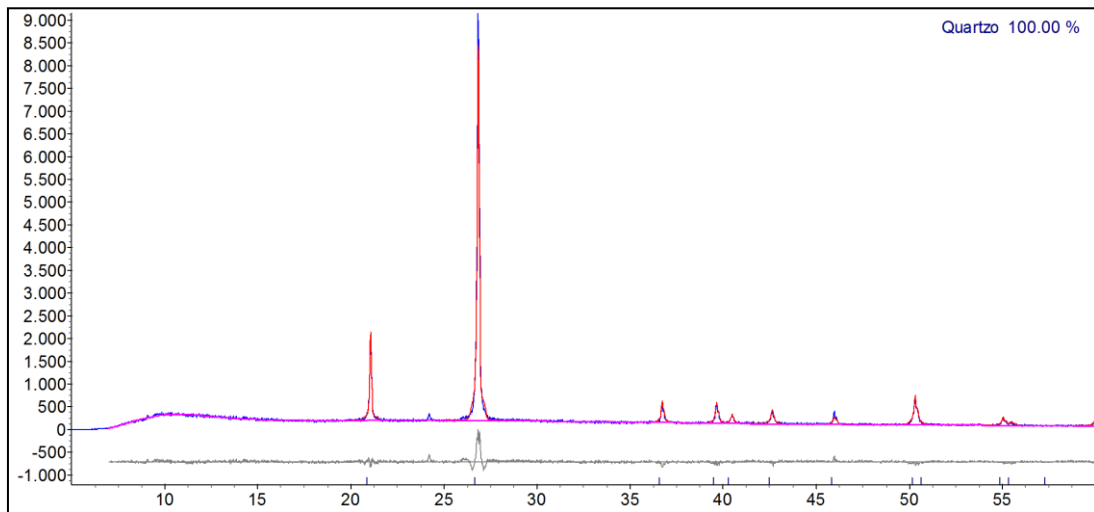


Figura 61. Diagrama de Rietveld da amostra AB01

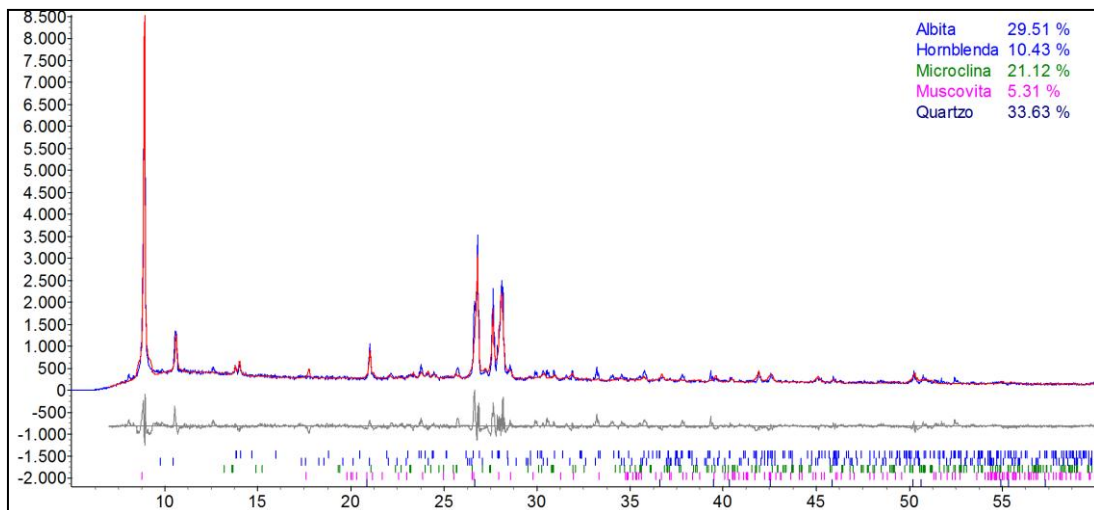


Figura 62. Diagrama de Rietveld da amostra AB02

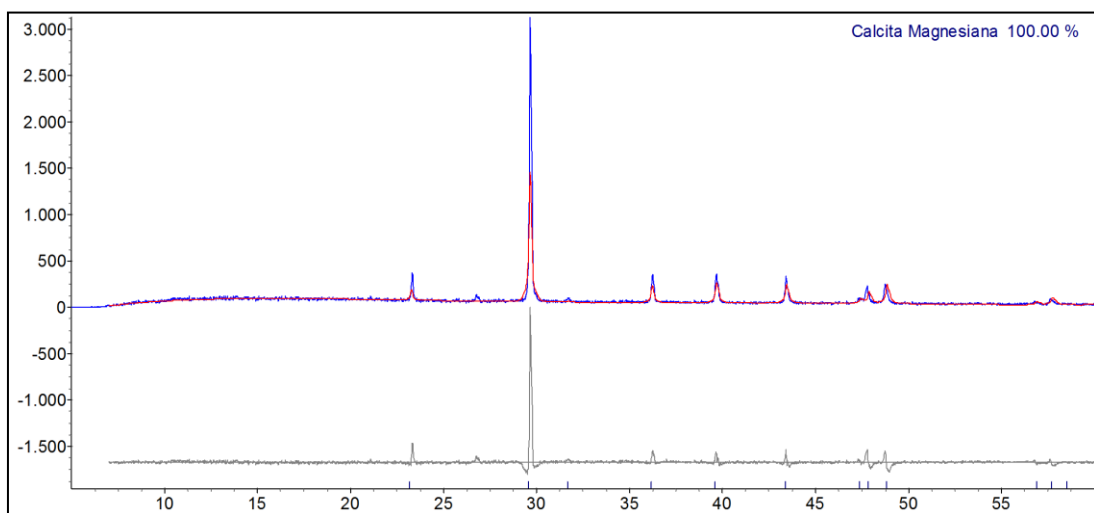


Figura 63. Diagrama de Rietveld da amostra AB03

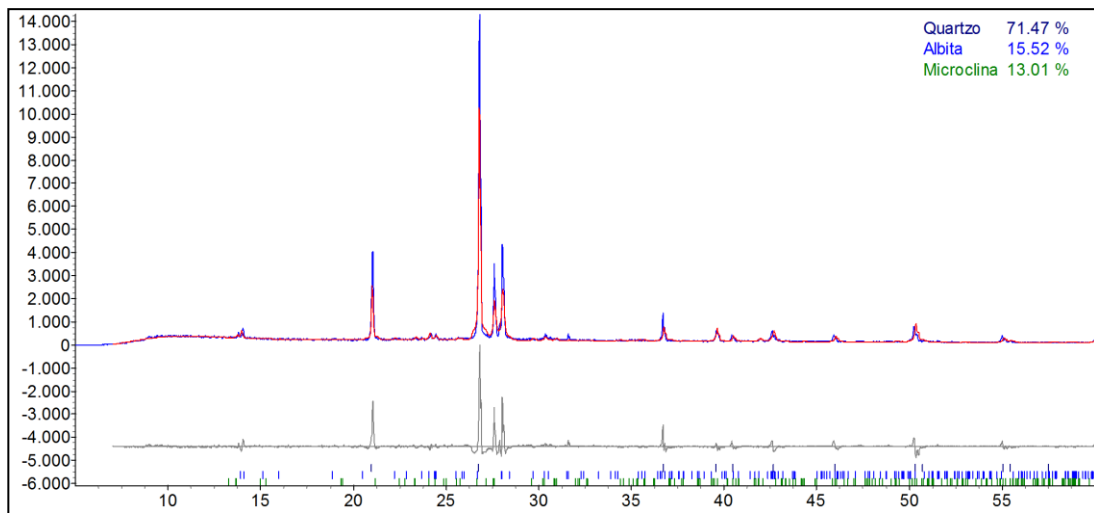


Figura 64. Diagrama de Rietveld da amostra AB04

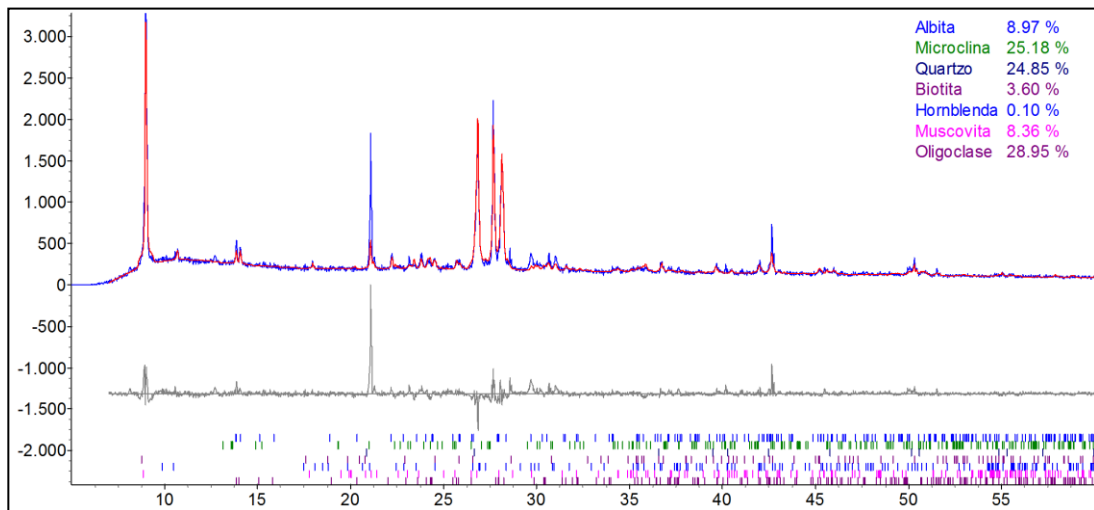


Figura 65. Diagrama de Rietveld da amostra AB05

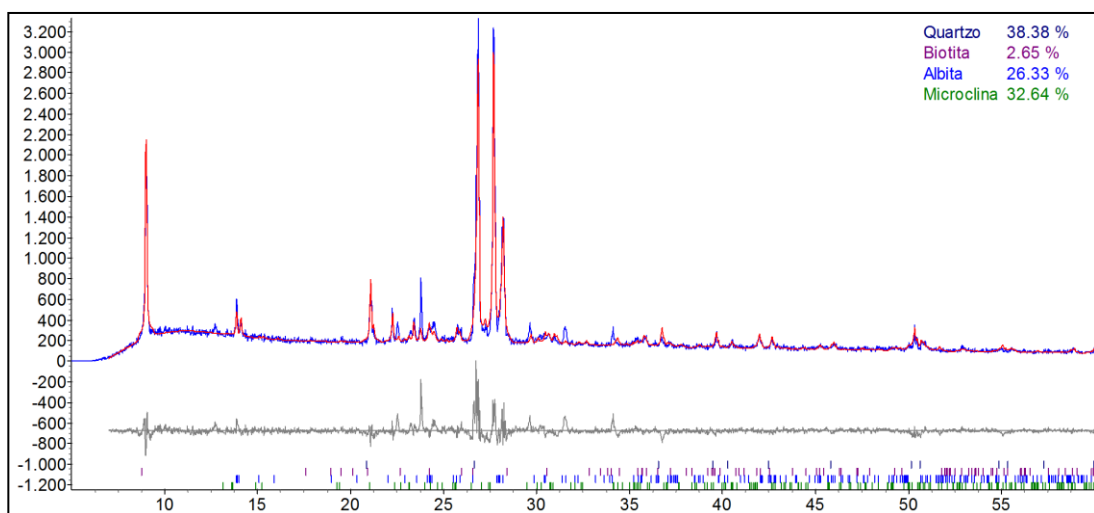


Figura 66. Diagrama de Rietveld da amostra AB07

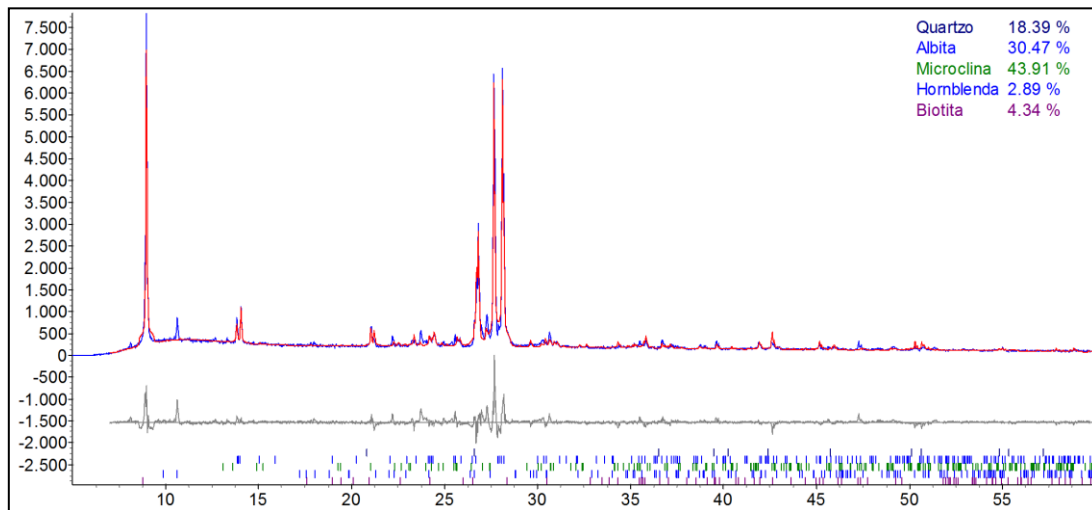


Figura 67. Diagrama de Rietveld da amostra AB08

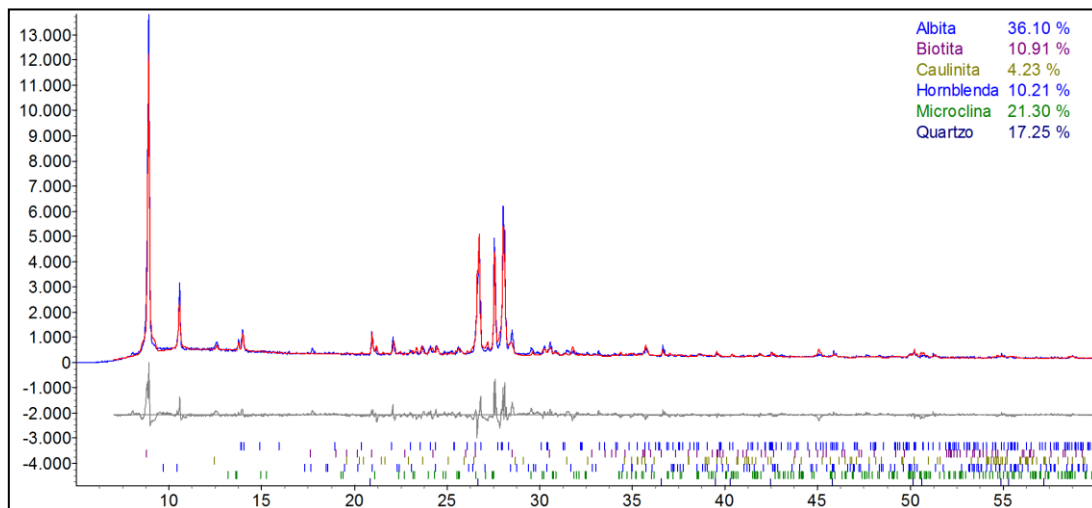


Figura 68. Diagrama de Rietveld da amostra AB09.

