



## CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE ARGILO-MINERAIS POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X E TERMOGRAVIMETRIA

*Geólogos Nelson Fava<sup>1</sup>; Murilo Gomes Torres<sup>1</sup>;  
Sara Lais Rahal Lenharo<sup>1</sup>; Éder de Souza Martins<sup>2</sup>;  
Geraldo Resende Boaventura<sup>1</sup>; José Carlos Gaspar<sup>1</sup>*

1. Laboratório de Mineralogia Aplicada – LMA –  
Instituto de Geociências da Universidade de Brasília  
ICC - Campus Universitário – Asa Norte – 70910-900- Brasília – DF  
Tel. 61-3072873 – Fax. 61-3474062 – e-mail: nfava@unb.br  
2. Embrapa Cerrados, Planaltina – DF.

### RESUMO

Amostras de perfis de solo do Distrito Federal e entorno foram estudadas por difratometria de raios-X e termogravimetria, com o objetivo de caracterizar e quantificar argilo-minerais a serem utilizados pela Indústria de Cimento como material pozolânico.

A quantificação dos argilo-minerais foi efetuada através da comparação da porcentagem de OH, determinada a partir das análises termogravimétricas, com dados estequiométricos desses argilo-minerais.

A metodologia utilizada mostrou-se extremamente eficiente na delimitação de áreas do cerrado para a exploração de argilo-minerais a serem utilizados na fabricação de cimento pozolânico.

### ABSTRACT

Samples of soil profiles from Distrito Federal and surroundings were studied by X-ray diffractometry and thermogravimetry techniques to characterise and quantify clay minerals to be used in the Portland cement Industry.

The quantification of clay minerals were made comparing the OH weight percent obtained by the thermogravimetric analysis and the stoichiometric data of these clay minerals.

The proposed methodology was extremely efficient in defining savannah areas to exploit clay minerals which are used in the Portland cement manufacturing.

### INTRODUÇÃO

Philip, 1987, utilizou a combinação das técnicas XRD TGA e ICP para quantificar fases minerais constituintes de folhelhos armazenadores de óleo.

Neste trabalho, amostras de perfis de solo do Distrito Federal e entorno foram analisadas por difratometria de raios-X (DRX) e termogravimetria (ATG), visando a caracterização e quantificação dos argilo-minerais a serem utilizados pela Indústria de Cimento como material pozolânico.

A quantificação dos argilo-minerais presentes nas várias amostras foi efetuada através da comparação da porcentagem de OH, determinada a partir das análises termogravimétricas, entre 400 e 600°C, com dados estequiométricos de argilo-minerais.

## METODOLOGIA

A amostragem foi realizada em quatro perfis na região do Distrito Federal, em intervalos de 1 m e profundidade total de 8m. As amostras foram homogeneizadas e moídas abaixo de 400 mesh.

Para as análises de difratometria de raios-X utilizou-se um equipamento Geigerflex da Rigaku, do Laboratório de Difratometria de Raios-X do IG-UnB, que dispõe de dois goniômetros e filtro em linha, ambos controlados por computador. Este equipamento dispõe de programas de tratamentos de dados (procura automática de picos, suavização da curva, correção de *background*, cálculo da largura a meia altura, procura dos possíveis minerais, análise qualitativa).

As condições de operação para análise rotineira foram padronizadas, utilizando-se tubo de Cu-K $\alpha$ , em: voltagem de 40 Kv, corrente de 20 mA, 2 $\theta$  de 2 a 70°, com aquisição contínua de 2° por minuto. Os difratogramas gerados permitiram caracterizar qualitativamente as diversas fases minerais presentes, as quais incluem essencialmente caulinita, haloisita 10Å, quartzo, e subordinadamente illita, gibbsita, anatásio, rutilo e goethita. Destaca-se que as mudanças nas intensidades dos picos dos diversos minerais não apresentam variações correspondentes sistemáticas com os conteúdos de argilo-minerais.

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

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

Amostras pulverizadas foram colocadas em cadinho de alumina, com capacidade de 10 a 40 mg e pesadas no próprio analisador térmico. Para as análises padronizou-se o aquecimento das amostras a partir da temperatura ambiente até 1000°C com taxa de aquecimento de 10° por minuto, atmosfera N<sub>2</sub> gasoso. O termograma gerado possibilitou caracterizar e quantificar as reações no estado sólido, principalmente a perda de água estrutural.

Para os argilo-minerais do grupo da Caulinita (Al<sub>4</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>8</sub>) utilizou-se a porcentagem teórica de 13,95%; já no caso dos argilo-minerais do grupo da illita (K<sub>1-1,5</sub>Al<sub>4</sub>[Si<sub>7-6,5</sub>Al<sub>1-1,5</sub>O<sub>20</sub>](OH)<sub>4</sub>) a porcentagem teórica utilizada foi 4,52%. Para a gibbsita (Al(OH)<sub>3</sub>), o valor teórico utilizado foi de 34,62%.

Para a comparação entre a metodologia utilizada e o tratamento tradicional através de dados químicos, as amostras foram submetidas a análises químicas de elementos maiores. Os resultados foram certificados a partir da análise de padrões, seguindo o mesmo procedimento relativo às amostras.

Os elementos Si, Al, Fe e Ti foram determinados em espectrometria de emissão atômica com plasma de acoplamento induzido (ICP-AES) e o K por espectrofotometria de chama do Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília. A perda ao fogo foi determinada em amostras de 1g, levadas ao forno a temperatura de 1100° C por 5 horas.

