

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
DEPARTAMENTO DE AGRONOMIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

PATRÍCIA DOS SANTOS

Atributos químicos e mineralógicos de caulins em diferentes frações  
granulométricas

MARINGÁ  
2013

PATRÍCIA DOS SANTOS

Atributos químicos e mineralógicos de caulins em diferentes frações  
granulométricas

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia do Departamento de Agronomia, Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Agronomia.

Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa

MARINGÁ  
2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

S237a Santos, Patrícia  
Atributos químicos e mineralógicos de caulins em  
diferentes frações granulométricas / Patrícia  
Santos. - Maringá, 2013.  
76 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Saraiva da  
Costa.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Maringá, Centro de Ciências Agrárias, Departamento  
de Agronomia, Programa de Pós-Graduação em  
Agronomia, 2013.

1. Química e mineralogia. 2. Caulins. 3.  
Capacidade de troca catiônica efetiva. I. Costa,  
Antonio Carlos Saraiva da, orient. II. Universidade  
Estadual de Maringá. Centro de Ciências Agrárias.  
Departamento de Agronomia. Programa de Pós-Graduação  
em Agronomia. III. Título.

CDD 22.ed.549.13

MGC-000824

# FOLHA DE APROVAÇÃO

PATRÍCIA DOS SANTOS

Atributos químicos e mineralógicos de caulins em diferentes frações  
granulométricas

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia do Departamento de Agronomia, Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Agronomia pela Comissão Julgadora composta pelos membros:

## COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa  
Universidade Estadual de Maringá (Presidente)

Prof. Dr. Valdomiro Severino de Souza Júnior  
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof. Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia  
Universidade Estadual de Londrina

Prof. Dr. Marcelo Augusto Batista  
Universidade Estadual de Maringá

Aprovada em: 25 de fevereiro de 2013.

Local de defesa: Sala de reuniões, Bloco J-45, *campus* da Universidade Estadual de Maringá.

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais  
Antonio Roberto dos Santos e Zilda Maria dos  
Santos.

## AGRADECIMENTOS

A Deus por todas as dificuldades que se tornaram oportunidades.

Ao Professor Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa, pela orientação, confiança e paciência durante a realização deste trabalho.

Aos professores do curso de Pós-Graduação em Agronomia, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos amigos da graduação e pós-graduação em Agronomia Adrielle Galeti Nonaka, Alini Taichi Machado, César Augusto Castro, César Crispim Villar, Eduardo Cimino Cervi, Filipe Augusto Bengosi Bertagna, Frederico Prestes Gomes, Marcelo Anami Hidemassa, Marina Menin, Mateus Falleiros e Rodolfo Figueiredo.

Ao funcionário do Departamento de Agronomia, Dr. Ivan Granemann de Souza Junior, pela sua contribuição durante as análises químicas.

Ao funcionário do Departamento de Química, Antonio Ernesto Frimmel por realizar as análises térmicas.

Ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa – COMCAP, e ao Departamento de Química, pelo fornecimento de equipamento para as análises de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e análise térmica.

À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Agronomia da Universidade Estadual de Maringá, pela oportunidade concedida.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pela concessão de bolsa de estudo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Processos 475030/2008 e 485221/20-12-8) e a Fundação Araucária (Protocolo 19008/2011), pelo financiamento da pesquisa.

## BIOGRAFIA

Patrícia dos Santos, filha de Antonio Roberto dos Santos e Zilda Maria dos Santos, nasceu cidade de Campina da Lagoa, Estado do Paraná, no dia 10 de dezembro de 1986, graduou-se no curso de Agronomia pela Universidade Estadual de Maringá em janeiro de 2010 e iniciou o Curso de Pós-Graduação em Agronomia pela Universidade Estadual de Maringá em março de 2011.