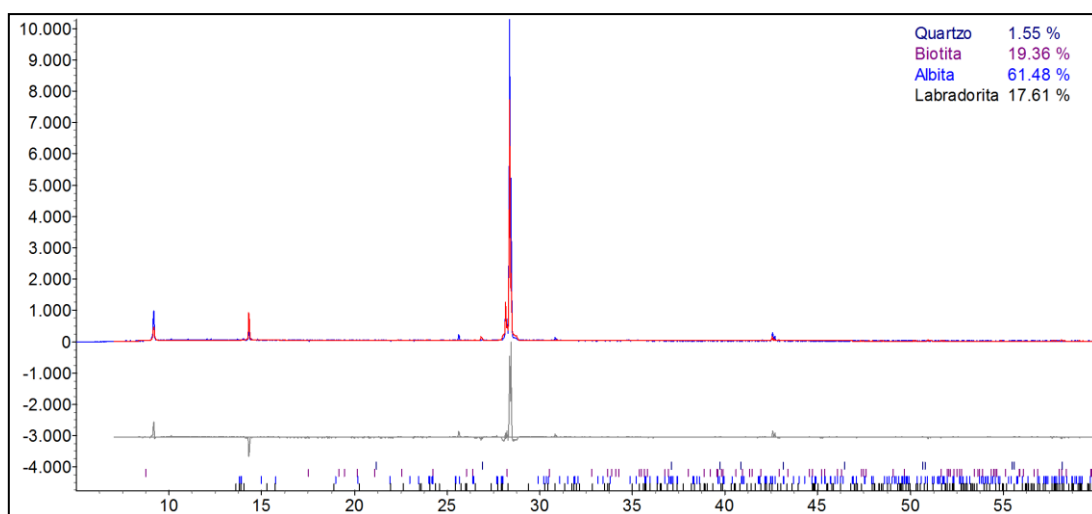


Figura 69. Diagrama de Rietveld da amostra AB10.

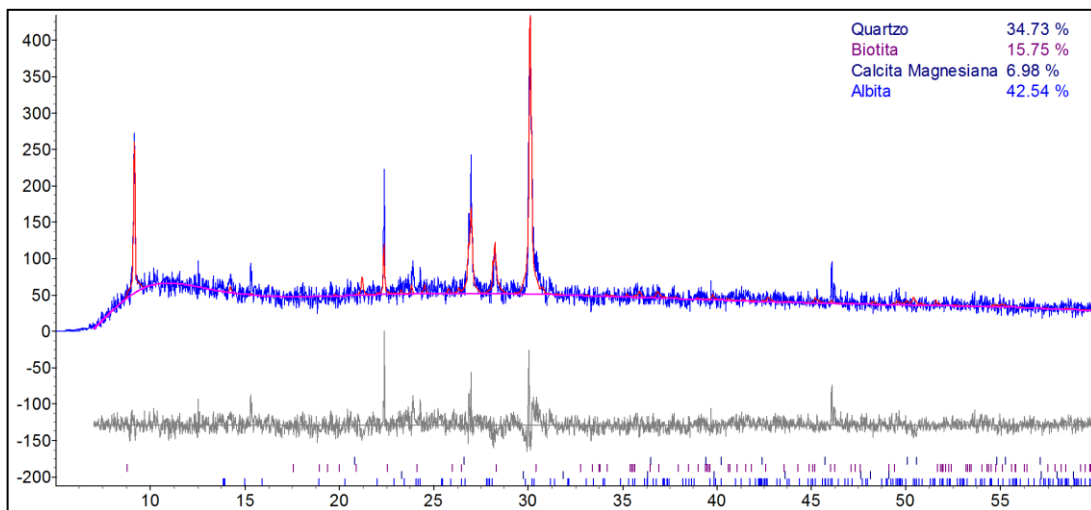


Figura 70. Diagrama de Rietveld da amostra AB11

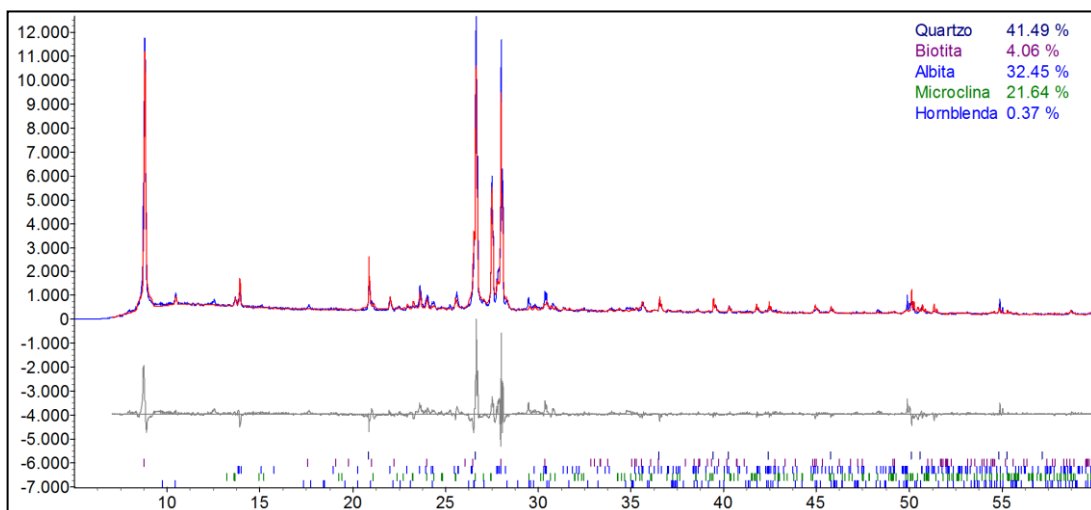


Figura 71. Diagrama de Rietveld da amostra AB12.

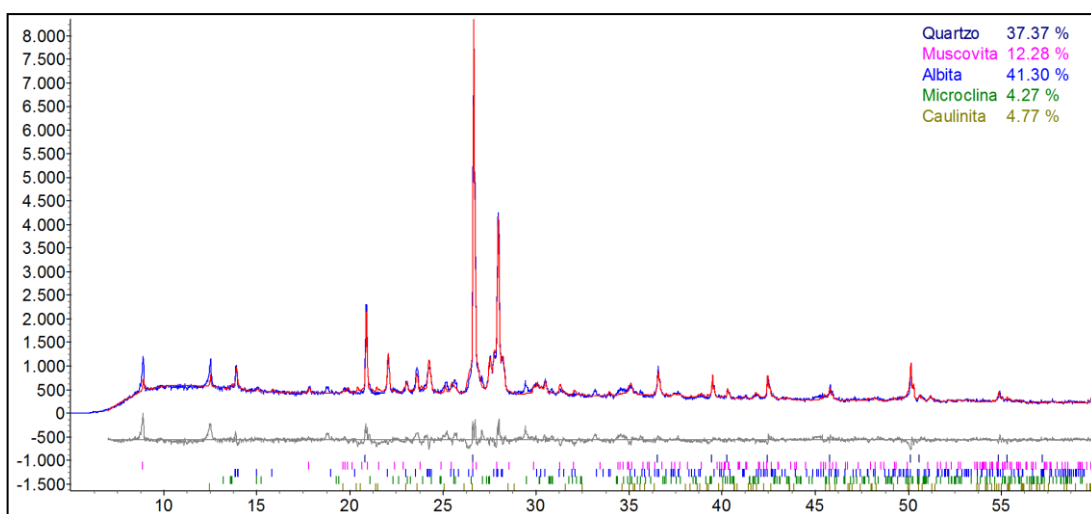


Figura 72. Diagrama de Rietveld da amostra AB13.

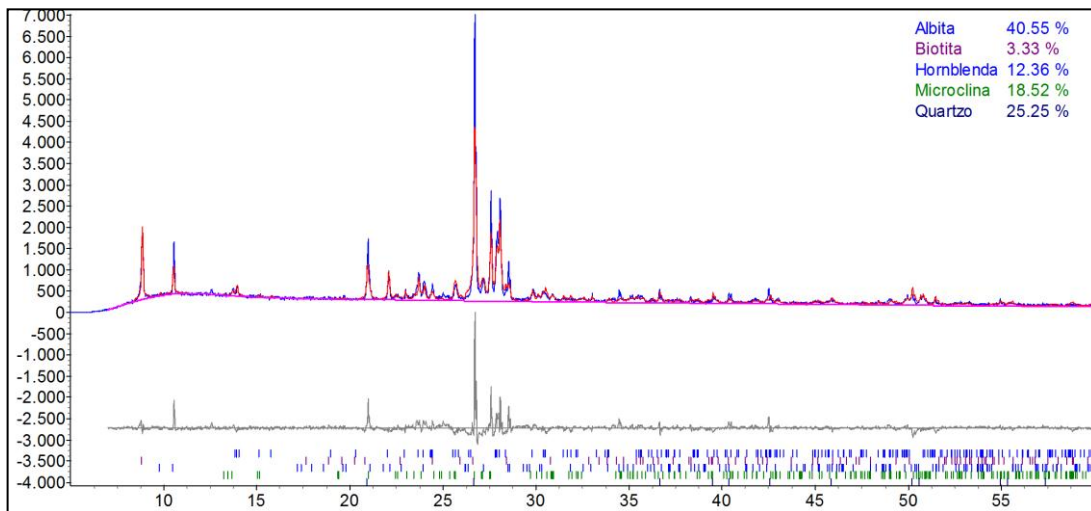


Figura 73. Diagrama de Rietveld da amostra AB14

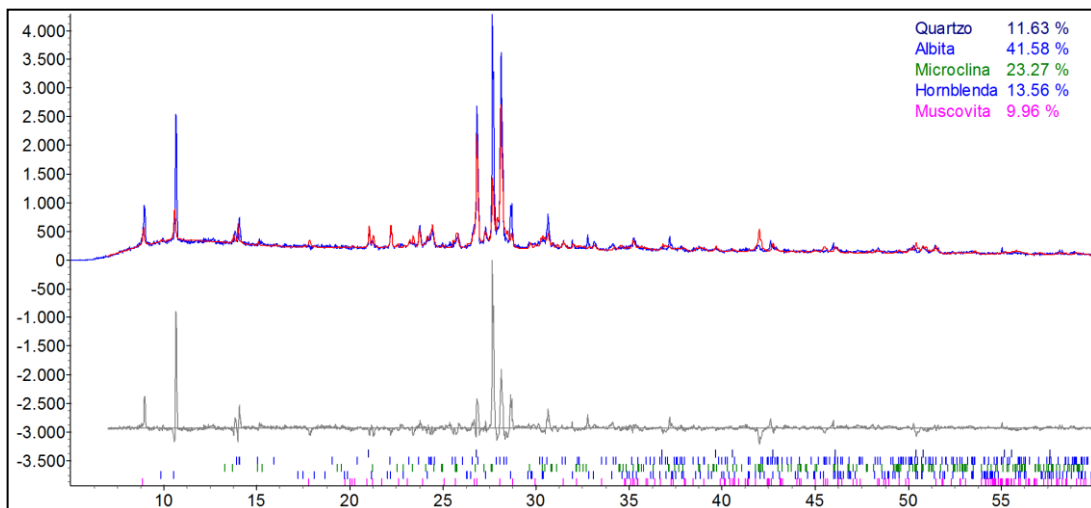


Figura 74. Diagrama de Rietveld da amostra AB15.

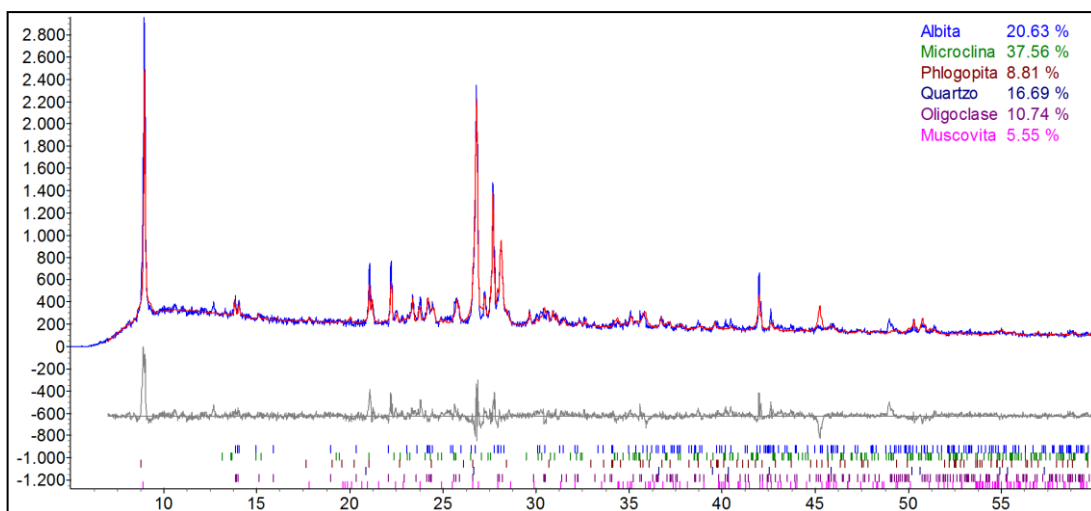


Figura 75. Diagrama de Rietveld da amostra AB16.

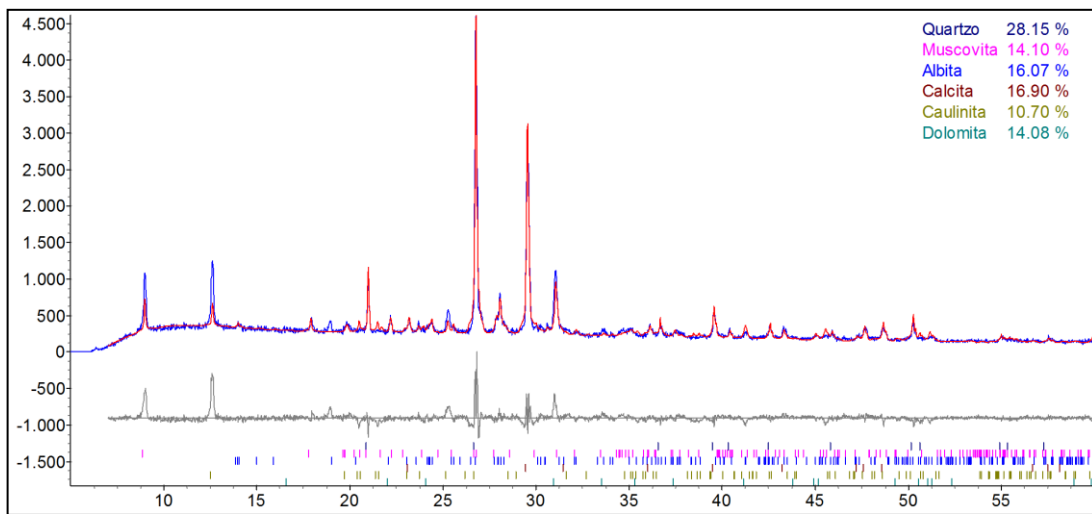


Figura 76. Diagrama de Rietveld da amostra AB17

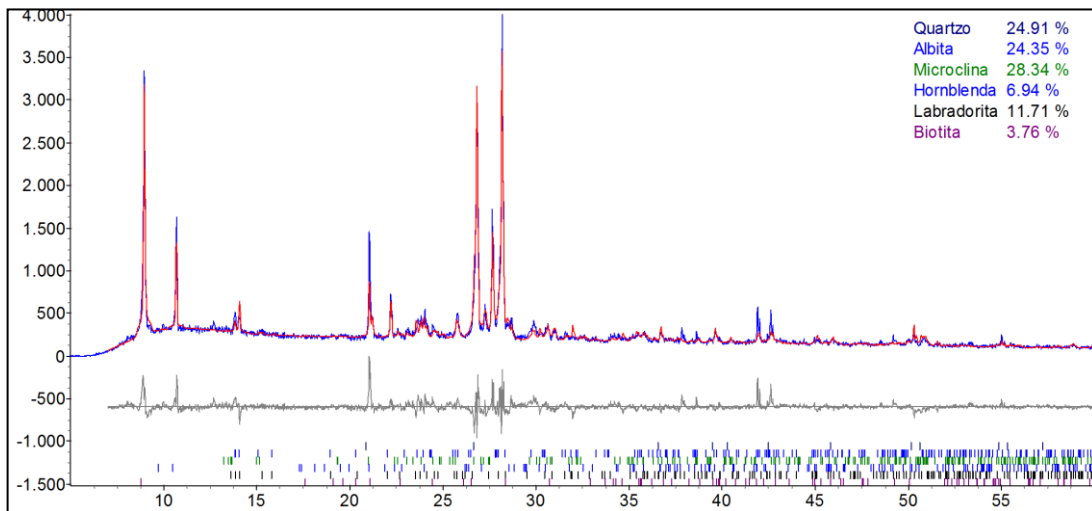


Figura 77. Diagrama de Rietveld da amostra AB18.