## IDENTIFICAÇÃO MINERALÓGICA

Os minerais foram identificados empregando vários procedimentos analíticos. Inicialmente, as amostras sem nenhum tratamento foram estudadas por DRX. As pastilhas de amostras foram preparadas pela técnica de *back loading*, que consiste no pressionamento do pó contra a abertura de lâmina de alumínio, disposta sobre superfície lisa e firme (geralmente vidro). O pó fica estável na abertura da lâmina, apesar de "suspenso", graças ao ajuste de uma lâmina de vidro por fita adesiva no lado que o material foi prensado, aderindo-o por pressão. Dessa forma, a outra face será varrida por raios X. Os autores consideram que tal técnica reproduz com eficiência as condições de matriz e diminui os problemas de orientação preferencial.

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

A partir dos dados em formato digital, os minerais foram identificados por meio do *software* JADE 3.0 da MDI. Os minerais do grupo da Caulinita foram considerados como pertencentes a uma mesma espécie, excetuando a haloisita 10 Å (hidratada), que pode ser determinada por tratamento térmico a 100° C seguido de DRX. Os minerais metahaloesita, caulinita 1T, caulinita 1Md, nacrita e dickita foram considerados simplesmente como caulinita.

Empregando-se estes mesmos procedimentos, illita foi identificada se, após o tratamento térmico, o pico a 10 Å se mantivesse inalterado. A haloesita é identificada se o pico a 10 Å apresentasse colapso ou deslocamento para 7 Å.

Os minerais gibbsita, anatásio e rutilo foram identificados por meio dos picos característicos a 4.85, 3.52 e 3.25 Å, respectivamente. Entretanto, a identificação de gibbsita é dificultada em concentrações abaixo de 10%, em função da interferência com o padrão de caulinita. Neste caso, gibbsita foi identificada empregando ATG e VCD, consideradas como técnicas de referência para este mineral. A única interferência, considerando os minerais estudados, ocorre com goethita. Gibbsita apresenta máximo endotérmico em torno de 280° C, enquanto que goethita, sem substituição de Al, tem máximo em torno de 320° C, muito próximo da reação de gibbsita. O procedimento convencional é eliminar goethita por meio da extração com CBD. Entretanto, a maioria das amostras apresenta goethita com elevada substituição de Al (geralmente 30% molar),



que apresenta máximo endotérmico em torno de 360° C, não interferindo com gibbsita e retirando a necessidade de eliminar a goethita por procedimentos químicos.

Goethita foi identificado em DRX por seu pico diagnóstico a 4.18 Å (110). Entretanto, quando este mineral apresenta substituição de Al na estrutura ocorre um deslocamento do padrão difratométrico para 2θ maiores em função da distorção da estrutura.

## QUANTIFICAÇÃO MINERALÓGICA

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

$$\%Gibbsita = \%peso (200-300^{\circ} C) \times 100/34,62$$

$$\%Caulinita = \%peso (400-600^{\circ} C) \times 100/13,95$$

A quantificação de hematita (Hm) e goethita (Gt) foi feita utilizando-se o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> determinado no ataque total e pela razão entre esses minerais. A razão Hm/(Hm + Gt) (RHG) nas amostras foi determinada a partir da relação proposta por Santana (1986), adaptada de Torrent et al. (1983) que emprega a cor obtida da tabela de Munsell, como segue:

$$RHG = (FV - 3,5)/8,33$$

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

$$FV = M^* + C/V$$

Onde, M\* assume valores complementares de matiz, relativos ao vermelho, C é o croma e V o valor.

## ESTUDOS DE CASO

Para verificar a aplicabilidade da metodologia apresentada na caracterização e quantificação de argilo-minerais foram selecionados quatro perfis (P-1, P-2, P-3 e P-4) de solo do Distrito Federal e entorno que apresentam elevados conteúdos de argilo-minerais do grupo da Caulinita e illita, além de gibbsita e goethita, estas últimas definidas também pela tabela de Munsell.

Os resultados da identificação mineralógica por DRX das amostras, sem nenhum tratamento especial em relação à orientação preferencial de fases minerais, dos quatro perfis são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Identificação dos Argilo-Minerais por Difratomia de Raios-X

Amostra Perfil	Mineralogia				
	Profundidade	Grupo Caulinita	G. Illita	Quartzo	Outros
P-1	0 a 1 m	Cau + Halo10	-	Qz	Rut +Ana + Goe
P-1	1 a 2 m	Cau + Halo10	-	Qz	Rut +Ana + Goe
P-1	2 a 3 m	Cau + Halo10	-	Qz	Rut +Ana + Goe
P-1	3 a 4 m	Cau + Halo10	-	Qz	Rut +Ana + Goe
P-1	4 a 5 m	Cau + Halo10	-	Qz	Rut +Ana + Goe
P-1	5 a 6 m	Cau + Halo10	-	Qz	Rut +Ana + Goe
P-1	6 a 7 m	Cau + Halo10	-	Qz	Rut +Ana + Goe
P-1	7 a 8 m	Cau + Halo10	-	Qz	Rut +Ana + Goe
P-2	0 a 1 m	Cau + Halo10	Ili	Qz	Rut +Ana + Goe
P-2	1 a 2 m	Cau + Halo10	Ili	Qz	Rut +Ana + Goe
P-2	2 a 3 m	Cau + Halo10	Ili	Qz	Rut +Ana + Goe
P-2	3 a 4 m	Cau + Halo10	Ili	Qz	Rut +Ana + Goe
P-2	4 a 5 m	Cau + Halo10	Ili	Qz	Rut +Ana + Goe
P-2	5 a 6 m	Cau + Halo10	Ili	Qz	Rut +Ana + Goe
P-2	6 a 7 m	Cau + Halo10	Ili	Qz	Rut +Ana + Goe
P-2	7 a 8 m	Cau + Halo10	Ili	Qz	Rut +Ana + Goe
P-3	0 a 1 m	Cau + Halo10	-	Qz	Gib +Ana + Rut
P-3	1 a 2 m	Cau + Halo10	-	Qz	Gib +Ana + Rut
P-3	2 a 3 m	Cau + Halo10	-	Qz	Gib+An+Ru+Goe
P-3	3 a 4 m	Cau + Halo10	-	Qz	Gib +Ana + Rut
P-3	4 a 5 m	Cau + Halo10	-	Qz	Gib+An+Ru+Goe
P-3	5 a 6 m	Cau + Halo10	-	Qz	Goe +Ana + Rut
P-3	6 a 7 m	Cau + Halo10	-	Qz	Goe +Ana + Rut
P-3	7 a 8 m	Cau + Halo10	-	Qz	Goe +Ana + Rut
P-4	0 a 1 m	Cau + Halo10	Ili	Qz	Ana + Goe + Tos
P-4	1 a 2 m	Cau + Halo10	Ili	Qz	Ana + Goe + Tos
P-4	2 a 3 m	Cau + Halo10	Ili	Qz	Ana + Goe + Tos
P-4	3 a 4 m	Cau + Halo10	Ili	Qz	Ana + Goe + Tos
P-4	4 a 5 m	Cau + Halo10	Ili	Qz	Ana + Goe + Tos