## Atributos químicos e mineralógicos de caulins em diferentes frações granulométricas

### RESUMO

Caulins são materiais geológicos comuns, que apresentam elevada concentração de caulinita e haloisita, assim como a fração argila dos solos tropicais e subtropicais de regiões úmidas. A caracterização de caulins é uma forma de avaliar a contribuição destes minerais a importantes atributos químicos e mineralógicos dos solos. Neste trabalho, foram avaliados quatro caulins e um horizonte C de um Neossolo Litólico, nas seguintes frações: frações areia (200-53  $\mu\text{m}$ ), silte grosso (53-20 $\mu\text{m}$ ), silte fino (5-2  $\mu\text{m}$ ), argila grossa (2-1  $\mu\text{m}$ ), argila média (1-0,5  $\mu\text{m}$ ) e argila fina (<0,5  $\mu\text{m}$ ), que tiveram a mineralogia identificada por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise térmica diferencial (ATD), determinados seus valores de capacidade de troca catiônica efetiva (CTCe), antes (CTC<sub>Ca</sub>) e depois da fixação do potássio (CTC<sub>K</sub>), área superficial específica externa (ASE<sub>e</sub>) e total (ASE<sub>t</sub>) e a cristalinidade da caulinita e haloisita avaliada por meio dos índices de Hughes e Brown (1979), Bramão et al. (1952), Amigó et al. (1987), Aparício-Galán-Ferrel (2006) e pela temperatura de desidroxilação destes minerais. O fracionamento foi eficiente na concentração de minerais em frações específicas e contribuiu para esclarecer a origem dos valores atribuídos à CTC<sub>Ca</sub>. Os índices de cristalinidade apresentam comportamentos distintos em função da mineralogia presente em cada material, sendo que o índice mais adequado ao conjunto de amostras analisado é o índice de Bramão et al. (1952), devido a melhor correlação apresentada com a ASE<sub>e</sub>, CTC<sub>Ca</sub> e CTC<sub>K</sub>, que indica um acréscimo proporcional dos valores atribuídos a estas variáveis conforme a cristalinidade diminui. Os valores de ASE<sub>e</sub> são relacionados ao diâmetro de partículas por uma função potencial, a qual também se aplica a CTC<sub>Ca</sub> e CTC<sub>K</sub> devido à estreita relação entre estas variáveis e ASE<sub>e</sub>. Uma grande parte dos valores atribuídos à CTC<sub>Ca</sub> dos caulins era proveniente de cargas permanentes, devido à presença de minerais expansivos nos materiais estudados que, depois de contabilizadas, indicam valores de CTC entre 1,4 e 5,77  $\text{cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$  e 2,02 e 5,11  $\text{cmol}_c \text{ Kg}^{-1}$ , respectivamente, para a caulinita e haloisita, conforme o tamanho das partículas.