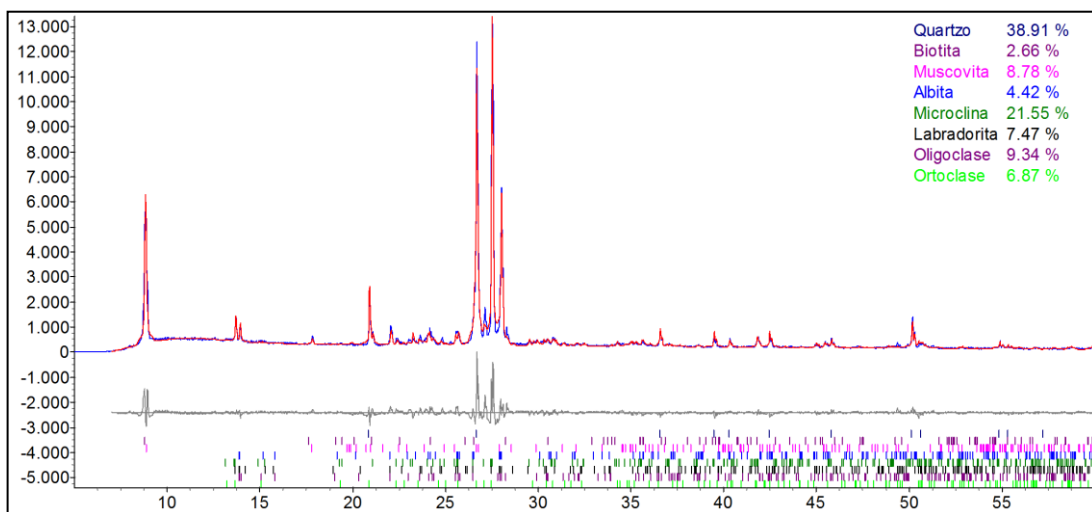


Figura 78. Diagrama de Rietveld da amostra AB19.

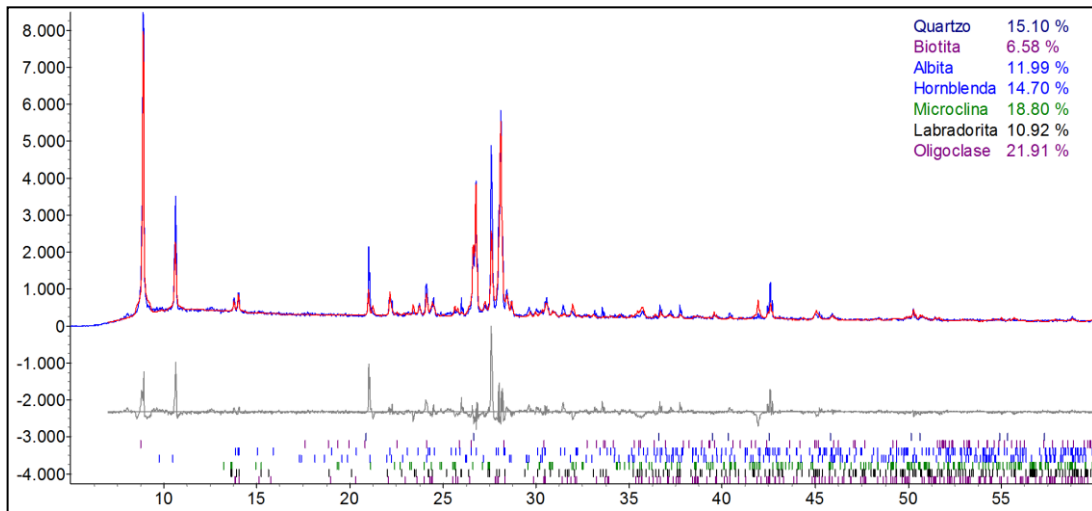


Figura 79. Diagrama de Rietveld da amostra AB20

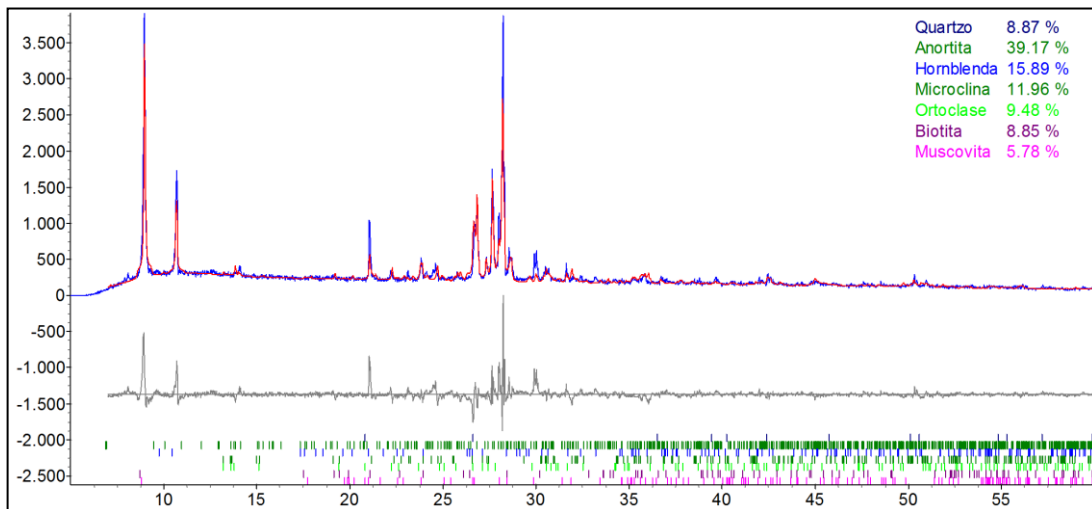


Figura 80. Diagrama de Rietveld da amostra AB21.

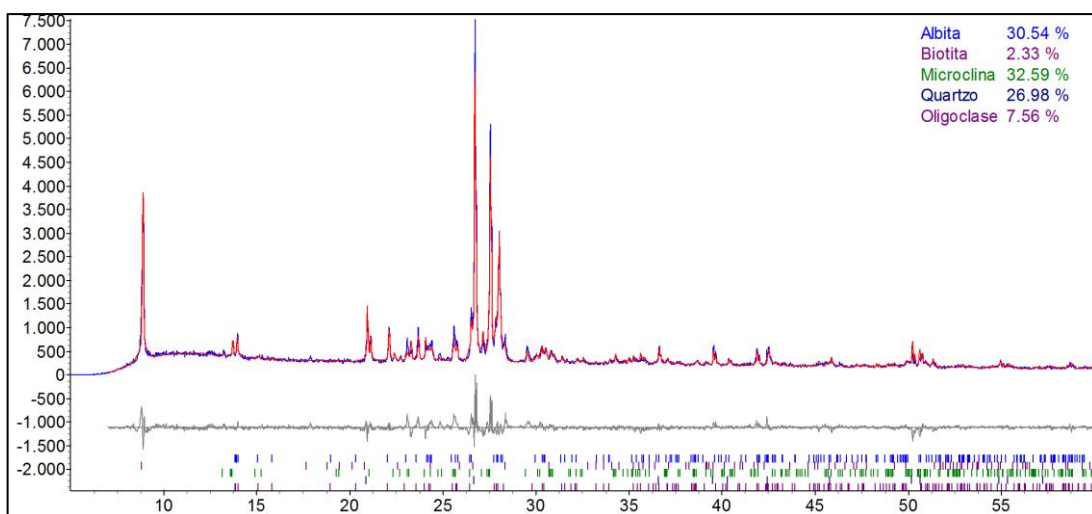


Figura 81. Diagrama de Rietveld da amostra AB22.

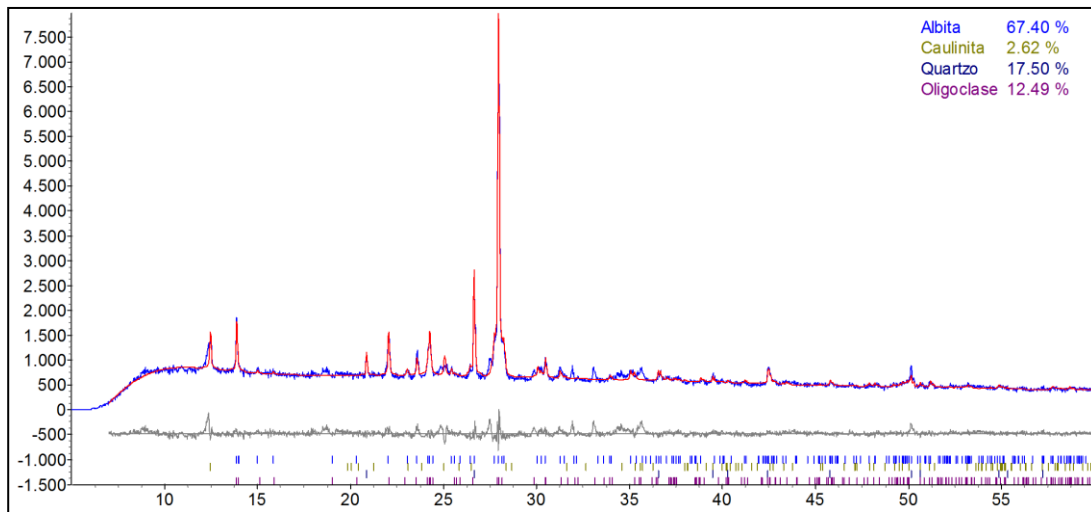


Figura 82. Diagrama de Rietveld da amostra AB23

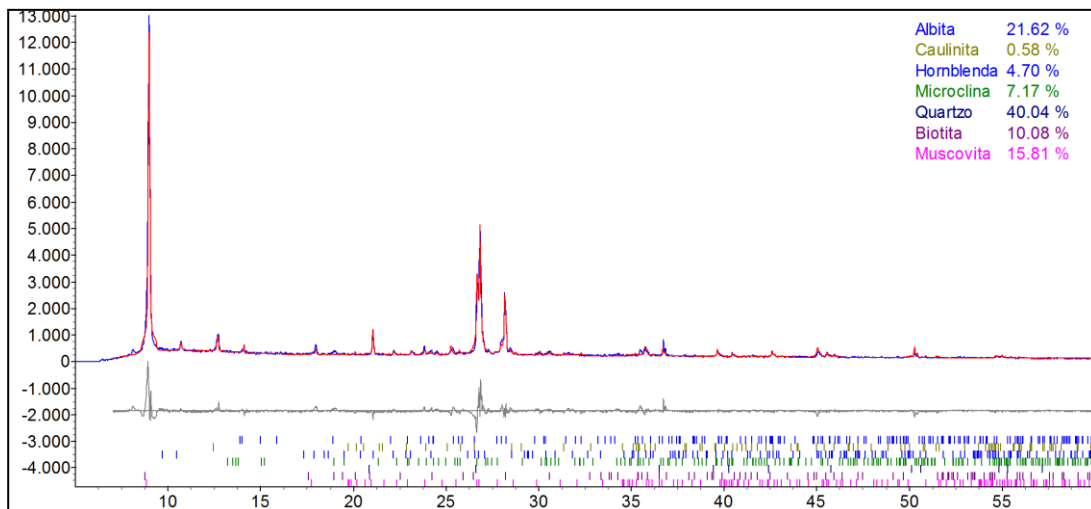


Figura 83. Diagrama de Rietveld da amostra AB24.

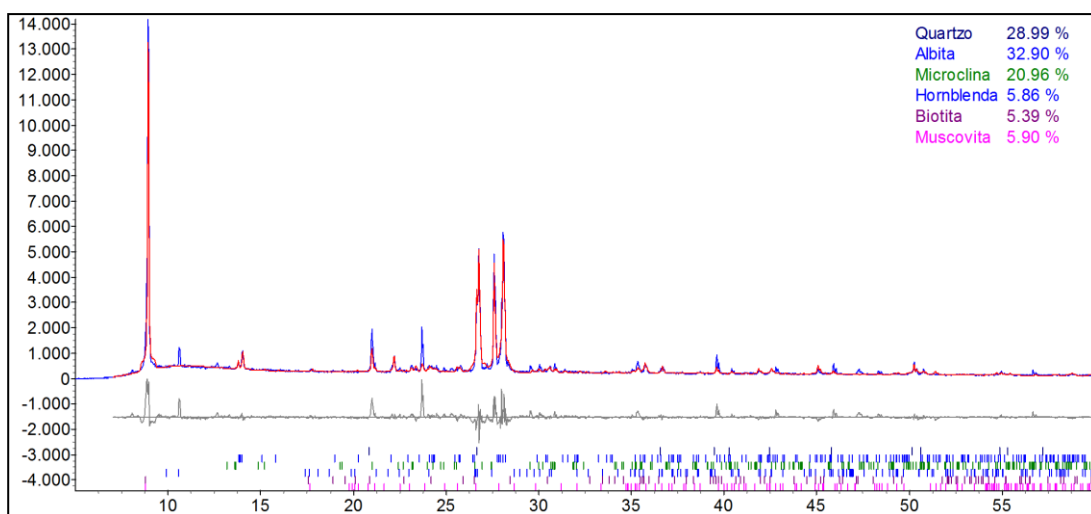


Figura 84. Diagrama de Rietveld da amostra AB25.