Abreviações: Cau=caulinita, Halo10=haloisita 10Å, Ili=illita, Qz=quartzo, Rut=rutilo, Ana=anatásio, Goe=goetita, Gib=gibbsita, Tos=Tosudita (clorita + montmorilonita regular).

A análise de cor pela tabela de Munsell mostrou que as amostras apresentam matizes amareladas (2,5Y; 10YR; 5Y), mostrando que as amostras têm essencialmente goethita como mineral que contém Fe.

As amostras do perfil P-1 apresentam basicamente caulinita, quartzo e haloisita 10Å (grupo da Caulinita), além da presença subordinada de rutilo, anatásio e provavelmente goethita. Em relação às várias amostras deste perfil observa-se, nos intervalos de 2 a 3 m, 5 a 6 m, 6 a 7 m e, menos proeminentemente, de 7 a 8 m, um aumento relativo na ocorrência de quartzo.

No perfil P-2 observa-se além da caulinita, quartzo e haloisita 10Å (grupo da Caulinita), a presença de illita, que modifica a coloração e, provavelmente, o comportamento industrial da amostra. Subordinadamente, tem-se em alguns intervalos presença de goethita, rutilo e anatásio. Quanto às porcentagens relativas entre caulinita e illita observa-se que, nos primeiros intervalos (0 a 1 e 1 a 2 m), a quantidade de caulinita é maior, a qual diminui gradativamente em profundidade para quantidades aproximadamente iguais entre si (2 a 3 até 5 a 6 m). Nos dois últimos intervalos a porcentagem relativa de caulinita parece apresentar um ligeiro acréscimo em relação a illita (6 a 7 e 7 a 8 m). A goethita aparentemente tem ocorrência mais específica nos intervalos de 2 a 3, 3 a 4, 6 a 7 e 7 a 8 m. O rutilo e anatásio também estão presentes nos vários intervalos de forma subordinada.

As amostras do perfil P-3 apresentam caulinita, quartzo, haloisita 10Å (grupo da Caulinita), gibbsita e goethita, além da presença subordinada de anatásio e rutilo, sendo que no intervalo de 5 a 6, 6 a 7 e 7 a 8 m tem-se predomínio de goethita sobre a caulinita e ausência de gibbsita. Nos referidos intervalos observa-se uma significativa diminuição no conteúdo de argilo-minerais. Em relação aos vários intervalos deste perfil observa-se apenas no intervalo de 2 a 3 m, um aumento relativo na ocorrência de caulinita sobre o quartzo.

Os intervalos do perfil P-4 apresentam essencialmente quartzo, caulinita, illita e haloisita 10Å (grupo da Caulinita). Subordinadamente apresentam anatásio, goethita e tosudita (clorita + montmorilonita regular). Em todos os intervalos analisados observa-se predomínio relativo de quartzo sobre o argilo-minerais, além da presença de argilo-minerais do grupo da Caulinita e da illita. As quantidades relativas dos vários argilo-minerais aparentemente são similares em todos os intervalos do referido perfil, podendo ser estimado em aproximadamente 50% de illita e 50% do grupo da Caulinita.

Após esta identificação mineralógica preliminar, foram preparadas lâminas orientadas, aquecidas e glicoladas de todos os intervalos, visando a identificação precisa dos argilo-minerais.

Nas amostras do perfil P-1 (Figura 1), através dos difratogramas orientado e aquecido, identificou-se apenas argilo-minerais do grupo da caulinita. Além disso, observa-se pequenas diferenças entre a caulinita, que apresenta diminuição das intensidades dos picos na lâmina aquecida em relação a lâmina orientada, enquanto o quartzo apresenta aumento das intensidades dos picos nessa mesma lâmina.



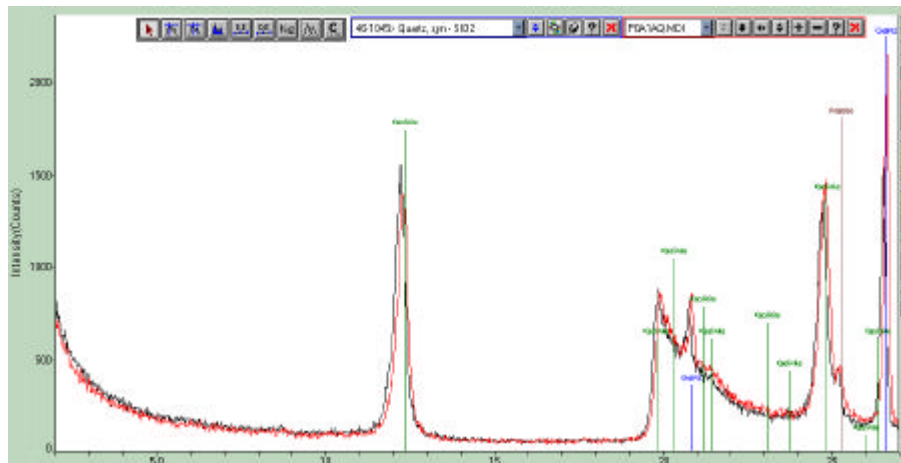


Figura 1 - Difratoograma da amostra P-1 (0 a 1m). Código de cores: Preto: difratograma de amostra orientada; Vermelho: difratograma de amostra aquecida. Minerais: Verde: caulinita; Vermelho: quartzo; Marrom: anatásio.