**Palavras chave:** minerais de argila, DRX, ATG, MEV, CTCe.



## Chemical and mineralogical attributes of kaolins in different size fractions

### **ABSTRACT**

Kaolins are common geological materials and have high concentrations of kaolinite and halloysite, as the clay fraction of tropical and subtropical soils from the humid areas. The characterization of kaolins is a way to evaluate the contribution of these minerals to important chemical and mineralogical soil attributes. In this study, it was evaluated four kaolins and the C horizon of a Litholic Neosol in the following fractions: sand (200-53  $\mu\text{m}$ ), coarse silt (53-20  $\mu\text{m}$ ), fine silt (20-2  $\mu\text{m}$ ), coarse clay (2-1  $\mu\text{m}$ ), average clay (1-0.5  $\mu\text{m}$ ) and fine clay fractions (< 0.5  $\mu\text{m}$ ), which had the mineralogy identified by X- Rays diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and differential thermal analysis (DTA), determined the values of effective cation exchange capacity (CECe), before ( $\text{CEC}_{\text{Ca}}$ ) and after potassium fixation ( $\text{CEC}_{\text{K}}$ ), external ( $\text{SSAe}$ ) and total ( $\text{SSAt}$ ) specific surface area and the crystallinity of kaolinite and halloysite measured by the following indexes: Hughes and Brown (1979), Bramão et al. (1952), Amigó et al. (1987), Aparício-Galán-Ferrell (2006) and by the dehydroxylation temperature of these minerals. The fractionation was efficient in concentrating minerals in specific fractions and contributed to clarify the origin of values assigned to  $\text{CEC}_{\text{Ca}}$ . The crystallinity indexes exhibited distinct behaviors according to the mineralogy present in each material and the most appropriate index to the set of samples analyzed was the Bramão et al. (1952) index due to best correlation presented with  $\text{SSAe}$ ,  $\text{CEC}_{\text{Ca}}$  and  $\text{CEC}_{\text{K}}$ , indicating a proportional increase in values attributed to these variables as crystallinity decreases.  $\text{SSAe}$  values are related to particle diameter by a potential function, which also applies to  $\text{CEC}_{\text{Ca}}$  and  $\text{CEC}_{\text{K}}$  values due to the close relationship between these variables and  $\text{SSAe}$ . A large part of the values assigned to  $\text{CEC}_{\text{Ca}}$  of kaolin was from permanent charge, due to the presence of expansive minerals in the materials studied, which after accounted indicate CEC values between 1.4 e 5.77  $\text{cmol}_c \text{Kg}^{-1}$  e 2.02 e 5.11  $\text{cmol}_c \text{Kg}^{-1}$ , respectively, for kaolinite and halloysite, according to the particle size.

**Key words:** clay minerals, XRD, ATG, MEV, CECe

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1. Origem e identificação dos materiais .....  | 12 |
| Tabela 2. Teores (%) de areia, silte e argila nos diferentes materiais utilizados.....  | 19 |
| Tabela 3. Estimativa da quantidade de haloisita em relação à caulinita para o caulim comercial A (CCA), caulim rosa arenoso (CVA) e caulim verde arenoso (CVA).....   | 39 |
| Tabela 4. Estimativa das fases minerais por difração de raios-X, quantificação da caulinita e haloisita por análise térmica gravimétrica nas diferentes frações granulométricas do CCA, CRA, CVA e CCB e estimativa da quantidade de esmectitas no HC com base na perda de massa entre 110 e 160°C..... | 42 |
| Tabela 5. Índices de cristalinidade dos caulins CCA e CRA .....   | 44 |
| Tabela 6. Matriz de correlação entre os índices de cristalinidade para o CCA , CRA e para o CCA e CRA, simultaneamente .....  | 45 |
| Tabela 7. Matriz de correlações para atributos físicos e químicos do CCA, CRA, CVA, CCB e HC.....   | 59 |
| Tabela 8. Capacidade de troca catiônica utilizando Ca ( $CTC_{Ca}$ ) e K ( $CTC_K$ ) como cátion índice, quantidade de potássio fixado (QKF), fixação de potássio (FK) e área superficial externa ( $ASE_e$ ), total ( $ASE_t$ ) e interna ( $ASE_i$ ) .....  | 60 |
| Tabela 9. Matriz de correlação entre os índices de cristalinidade e as propriedades físicas e químicas de caulins para o CCA , CRA e para o CCA e CRA, simultaneamente...   | 62 |