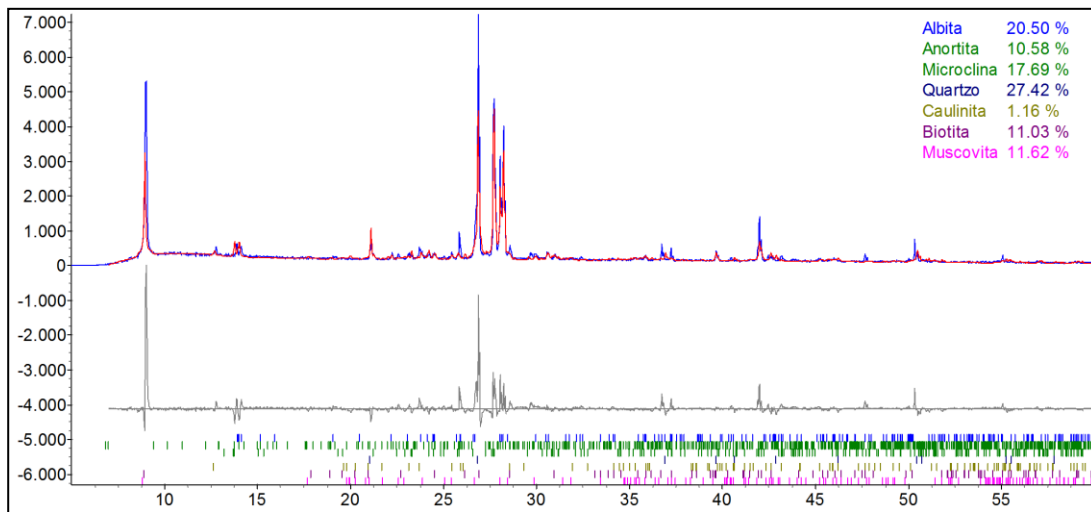


Figura 85. Diagrama de Rietveld da amostra AB26

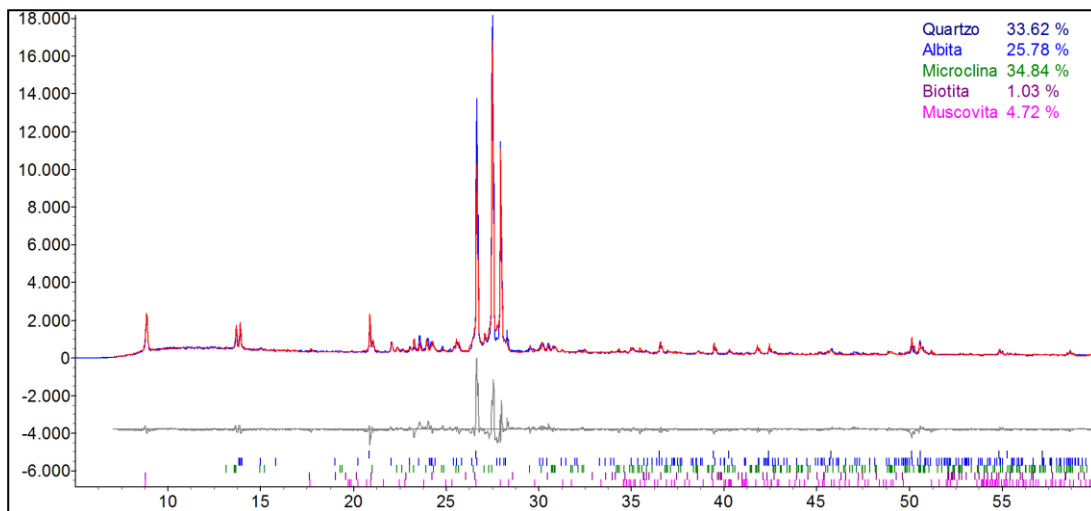


Figura 86. Diagrama de Rietveld da amostra AB27.

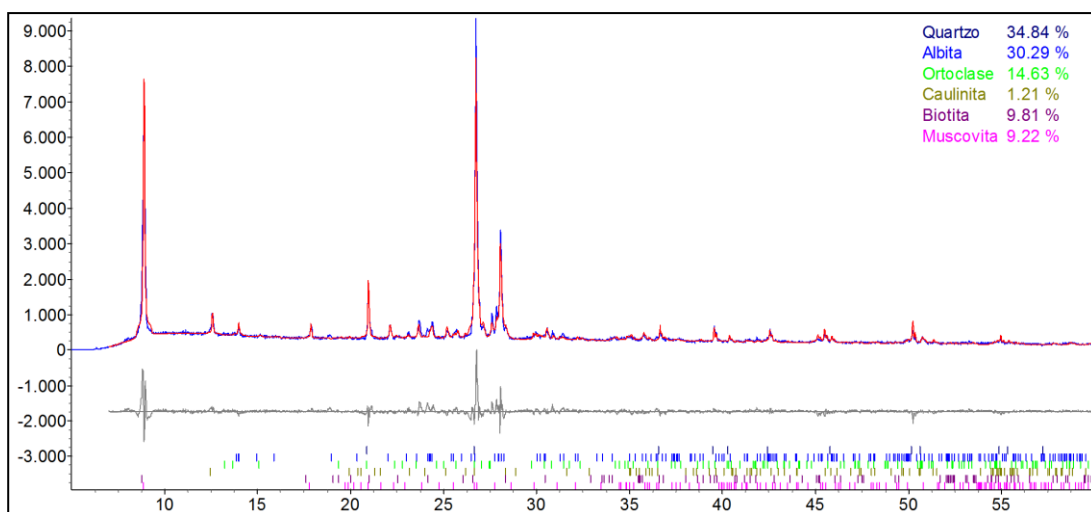


Figura 87. Diagrama de Rietveld da amostra AB28.

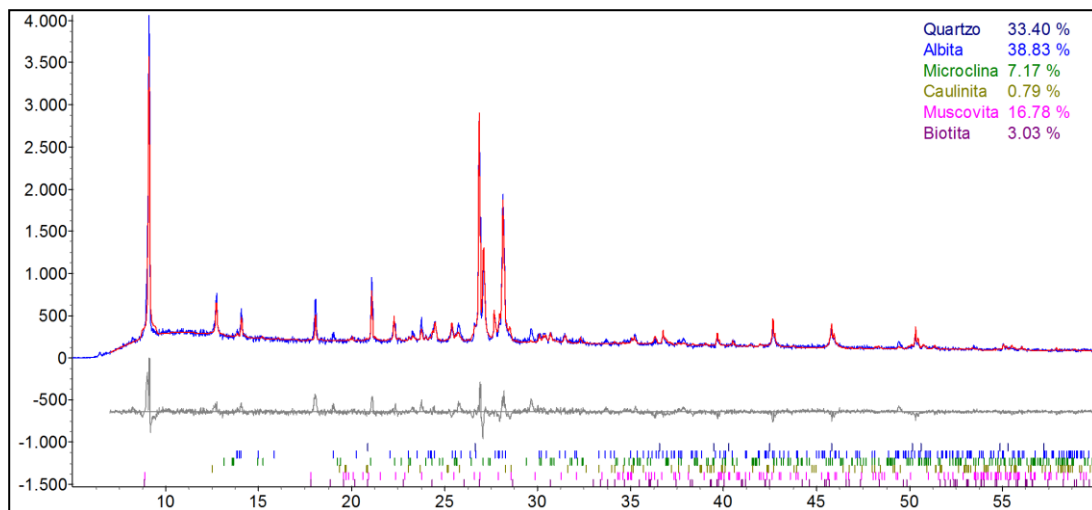


Figura 88. Diagrama de Rietveld da amostra AB29

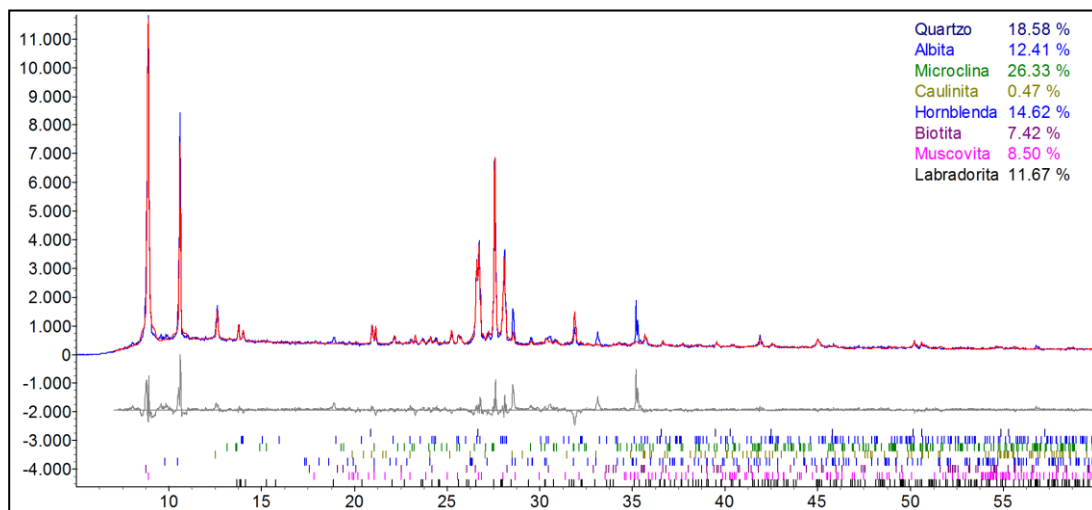


Figura 89. Diagrama de Rietveld da amostra AB30.

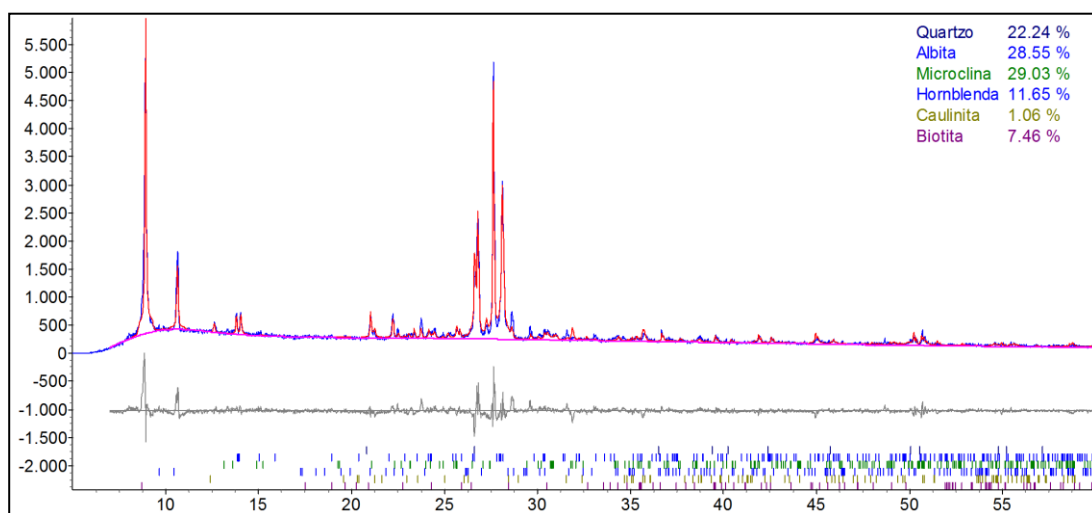


Figura 90. Diagrama de Rietveld da amostra AB31.

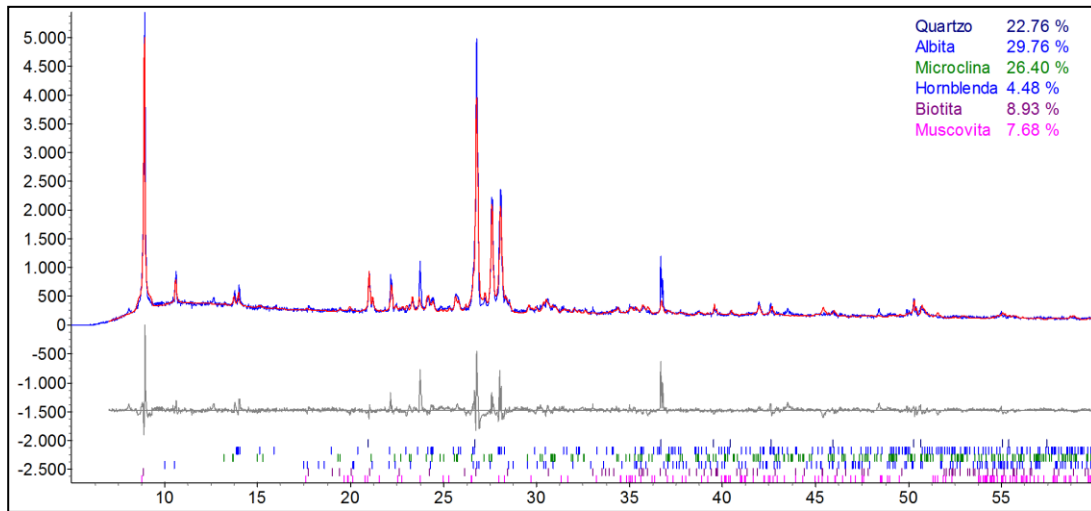


Figura 91. Diagrama de Rietveld da amostra AB32

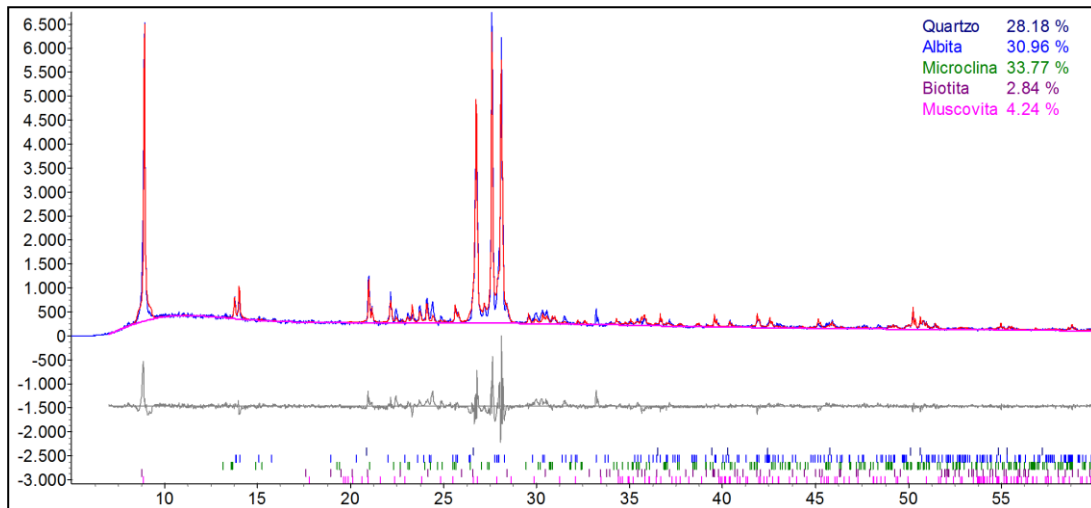


Figura 92. Diagrama de Rietveld da amostra AB33.

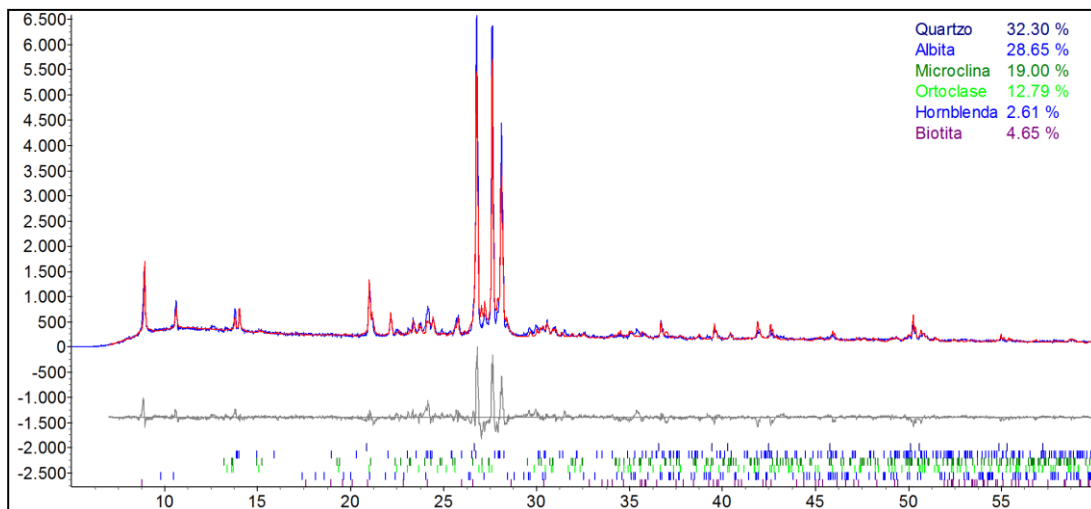


Figura 93. Diagrama de Rietveld da amostra AB34.