Nas amostras do perfil P-2 foi confirmada a presença de argilo-minerais tanto do grupo da caulinita como da Illita (Figura 2), sendo que nas lâminas aquecidas a caulinita e o quartzo tiveram a intensidade de seus picos aumentadas, enquanto que a illita não apresentou alteração significativa. Na Figura 2 observa-se um pequeno deslocamento sistemático entre os dois difratogramas devido a diferenças mecânicas.

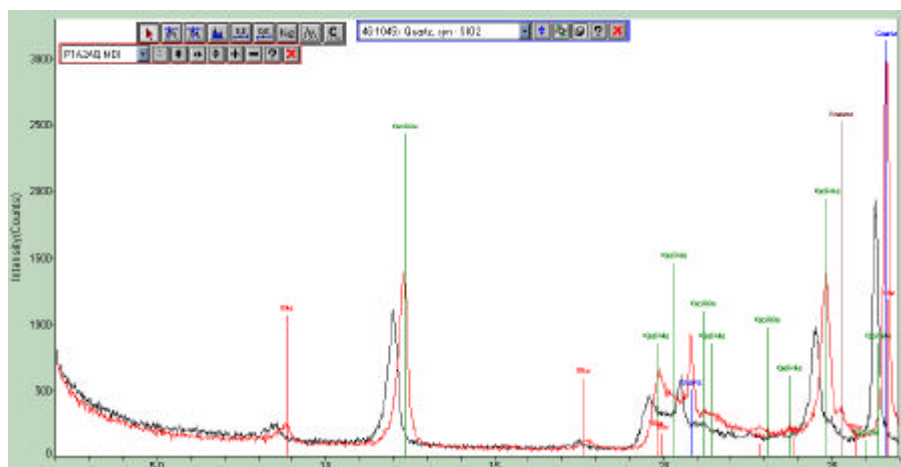


Figura 2 – Difratoograma da amostra P-2 (1 a 2 m). Código de cores: Preto: Difratoograma de amostra orientada; Vermelho: Difratoograma de amostra aquecida. Minerais: Vermelho: illita; Verde: caulinita; Azul: quartzo; Marrom: anatásio.

Nas amostras do perfil P-3 (Figura 3), através dos difratogramas orientado e aquecido, foi confirmada a presença apenas de argilo-mineral do grupo da caulinita (provavelmente sem halloisita), além de gibbsita. Os difratogramas apresentam deslocamentos em função de fatores externos à amostra. Os picos do quartzo na lâmina aquecida são mais intensos.

Nas amostras do perfil P-4 (Figura 4), através dos difratogramas orientado, aquecido e glicolado, foi observada a presença apenas de illita e caulinita, sendo que não houve qualquer mudança nos picos dos argilo-minerais provocada pelo aquecimento ou pela glicolagem da lâmina. Assim, não foi confirmada a presença de argilo-mineral interestratificado. O pico do quartzo na amostra aquecida é mais intenso.

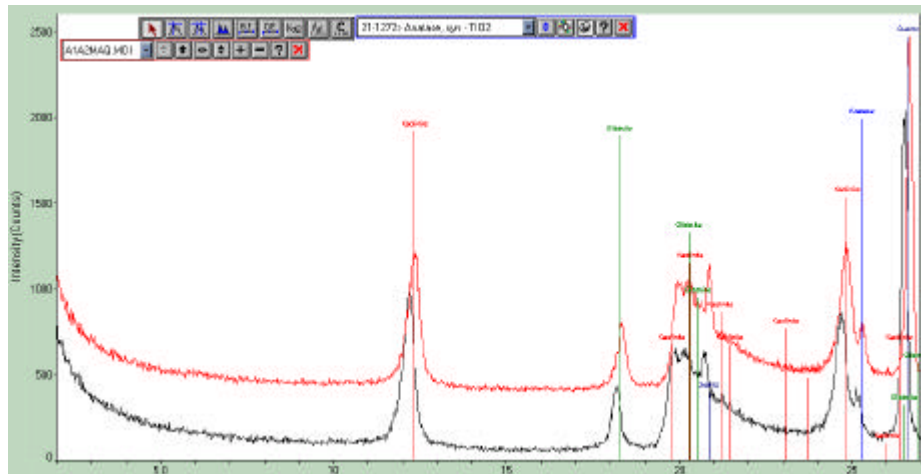


Figura 3 – Difratograma da amostra P-3 (1 a 2 m). Código de cores: Difratogramas: Preto: amostra orientada; Vermelho: amostra aquecida. Minerais: Vermelho: caulinita; Verde: gibbsita; Azul escuro: quartzo; Azul claro: anatásio.