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Esquema estrutural de um filossilicato 1:1 (A), caulinita e haloista-7Å (B) e haloisita-10 Å (C) (Adaptado de Schulze, 2002).....4
- Figura 2. Modelo molecular da caulinita intercalada com formamida (Adaptado de Frost et al., 2000a).....5
- Figura 3. Métodos para a determinação de índices de cristalinidade da caulinita e haloisita, adaptado de Ishida (2010). Índice de Aparício-Galán-Ferrel (2006) (A), índice de Hughes e Brown (1979) (B), índice de Amigó et al. (1987) (C), índice de Bramão et al. (1952) (D). ..... 15
- Figura 4. Difratogramas de raios-X do caulim comercial A no material original (A), na fração de argila fina (B), argila média (C) e argila grossa (D), no silte fino (E) e silte grosso (F). C: caulinita, M: mica, Q: quartzo, N.I: mineral não identificado.....21
- Figura 5. Microscopia eletrônica de varredura do caulim comercial A na fração argila fina (A), argila média (B), argila grossa (C), silte fino (D) e silte grosso (E e F).....22
- Figura 6. Análise térmica diferencial (ATD) do caulim comercial A na fração argila fina (Af), argila média (Am), argila grossa (Ag), silte fino (Sf) e silte grosso (Sg). .....23
- Figura 7. Difratogramas de raios-X do caulim rosa arenoso no material original (A), na fração argila fina (B), argila média (C), argila grossa (D), silte fino (E), silte grosso (F) e areia (G). C: caulinita, H: haloisita, Q: quartzo, Ru: rutilo, Zr: zircão, N.I: mineral não identificado.....24
- Figura 8. Microscopia eletrônica de varredura do caulim rosa arenoso na fração argila fina (A), argila média (B), argila grossa (C), silte fino (D), silte grosso (E) e areia (F). 25
- Figura 9. Análise térmica diferencial (ATD) do caulim rosa arenoso na fração argila fina (Af), argila média (Am), argila grossa (Ag), silte fino (Sf), silte grosso (Sg) e areia (Ar).....26
- Figura 10. Difratogramas de raios-X do caulim verde arenoso no material original (A), na fração argila fina (B), argila média (C) argila grossa (D), silte fino (E), silte grosso (F) e areia (G). C: caulinita, G:glauconita e/ou celadonita, M: mica, Ba: bassanita, Ca: calcita, Q: quartzo.....27
- Figura 11. Microscopia eletrônica de varredura do caulim verde arenoso na fração argila fina (A), argila média (B), argila grossa (C), silte fino (D), silte grosso (E) e areia (F). 28