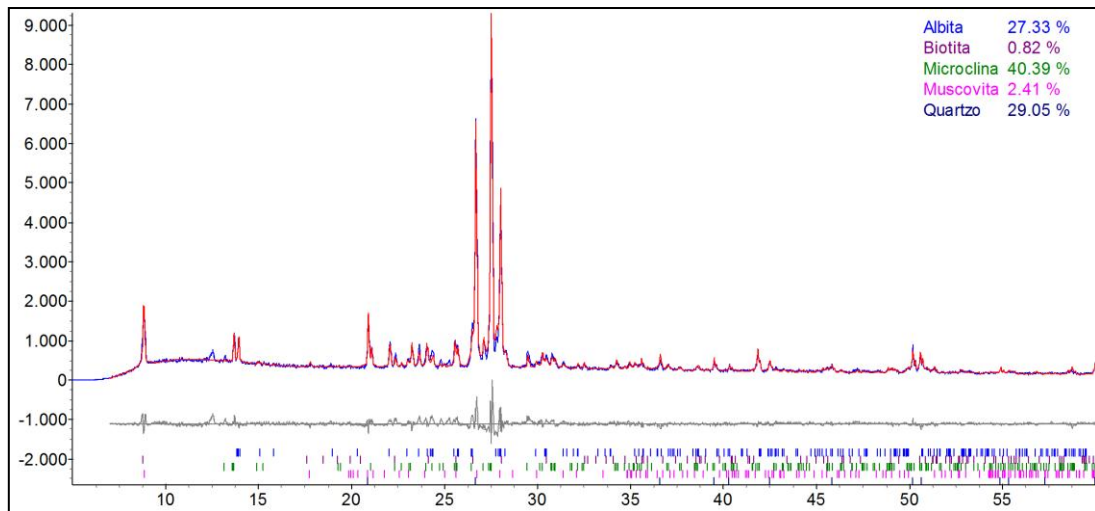


Figura 94. Diagrama de Rietveld da amostra AB35

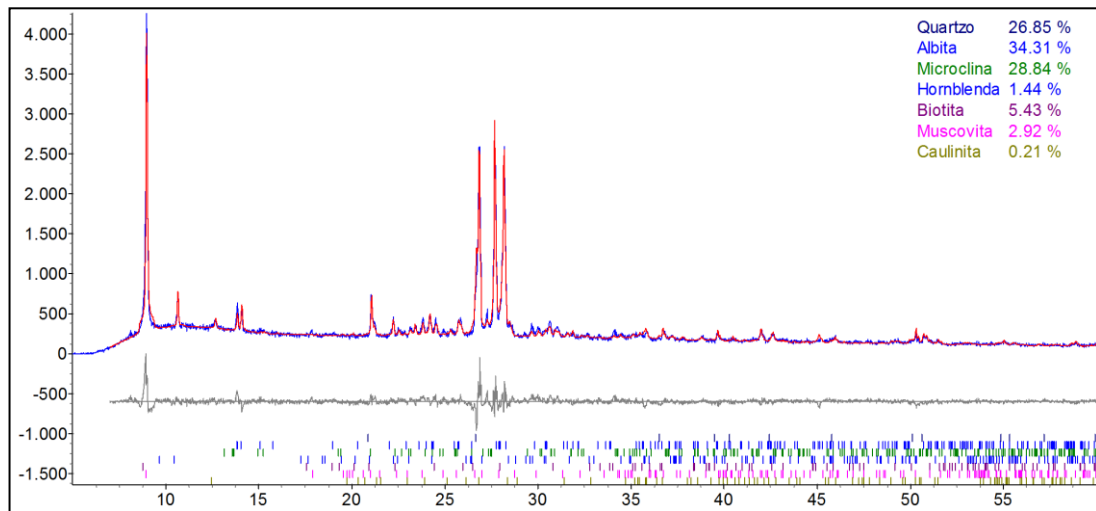


Figura 95. Diagrama de Rietveld da amostra AB36.

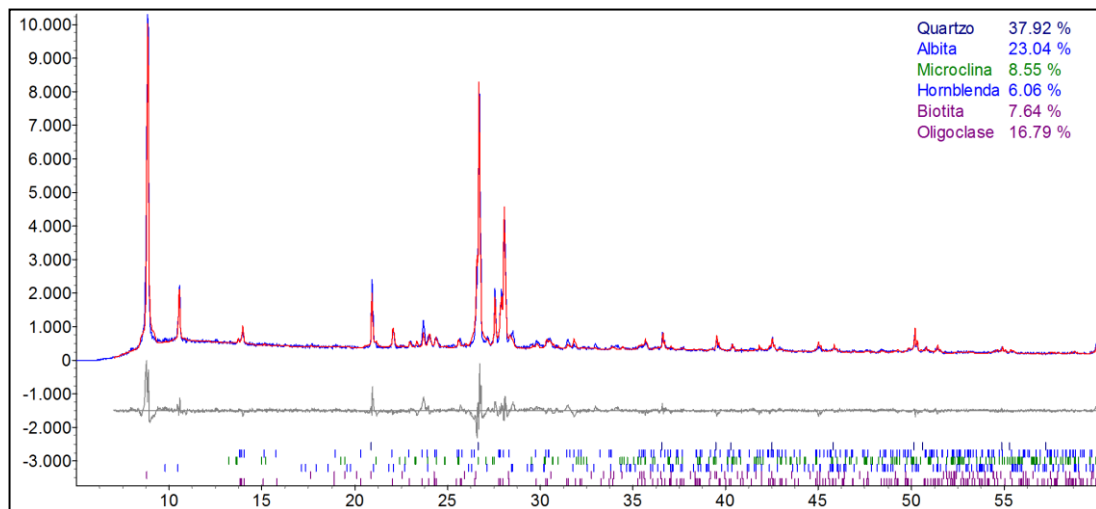


Figura 96. Diagrama de Rietveld da amostra AB37

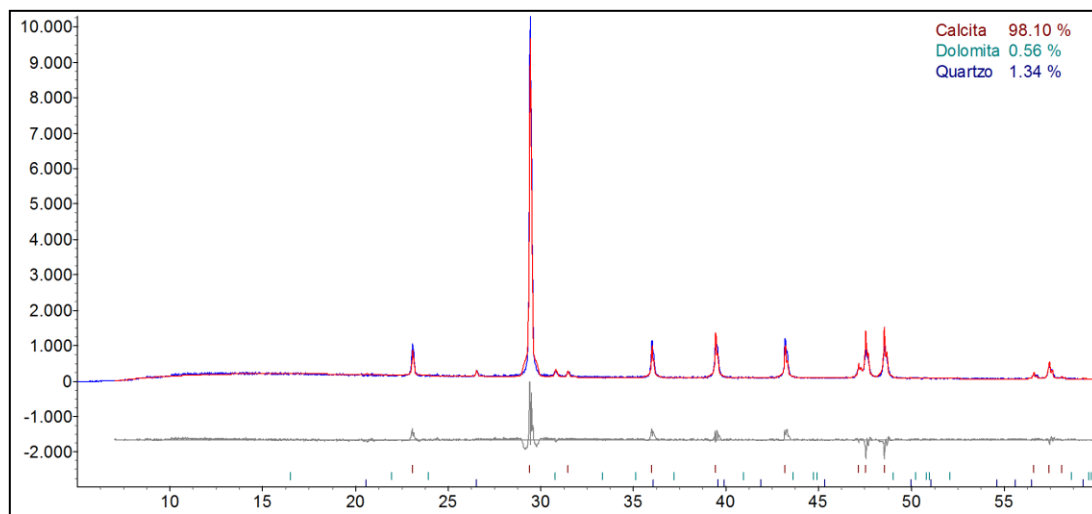


Figura 97. Diagrama de Rietveld da amostra AB38

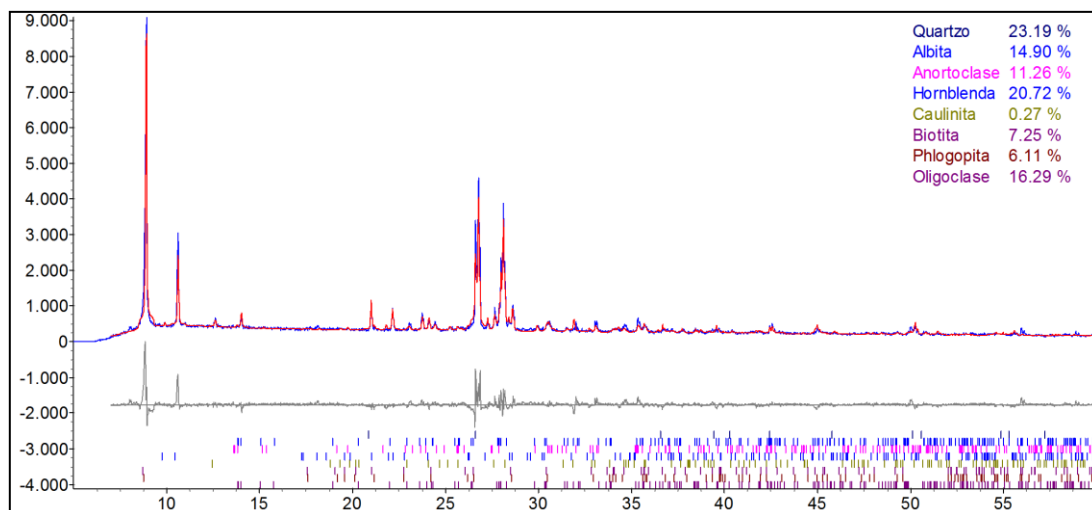


Figura 98. Diagrama de Rietveld da amostra AB39.

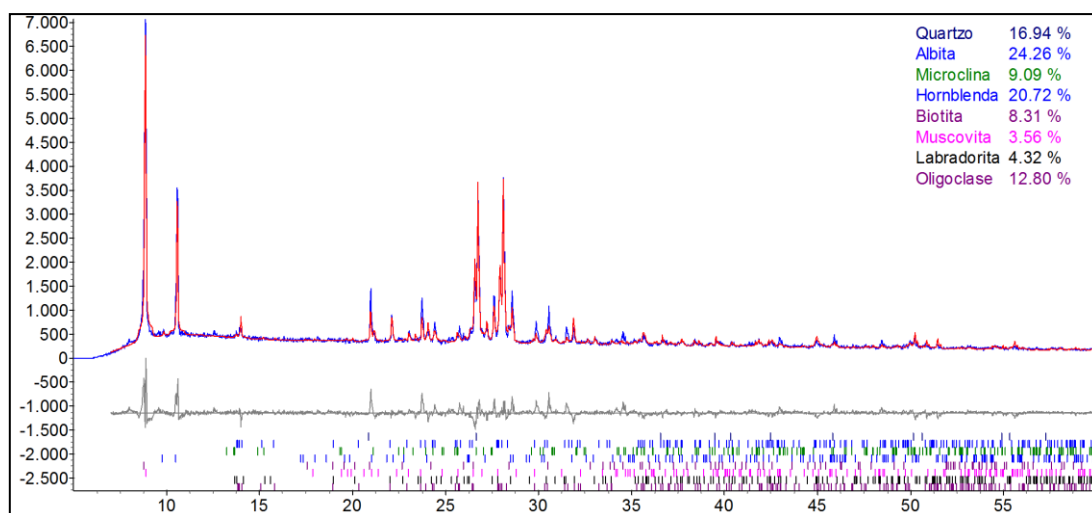


Figura 99. Diagrama de Rietveld da amostra AB40.

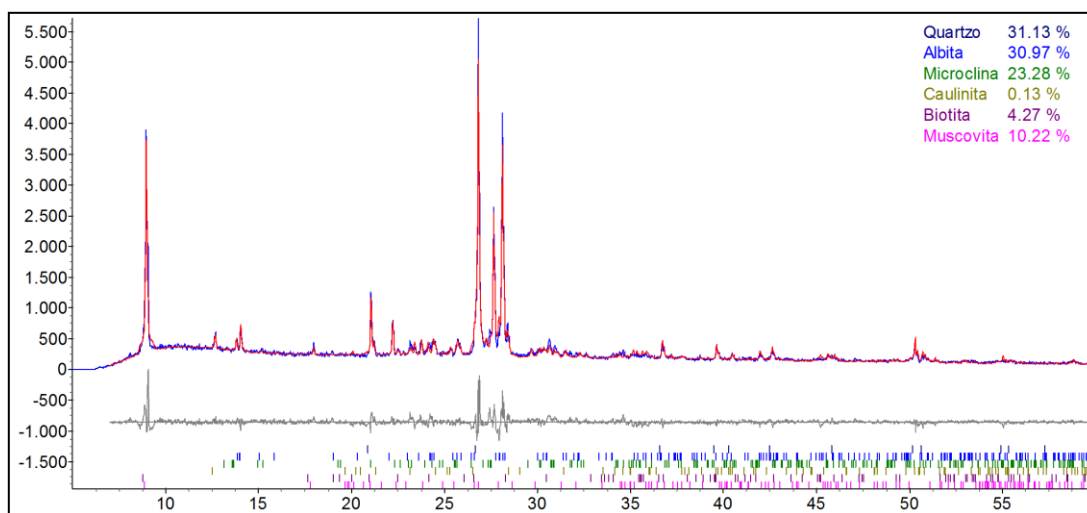


Figura 100. Diagrama de Rietveld da amostra AB41

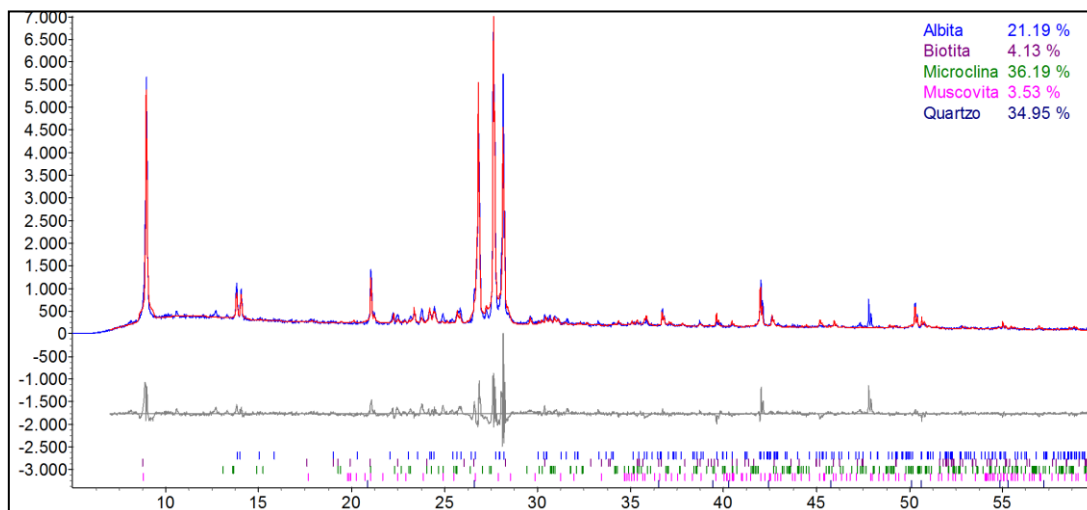


Figura 101. Diagrama de Rietveld da amostra AB42.