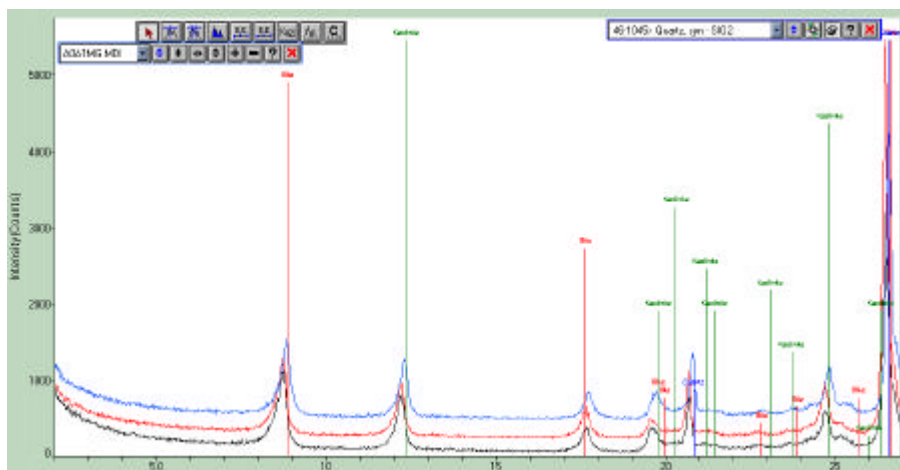


Figura 4 – Difratograma da amostra P-1 (0 a 1 m). Código de cores: Difratogramas: Preto: amostra orientada; Vermelho: amostra aquecida; Azul: amostra glicolada. Minerais: Vermelho: illita; Verde: caulinita; Azul: quartzo.

Os resultados das análises por ATG/VCD das várias amostras são apresentados na Tabela 2. No caso de amostras em que se observou a presença de argilo-minerais tanto do grupo da Caulinita (Figura 5), como do grupo da illita (Figura 6), estimou-se uma porcentagem relativa por DRX e efetuou-se cálculos indicativos.



Tabela 2: Resultados de ATG/VCD e quantidade de argilo-mineral

Identificação da Amostra	%OH estrut. 400-600°C	% argilo-mineral	Outras % OH estrut.
P-1 – 0 a 1 m	11,92	82,37	-
P-1 – 1 a 2 m	10,93	77,71	-
P-1 – 2 a 3 m	10,74	76,56	-
P-1 – 3 a 4 m	10,63	74,70	-
P-1 – 4 a 5 m	10,33	73,33	-
P-1 – 5 a 6 m	10,47	74,27	-
P-1 – 6 a 7 m	10,58	74,91	-
P-1 – 7 a 8 m	10,63	74,27	-
P-2 – 0 a 1 m	8,08	~ 94,17 (30% Ili)	Gib=Traços
P-2 – 1 a 2 m	7,72	~ 89,98 (30% Ili)	-
P-2 – 2 a 3 m	5,95	~ 69,35 (30% Ili)	-
P-2 – 3 a 4 m	4,79	~ 55,83 (30% Ili)	-
P-2 – 4 a 5 m	4,02	~ 46,85 (30% Ili)	-
P-2 – 5 a 6 m	3,47	~ 40,44 (30% Ili)	-
P-2 – 6 a 7 m	3,74	~ 43,59 (30% Ili)	Goe=Traços
P-2 – 7 a 8 m	3,32	~ 38,69 (30% Ili)	Goe=Traços
P-3 – 0 a 1 m	8,53	61,15	Gib=3,23%
P-3 – 1 a 2 m	8,41	60,29	Gib=3,76%
P-3 – 2 a 3 m	8,79	63,01	Gib=3,05%
P-3 – 3 a 4 m	8,80	63,08	Gib=1,45%
P-3 – 4 a 5 m	8,52	61,08	Gib=0,72%
P-3 – 5 a 6 m	4,90	35,13	Goe=1,33%
P-3 – 6 a 7 m	3,06	21,94	Goe=1,18%
P-3 – 7 a 8 m	4,04	28,96	Goe=0,80%
P-4 – 0 a 1 m	2,26	~ 33,10 (50% Ili)	-
P-4 – 1 a 2 m	2,13	~ 31,20 (50% Ili)	-
P-4 – 2 a 3 m	2,06	~ 30,17 (50% Ili)	-
P-4 – 3 a 4 m	1,92	~ 28,12 (50% Ili)	-
P-4 – 4 a 5 m	2,03	~ 29,73 (50% Ili)	-

Salienta-se que as quantidades de argilo-minerais apresentadas para os intervalos com mistura de caulinita e illita, são apenas uma aproximação e não um valor numérico absoluto. Além disso, dentre os argilo-minerais tanto aqueles do grupo da Caulinita como os do grupo da Illita são classificados como pozolanas naturais, porém fazem parte de grupos distintos de acordo com sua atividade pozolânica, ou seja, grupos 3a e 3c, respectivamente (Santos, 1975).

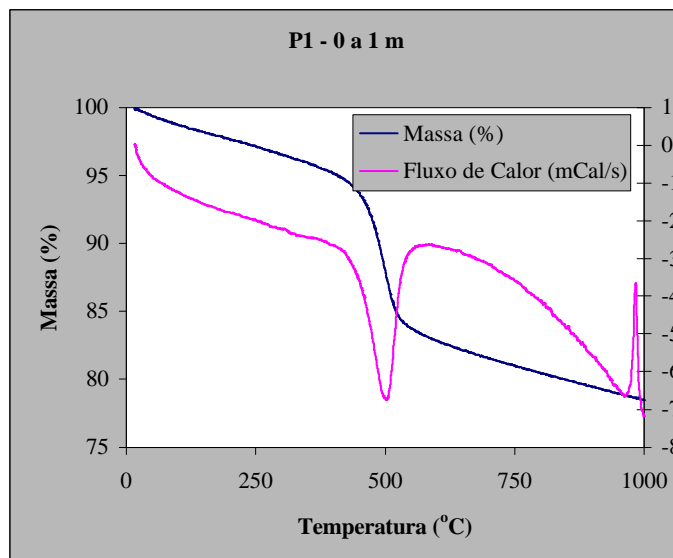


Figura 5 – Termograma típico de caulinita, com perda de OH estrutural em 500°C

As análises por ATG/VCD indicam também, em vários intervalos dos diversos perfis, a presença de gibbsita (Figura 7) com perda de OH estrutural na temperatura de 270° e de goethita (Figura 8) com perda de OH estrutural em torno de 300°.

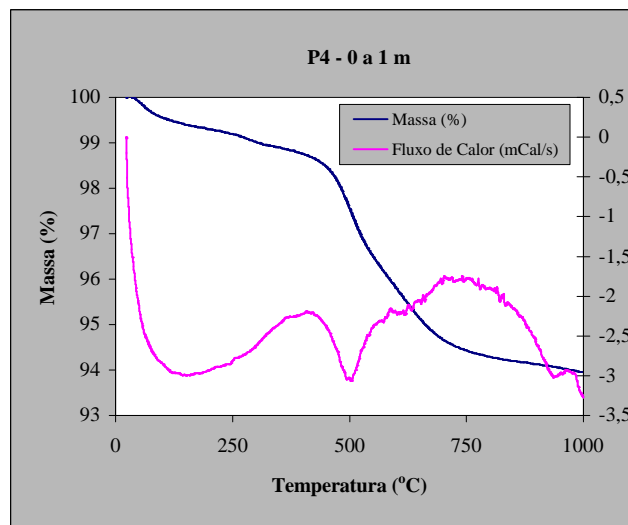


Figura 6 – Termograma típico de illita, com perda de OH estrutural também em 500°C

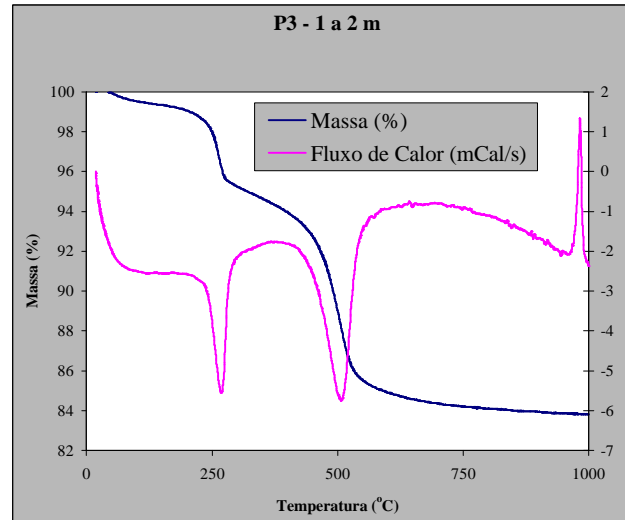


Figura 7 - Termograma típico da gibbsita e caulinita, com perda de OH estrutural em 270° e 500° C, respectivamente

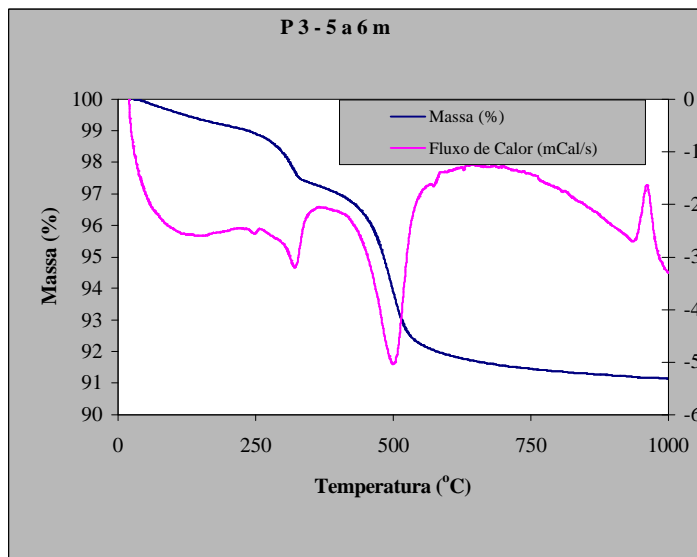


Figura 8 – Termograma típico de goethita e caulinita com perda de OH estrutural em 300° e 500° C, respectivamente

Os resultados de análises químicas (Tabela 3) foram utilizados para a determinação da composição mineralógica das amostras (Tabela 4), a qual foi comparada com os resultados obtidos por DRX e ATG/VCD, buscando-se verificar a validade do método apresentado. Nas duas últimas colunas da referida tabela são apresentados a somatória dos argilo-minerais, utilizando-se análises químicas e os resultados obtidos pelo ATG.

Tabela 3 – Análises químicas.