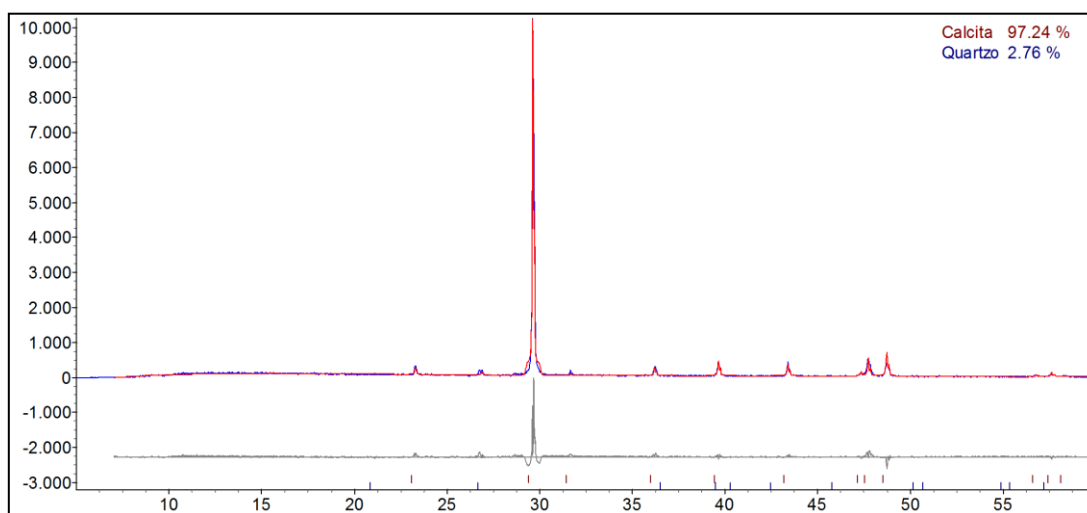


Figura 102. Diagrama de Rietveld da amostra AB43.

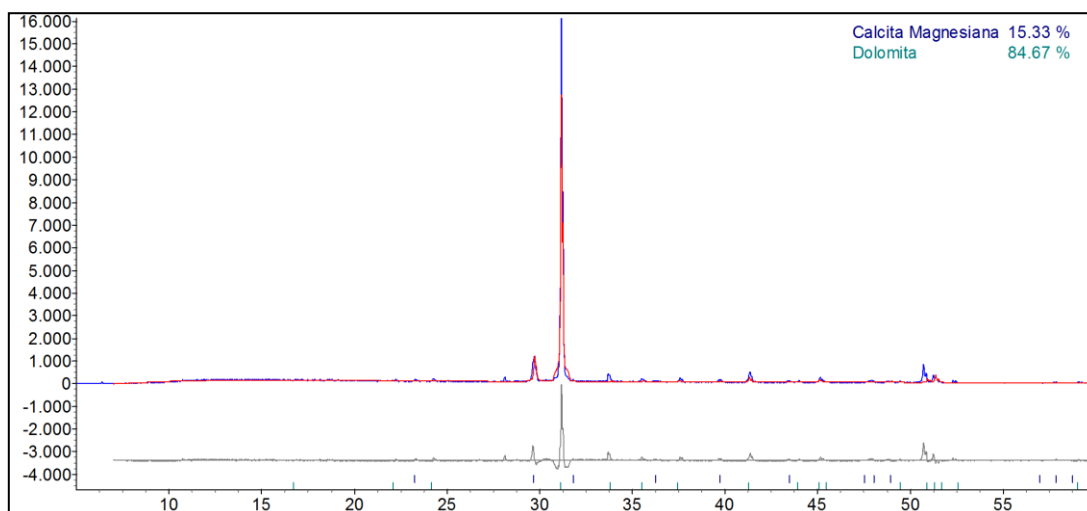


Figura 103. Diagrama de Rietveld da amostra AB44

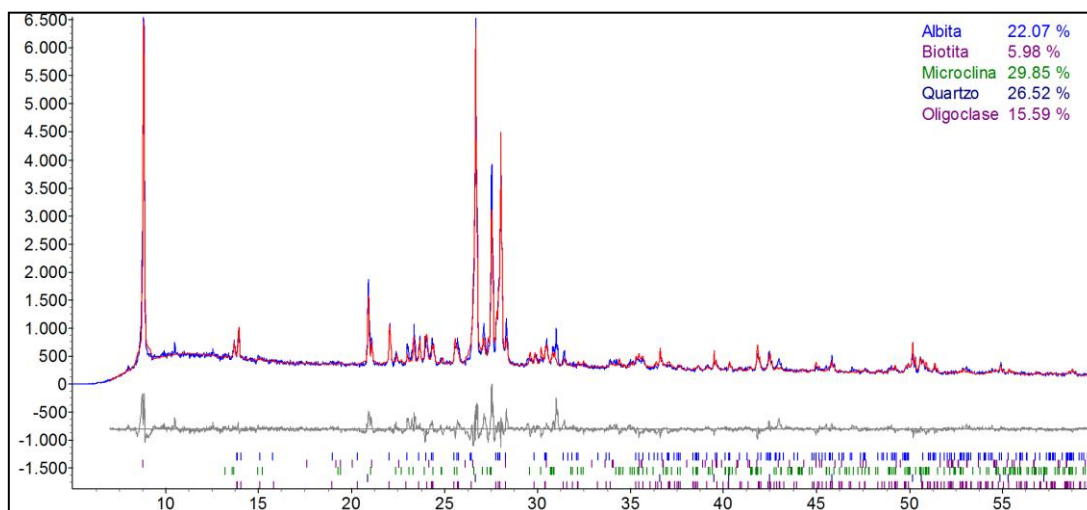


Figura 104. Diagrama de Rietveld da amostra AB45.

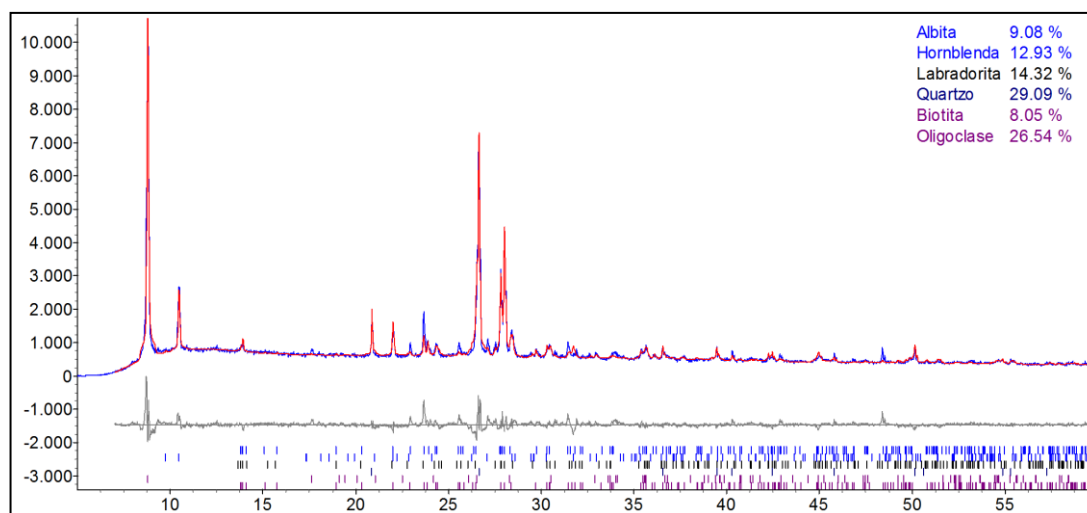


Figura 105. Diagrama de Rietveld da amostra AB46.

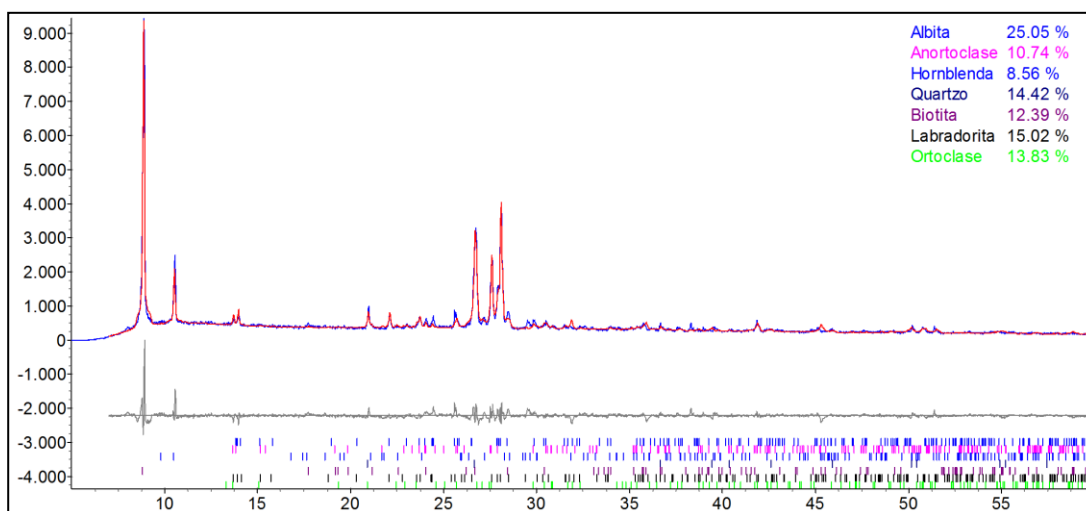


Figura 106. Diagrama de Rietveld da amostra AB47

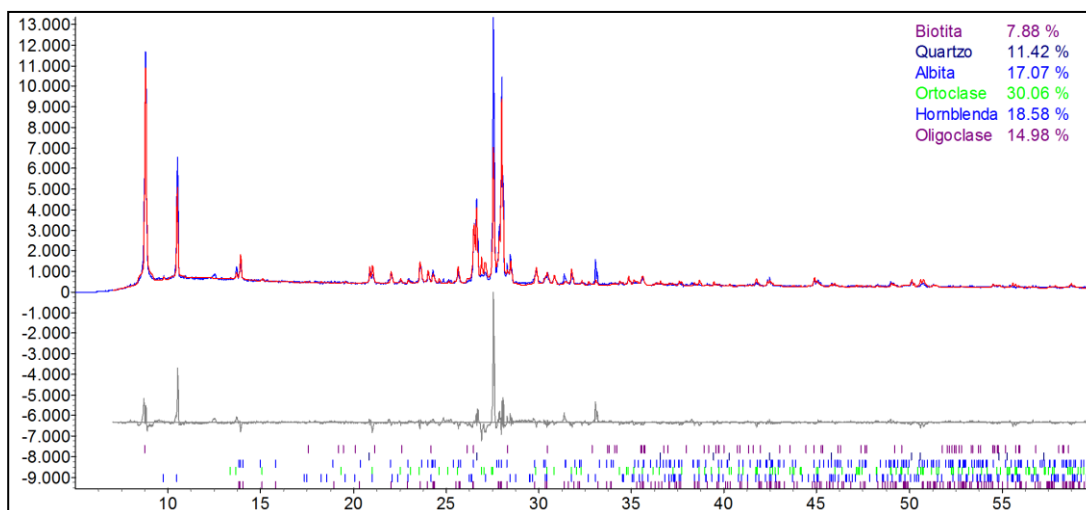


Figura 107. Diagrama de Rietveld da amostra AB48.