Perfil P1										
Prof. (m)/Óxido	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	P.F	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Somatório
0-1	49.40	1.86	33.51	1.13	0.11	0.11	13.27	0.11	0.42	99.91
1-2	49.18	1.87	33.53	1.07	0.10	0.16	13.09	0.12	0.45	99.59
2-3	49.91	1.84	33.56	1.13	0.11	0.17	12.90	0.11	0.43	100.17
3-4	48.40	1.85	33.47	1.08	0.11	0.13	13.22	0.11	0.45	98.82
4-5	49.13	1.87	33.67	1.08	0.11	0.10	13.36	0.10	0.49	99.90
5-6	49.89	1.86	33.21	1.05	0.12	0.10	12.87	0.09	0.47	99.67
6-7	48.89	1.87	33.15	1.07	0.12	0.12	12.96	0.10	0.49	98.78
7-8	49.80	1.84	32.98	1.11	0.12	0.13	13.05	0.10	0.47	99.59
Perfil P2										
Prof. (m)/Óxido	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	P.F	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Somatório
0-1	57.73	1.09	27.55	1.20	0.31	0.14	10.34	0.11	1.21	99.68
1-2	54.34	1.25	28.85	1.71	0.61	0.19	10.51	0.11	2.46	100.04
2-3	52.48	1.08	28.04	2.71	1.28	0.20	8.95	0.16	5.19	100.08
3-4	54.65	0.99	25.68	2.61	1.40	0.10	8.46	0.14	5.57	99.60
4-5	58.65	1.04	23.07	3.19	1.78	0.49	7.15	0.11	6.35	101.83
5-6	57.73	0.92	24.26	2.88	1.60	0.07	6.92	0.11	6.12	100.62
6-7	55.25	0.86	23.26	6.35	1.60	0.09	7.64	0.12	5.86	101.05
7-8	56.21	0.80	22.06	7.92	1.54	0.26	8.66	0.11	5.38	102.95
Perfil P3										
Prof. (m)/Óxido	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	P.F	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Somatório
0-1	44.05	1.87	35.73	2.18	0.06	0.09	15.63	0.10	0.32	100.03
1-2	43.51	1.90	35.11	1.47	0.09	0.20	16.41	0.11	0.29	99.08
2-3	44.97	2.00	36.21	1.14	0.06	0.13	15.41	0.10	0.29	100.31
3-4	48.33	1.95	30.81	1.16	0.12	0.12	13.44	0.10	0.33	96.38
4-5	53.33	1.93	31.28	1.26	0.10	0.10	13.42	0.11	0.35	101.89
5-6	58.70	1.16	18.13	12.50	0.07	0.11	9.33	0.10	0.29	100.39
6-7	67.40	0.89	15.08	7.33	0.13	0.12	8.44	0.11	0.47	99.97
7-8	65.78	0.97	16.37	8.08	0.10	0.10	8.44	0.14	0.52	100.51
Perfil P4										
Prof.(m)/Óxido	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	P.F	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Somatório
0-1	58.57	0.86	21.02	4.64	1.66	0.09	6.48	0.14	6.22	99.68
1-2	60.63	0.79	19.56	6.05	1.55	0.11	6.17	0.11	6.03	101.00
2-3	60.07	0.83	20.26	6.06	1.63	0.09	6.02	0.11	6.26	101.32
3-4	58.90	0.81	20.21	6.18	1.69	0.10	6.41	0.11	6.06	100.47
4-5	57.47	0.80	20.81	7.17	1.70	0.16	7.44	0.12	6.33	101.99
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	P.F	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Somatório
Pad C obtido	49.90	3.77	12.44	15.84	5.00	8.94	0.00			95.88
Pad C esperado	50.00	4.00	12.50	15.80	5.20	9.00	0.00			96.50
Pad SJ obtido	62.88	0.56	13.63	5.20	2.56	2.85	0.00	1.54	2.65	91.88
Pad SJ recomendado	63.44	0.57	14.17	4.50	2.28	2.53	0.00	1.56	2.45	91.50

Tabela 4: Composição Mineralógica Simplificada das Amostras

Amostra	Quartzo	Caulinita	Illita	Goet.	Gibb.	Anat.	Total	Arg.m*	ATG**
P-1-0-1	10,3	80,6	3,5	1,7	0,0	1,9	98,0	84,2	82,4
P-1-1-2	10,0	80,4	3,8	1,6	0,0	1,9	97,8	84,3	77,7
P-1-2-3	10,7	80,6	3,7	1,7	0,0	1,8	98,6	84,3	76,6
P-1-3-4	9,3	80,3	3,8	1,6	0,0	1,9	96,9	84,1	74,7
P-1-4-5	9,8	80,5	4,1	1,6	0,0	1,9	97,9	84,6	73,3
P-1-5-6	11,1	79,5	4,0	1,6	0,0	1,9	98,0	83,5	74,3
P-1-6-7	10,2	79,2	4,1	1,6	0,0	1,9	97,0	83,3	74,9
P-1-7-8	11,3	78,9	4,0	1,7	0,0	1,8	97,7	82,8	74,3
P-2-0-1	25,6	59,0	10,2	1,8	0,0	1,1	97,8	69,2	94,2
P-2-1-2	20,9	51,7	20,8	2,6	0,0	1,3	97,2	72,5	90,0
P-2-2-3	20,3	26,4	43,9	4,1	0,0	1,1	95,9	70,4	69,4
P-2-3-4	25,2	17,4	47,1	4,0	0,0	1,0	94,7	64,5	55,8
P-2-4-5	32,5	4,0	53,7	4,9	0,0	1,0	96,1	57,7	46,9
P-2-5-6	30,0	9,1	51,8	4,4	0,0	0,9	96,3	60,9	40,4
P-2-6-7	29,9	6,3	49,6	9,7	0,0	0,9	96,4	55,9	43,6
P-2-7-8	32,7	6,2	45,5	12,1	0,0	0,8	97,3	51,7	38,7
P-3-0-1	9,8	70,9	2,7	3,3	9,3	1,9	98,0	73,6	61,2
P-3-1-2	11,0	67,6	2,4	2,3	10,9	1,9	95,9	70,0	60,3
P-3-2-3	9,5	74,0	2,4	1,7	8,8	2,0	98,4	76,4	63,0
P-3-3-4	15,6	67,5	2,8	1,8	4,2	2,0	93,9	70,4	63,1
P-3-4-5	18,5	72,0	3,0	1,9	2,1	1,9	99,4	75,0	61,1
P-3-5-6	41,5	34,5	2,4	19,1	0,3	1,2	99,0	36,9	35,1
P-3-6-7	52,2	28,8	4,0	11,2	0,3	0,9	97,4	32,8	21,9
P-3-7-8	49,3	31,2	4,4	12,4	0,3	1,0	98,5	35,6	29,0
P-4--0-1	35,3	0,0	51,5	7,1	0,0	0,9	94,7	51,5	33,1
P-4--1-2	39,5	0,0	46,7	9,3	0,0	0,8	96,2	46,7	31,2
P-4--2-3	38,1	0,0	48,5	9,3	0,0	0,8	96,7	48,5	30,2
P-4--3-4	37,0	0,0	48,3	9,4	0,0	0,8	95,6	48,3	28,1
P-4-4-5	35,2	0,0	49,1	11,0	0,0	0,8	96,1	49,1	29,7

\* Arg. M. Somatório dos argilominerais (% peso) pela análise química.

\*\* ATG – Somatório dos argilominerais (% peso) por ATG.

## DISCUSSÃO

A comparação da perda de OH estrutural e água adsorvida dada por ATG com a perda ao fogo da análise química é efetiva. As amostras em que se obteve perda de OH estrutural da goethita (em torno de 300°C) por ATG foram utilizadas para comparação com os dados químicos. Nas amostras do perfil P-3, nos intervalos entre 5 e 8m, a quantidade de goethita foi calculada considerando-se 16,9% em peso de H<sub>2</sub>O. Os valores obtidos foram sistematicamente menores do que através das análises químicas. No intervalo de 5 a 6 m, por exemplo, por ATG obteve-se 7,87% de goethita na amostra, enquanto que através da análise química tem-se 19,1 % de goethita. Essas variações podem ser relacionadas a composição estequiométrica utilizada, a qual foi considerada contendo 30% molar de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que causa um acréscimo de H<sub>2</sub>O na estrutura, e portanto uma diminuição no conteúdo de goethita por ATG, caso esta estequiometria não seja verdadeira.

No método apresentado, a interferência de perda de água da caulinita e illita, especialmente para amostras ricas em  $K_2O$ , pode ser minimizada utilizando-se DRX para subtrair a água da illita e, a partir da sobra de água, calcular a percentagem de caulinita por ATG.

Além disso, os picos exotérmicos da caulinita e illita, em torno de  $960^\circ C$ , apresentam forma característica, sendo que o pico da illita é sempre menos intenso (Figuras 6 e 7), podendo assim ser usado para diferenciar essas duas fases minerais.

Para a quantificação mais precisa da assembléia mineralógica completa, de amostras compostas de argilo-minerais do grupo da Caulinita e illita, necessita a aplicação conjunta das seguintes técnicas: DRX (para determinação qualitativa das fases minerais); ATG (para determinar gibbsita, caulinita + illita e talvez goethita); análise química de  $TiO_2$  (anatásio + rutilo), de  $K_2O$  (illita),  $Fe_2O_3$  (goethita + hematita); além da análise de cor (RHG), utilizando-se a tabela de Munsell.

Pode-se observar a perda de massa nos termogramas em intervalos de temperatura entre  $100$  e  $250^\circ C$  e  $600$  e  $1000^\circ C$ , onde não ocorrem reações definidas nos padrões VCD. Essa perda de massa pode estar relacionada a minerais amorfos presentes nas amostras. Como nas metodologias testadas não foram determinados essas fases amorfas, essa pode ser uma das causas das discordâncias entre os cálculos da assembléia mineral obtidos por ATG-DRX e análise química.

Em estudos futuros a presença desses minerais amorfos devem ser considerados com o objetivo de quantificar a água estrutural e a composição química

## CONCLUSÕES

O método utilizado (DRX+ATG) apresentou, em geral, teores de argilo-minerais mais conservadores, estando, no entanto, dentro de erros relativos menores que 15%.

Observa-se que nas amostras compostas apenas por argilo-minerais do grupo da Caulinita, além de gibbsita e goethita, a forma de verificação da metodologia DRX+ATG é adequada. No entanto, em amostras compostas de argilo-minerais do grupo da Caulinita e illita, os resultados de análise química não foram eficientes para a verificação da metodologia, pois obteve-se um excesso de  $K_2O$  e/ou déficit de  $Al_2O_3$ , durante o fechamento estequiométrico da assembléia mineralógica.

A metodologia utilizada mostrou-se eficiente na delimitação de áreas do cerrado para a exploração de argilo-minerais a serem utilizados na fabricação de cimento pozolânico.

Amostras com quantidades de argilo-minerais, do grupo da Caulinita, superiores a 45% apresentaram resultados satisfatórios no papel de pozolanas naturais em ensaios industriais de reatividade com cimento Portland.

Existe uma grande variabilidade composicional nos minerais do grupo da illita, especialmente nos teores de  $K_2O$  e  $Al_2O_3$ . Portanto, a utilização da composição química exata desses minerais nas amostras precisa ser determinada anteriormente, ou seja, deve-se definir o tipo de illita presente na amostra a ser estudada.





## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ENGLER, P.; IYENGAR, S. S. (1987) Analysis of mineral Samples using combined instrument (XRD, TGA, ICP) procedures for phase quantification. *American Mineralogist* **72**: 832-838.
- GIESE R. F. (1990) Introduction. In: J. W. Stucki & D. L. Bish (eds.), *Thermal analysis in clay science, CMS Workshop Lectuers, vol. 3, The Clay Minerals Society, Boulder*, p.1-7.
- MACKENZIE R. C. (1982) Thermoanalytical methods in clay studies. In: J. Fripiat (ed.), *Advanced techniques for clay mineral analysis, Developments in Sedimentology*, 34, p 5-29.
- MARTINS, E.S. (1999). *Petrografia, Mineralogia e Geomorfologia de Rególitos Lateríticos no Distrito Federal. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências da Universidade de Brasília (Inédito).*
- TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U.; FETCHER, H.; ALFEREZ F. (1983). Quantitative relationships between soil color and hematite content. *Soil Sci.*, **136**:354-358.
- SANTANA D.P. (1984). *Soil formation in a toposequence of Oxisols from Patos de Minas Regions, Minas State, Brazil. Ph.D. thesis. Purdue Univ., Lafayette, Ind.*
- SANTOS, P.S. (1975). *Tecnologia de Argilas. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, 802 p..*