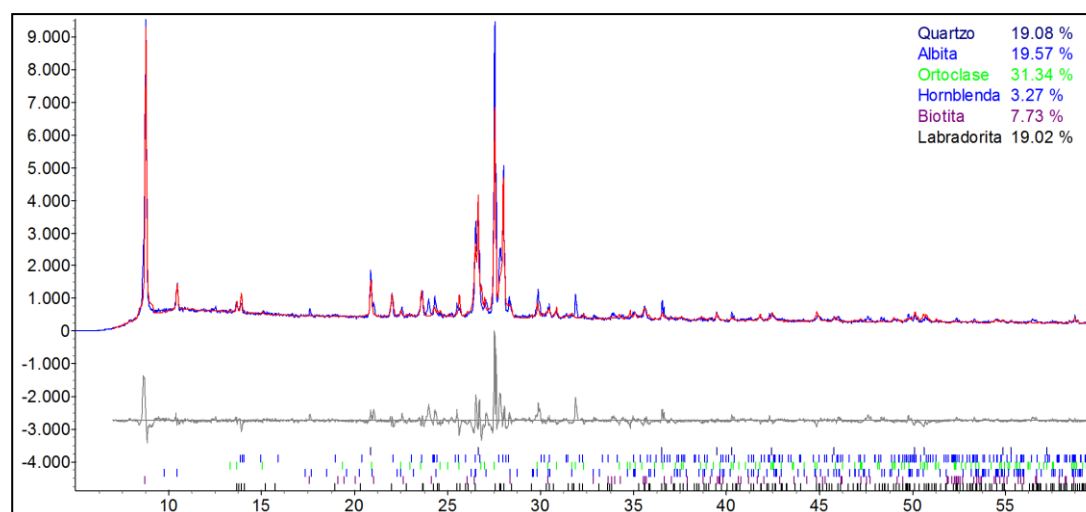


Figura 108. Diagrama de Rietveld da amostra AB49

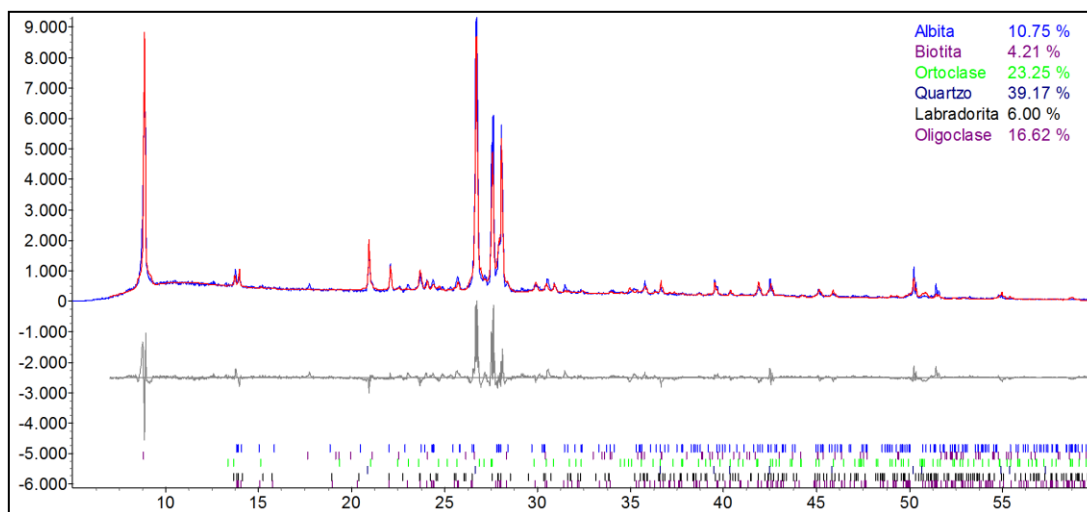


Figura 109. Diagrama de Rietveld da amostra AB50

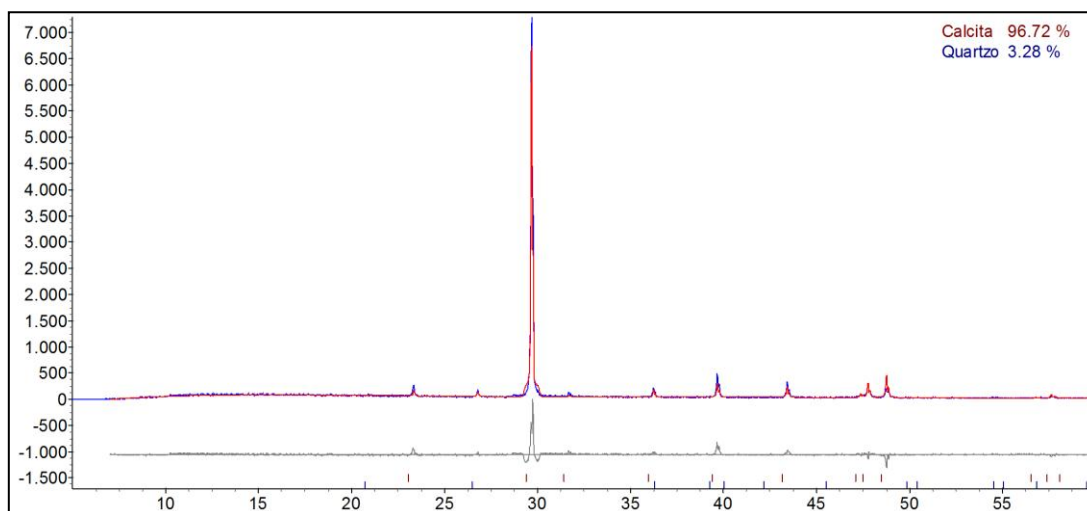


Figura 110. Diagrama de Rietveld da amostra AB51

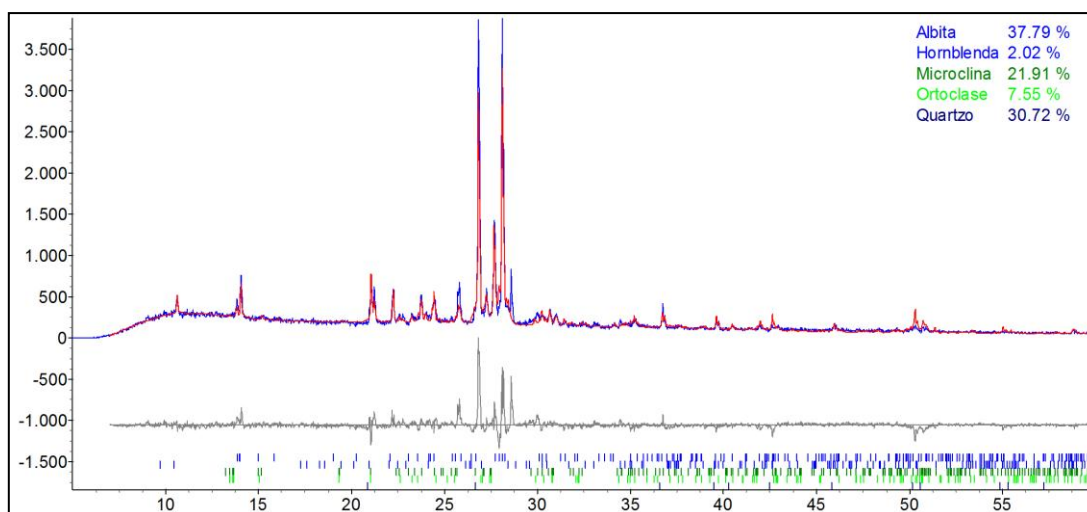


Figura 111. Diagrama de Rietveld da amostra AB52

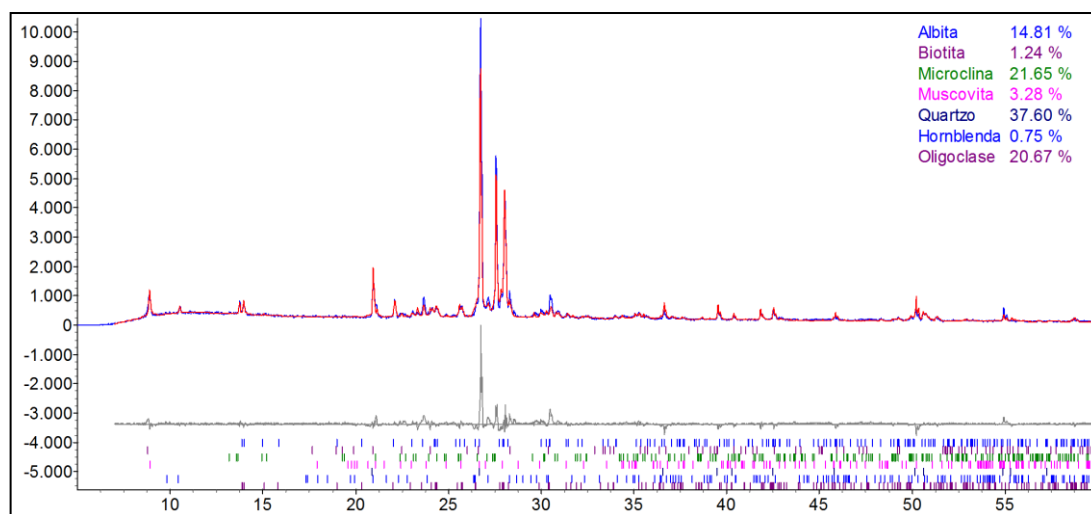


Figura 112. Diagrama de Rietveld da amostra AB53

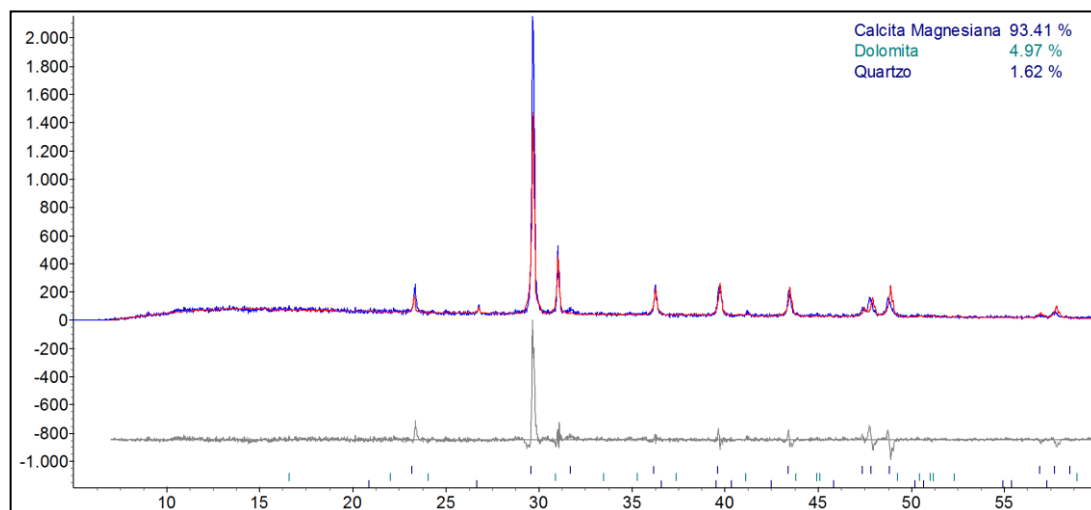


Figura 113. Diagrama de Rietveld da amostra AB54

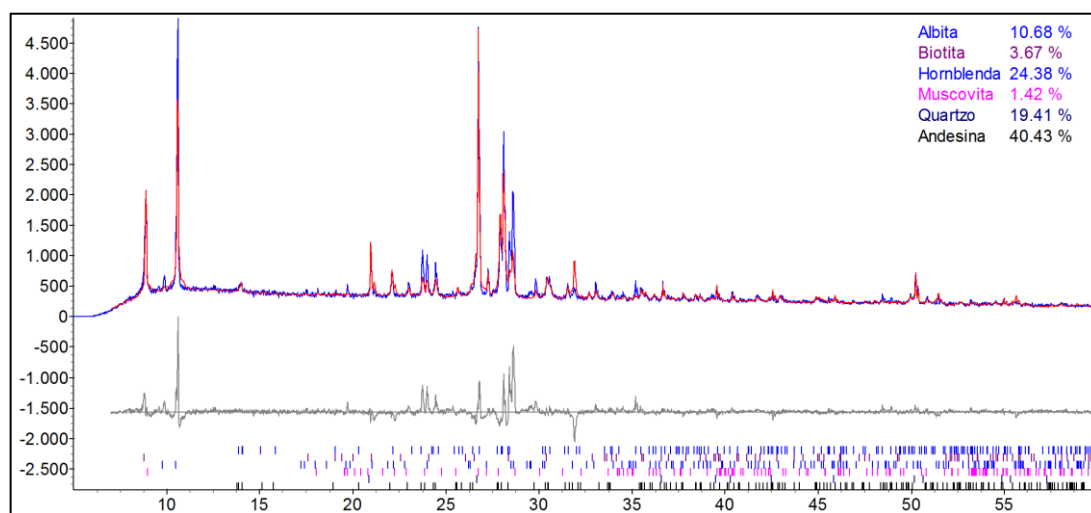


Figura 114. Diagrama de Rietveld da amostra AB55

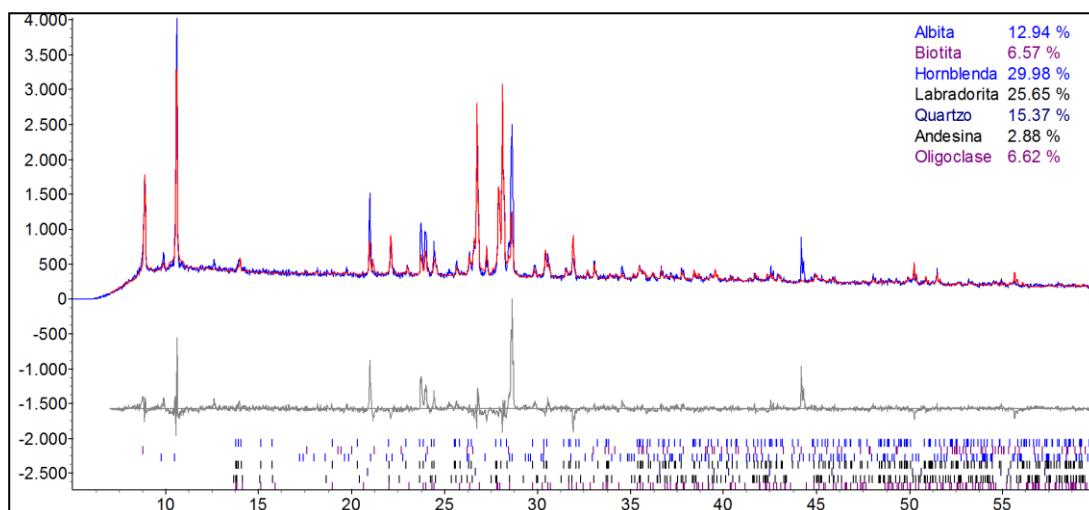


Figura 115. Diagrama de Rietveld da amostra AB56

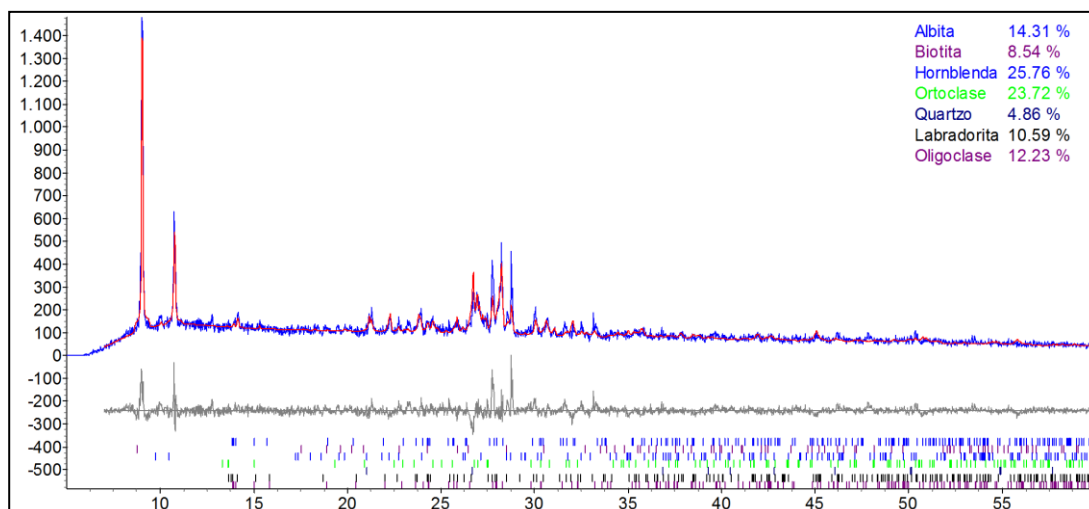


Figura 116. Diagrama de Rietveld da amostra AB57.

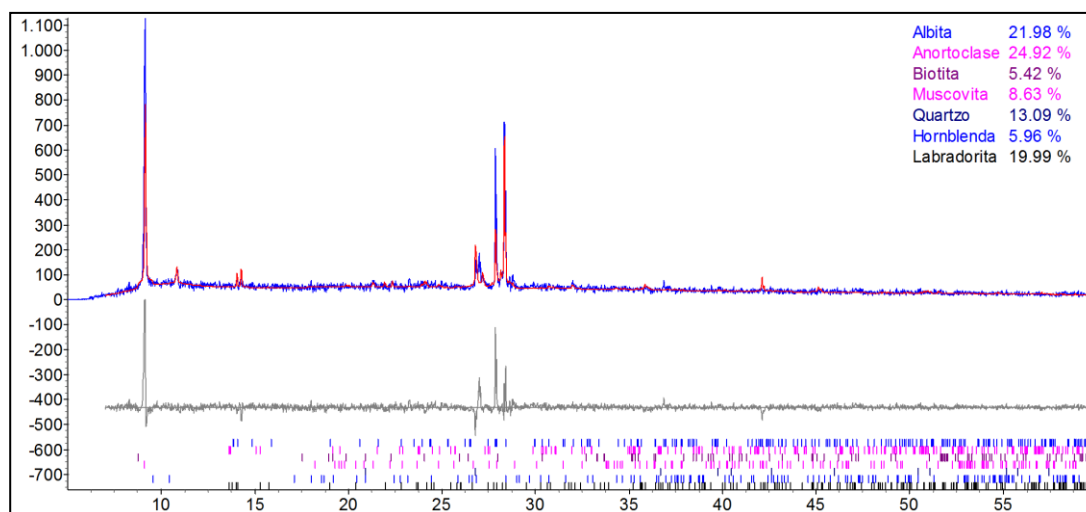


Figura 117. Diagrama de Rietveld da amostra AB58.

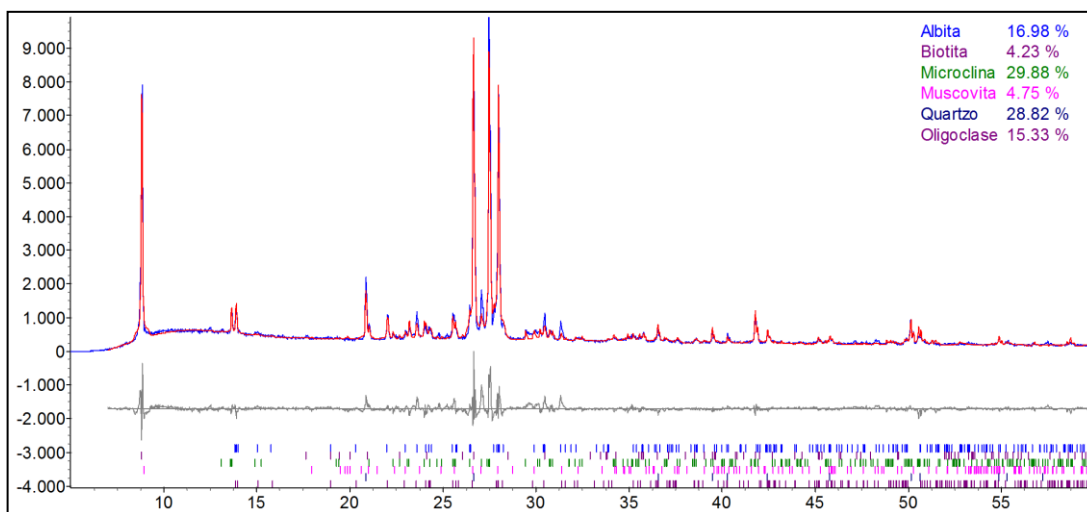


Figura 118. Diagrama de Rietveld da amostra AB59

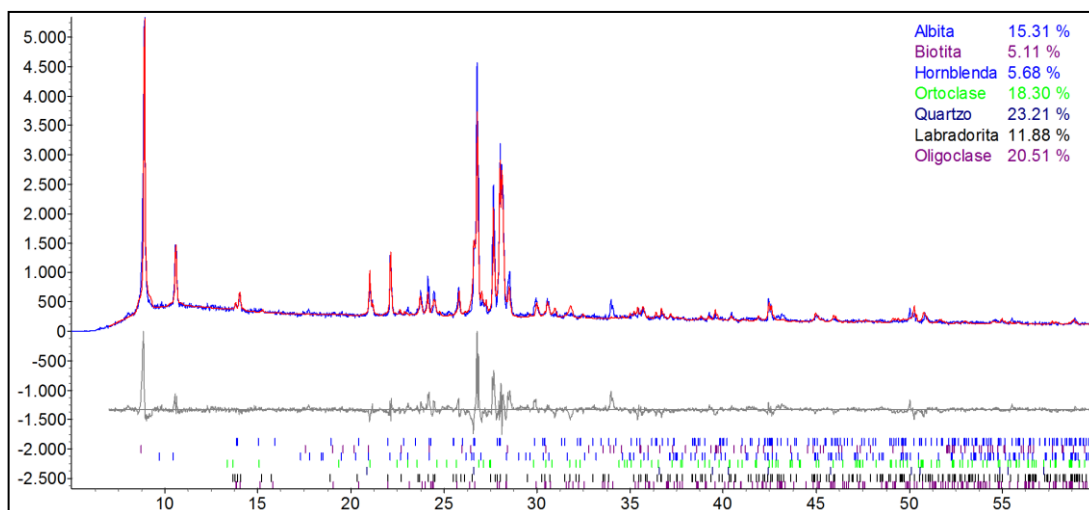


Figura 119. Diagrama de Rietveld da amostra AB60

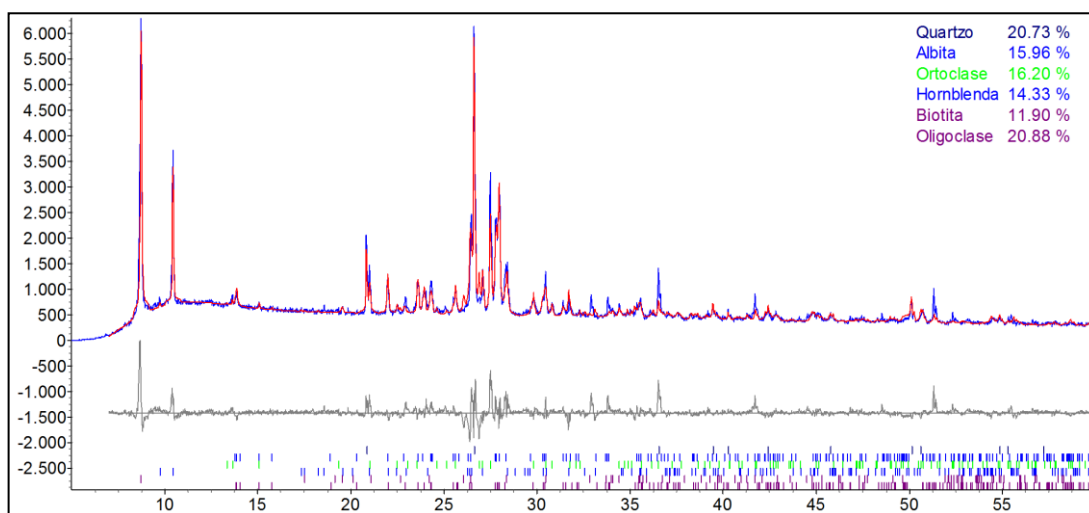


Figura 120. Diagrama de Rietveld da amostra AB61

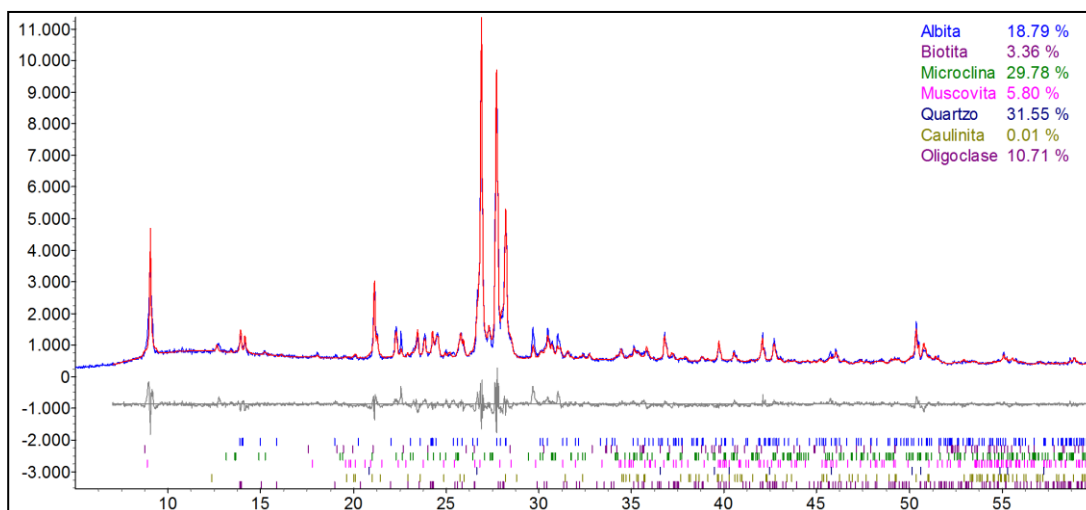


Figura 121. Diagrama de Rietveld da amostra AB62

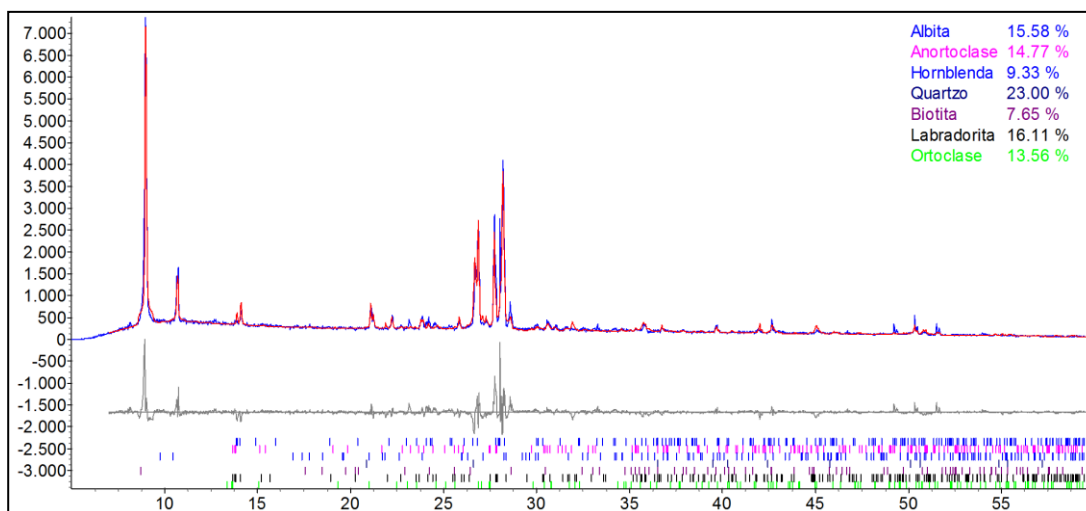


Figura 122. Diagrama de Rietveld da amostra AB63

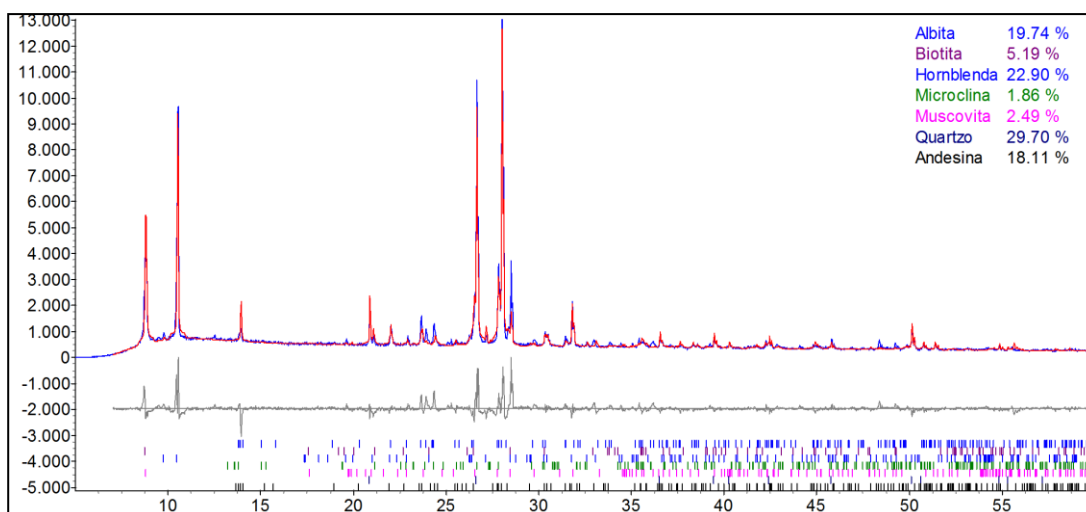


Figura 123. Diagrama de Rietveld da amostra AB64

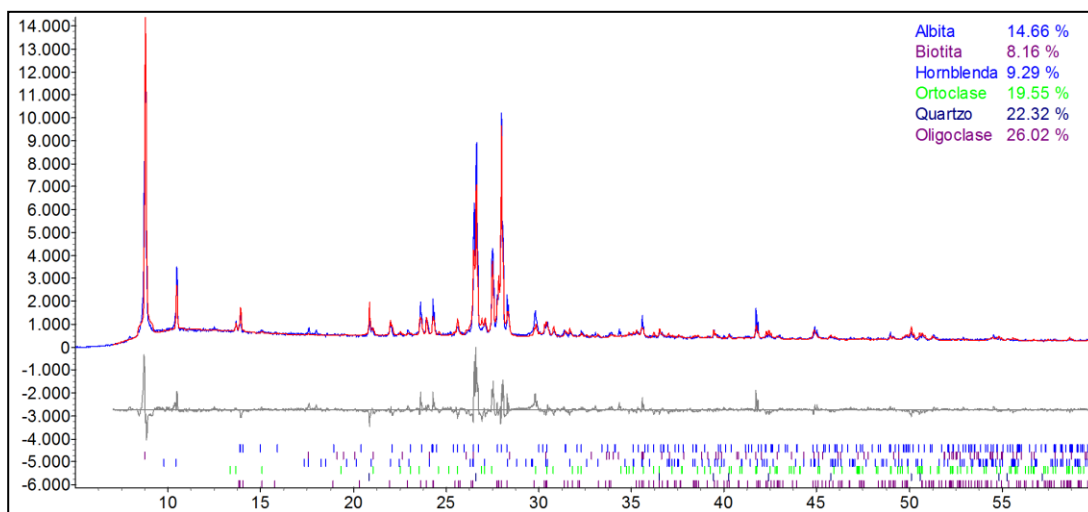


Figura 124. Diagrama de Rietveld da amostra AB65

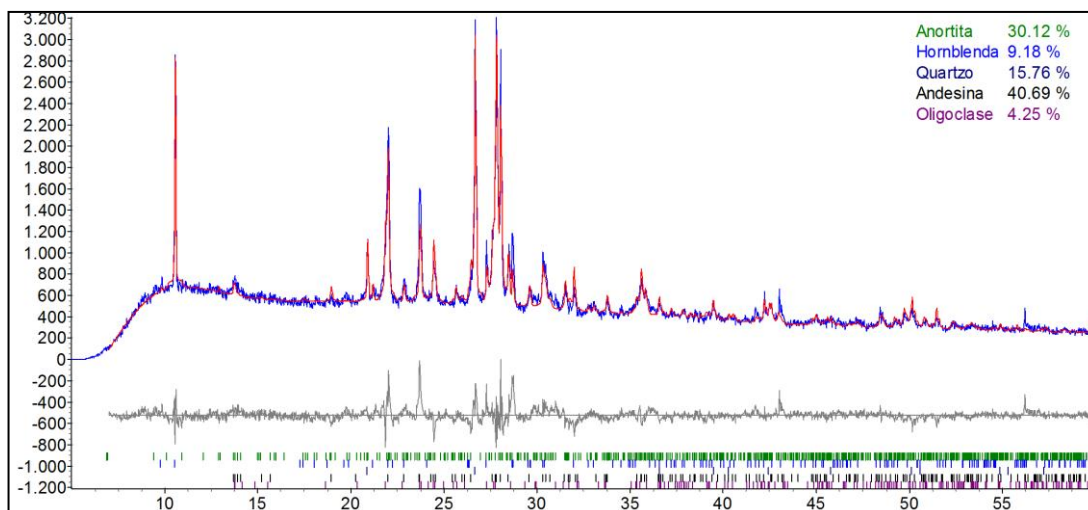


Figura 125. Diagrama de Rietveld da amostra AB66

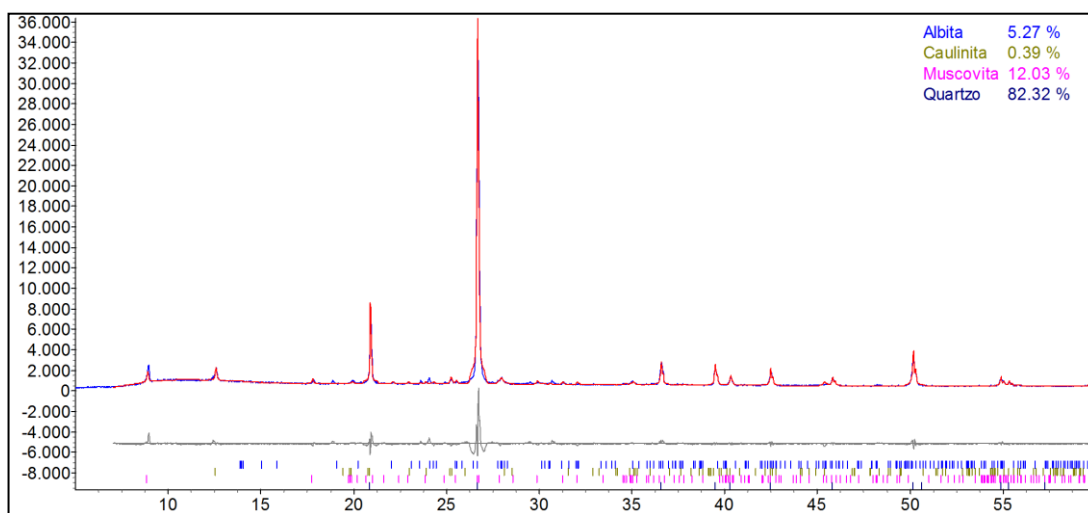


Figura 126. Diagrama de Rietveld da amostra AB67