|  |    |
|--|----|
| Figura 12. Microscopia eletrônica de varredura do caulim verde arenoso na fração silte grosso de duas micas distintas, uma primária em uma estrutura compacta (A) e outra secundária (glauconita) em forma de flocos de finos e densos (B). .....  | 29 |
| Figura 13. Análise térmica diferencial (ATD) do caulim verde arenoso na fração argila fina (Af), argila média (Am), argila grossa (Ag), silte fino (Sf), silte grosso (Sg) e areia (Ar).....   | 29 |
| Figura 14. Difrátogramas de raios-X do caulim comercial B no material original (A), na fração de argila fina (B), argila média (C) e argila grossa (D), silte fino (E) e grosso (F) e areia (G). C: caulinita, H: haloisita, M: mica, Q: quartzo, Ru: rutilo, P: pirofilita, D: diáspora, Mg: magnetita, S: silicato.....                                  | 31 |
| Figura 15. Microscopia eletrônica de varredura do caulim comercial B na fração argila fina (A), argila média (B), argila grossa (C), silte fino (D), silte grosso (E) e areia (F). .....   | 32 |
| Figura 16. Análise térmica diferencial (ATD) do caulim comercial B na fração argila fina (Af), argila média (Am), argila grossa (Ag), silte fino (Sf), silte grosso (Sg) e areia (Ar).....   | 33 |
| Figura 17. Difrátogramas de raios-X do Horizonte C no material original (A), na fração argila fina (B), argila média (C), argila grossa (D), silte fino (E), silte grosso (F) e areia (G). C: caulinita, H: haloisita, Q: quartzo, Mg: magnetita, Mh: maghemita, Es: esmectita, F: feldspatos, Px: piroxênios, He: hematita; Fa: faialita; It: ilita. .... | 35 |
| Figura 18. Microscopia eletrônica de varredura do Horizonte C na fração argila fina (A), argila média (B), argila grossa (C), silte fino (D), silte grosso (E) e areia (F). .....  | 36 |
| Figura 19. Análise térmica diferencial (ATD) do Horizonte C na fração argila fina (Af), argila média (Am), argila grossa (Ag), silte fino (Sf), silte grosso (Sg) e areia (Ar). .....  | 37 |
| Figura 20. Difrátogramas de raios-X de amostras da fração argila (1) e da fração < 53 µm, sem secagem prévia (2); natural, tratadas com formamida (T.F) e tratadas com formamida e aquecidas a 110°C (T.F.-110°C) para o caulim comercial A (A), caulim rosa arenoso (B), caulim verde arenoso (C), Horizonte C (D).....                                   | 38 |
| Figura 21. Relação entre a estimativa por DRX e quantificação por ATG da caulinita e haloisita, no CCA e CRA.....  | 40 |
| Figura 22. Relação entre a estimativa de caulinita e haloisita por DRX e quantificação por ATG, nas amostras no CCA e CRA, separadamente.....  | 41 |
| Figura 23. Relação entre o diâmetro médio de partícula (DMP) e a área superficial específica externa (ASE <sub>e</sub> ) para o Caulim comercial A. ....   | 46 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 24. Relação entre a área superficial específica externa ( $ASE_e$ ) e área superficial específica total ( $ASE_t$ ) para os caulins CRA e CCA nas diferentes frações granulométricas.....  | 48 |
| Figura 25. Relação entre a área superficial específica externa ( $ASE_e$ ) e área superficial específica total ( $ASE_t$ ) para todos os materiais na fração argila fina.....   | 49 |
| Figura 26. Relação entre a relação entre $ASE_e$ e $ASE_t$ ( $E/T$ ) e a $ASE_t$ para todos os materiais na fração argila fina.....   | 49 |
| Figura 27. Relação entre a área superficial específica externa ( $ASE_e$ ) e área superficial específica interna ( $ASE_i$ ) para todos os materiais na fração argila fina.....   | 50 |
| Figura 28. Relação entre a área superficial específica externa ( $ASE_e$ ) e área superficial específica total ( $ASE_t$ ) para os caulins (CRA e CCA) nas diferentes frações granulométricas e juntamente com a fração argila do outros materiais..... | 50 |
| Figura 29. Relação entre a capacidade de troca catiônica usando K como cátion índice ( $CTC_K$ ) e a capacidade de troca catiônica usando Ca como cátion índice ( $CTC_{Ca}$ ). ....  | 52 |
| Figura 30. Relação entre a quantidade de potássio fixado (QKF) e a capacidade de troca catiônica usando Ca como cátion índice ( $CTCCa$ ). ....   | 52 |
| Figura 31. Relação entre a área superficial específica externa ( $ASE_e$ ) e a capacidade de troca catiônica usando Ca como cátion índice ( $CTCCa$ ). ....   | 53 |
| Figura 32. Relação entre a área superficial específica externa ( $ASE_e$ ) e a capacidade de troca catiônica usando K como cátion índice ( $CTC_K$ ). ....  | 53 |
| Figura 33. Relação entre a área superficial específica externa ( $ASE_e$ ) e a quantidade de potássio fixado (QKF).....   | 55 |
| Figura 34. Relação entre a a área superficial específica externa ( $ASE_e$ ) e a fixação de potássio (FK).....  | 55 |
| Figura 35. Relação entre capacidade de troca catiônica usando K como cátion índice ( $CTCK$ ) e o diâmetro de partícula (DMP) para o caulim comercial A.....  | 57 |

## LISTA DE ABREVIATURAS

|                   |  |
|-------------------|--|
| $\alpha/\beta$    | - Índice de Bramão et al. (1952)                                   |
| ASE <sub>e</sub>  | - Área superficial específica externa                              |
| ASE <sub>i</sub>  | - Área superficial específica interna                              |
| ASE <sub>t</sub>  | - Área superficial específica total                                |
| AGF               | - Índice de Aparício-Galán-Ferrel (2006)                           |
| ATG               | - Análise térmica gravimétrica                                     |
| CCA               | - Caulim comercial A   |
| CCB               | - Caulim comercial B   |
| CRA               | - Caulim rosa arenoso  |
| CTC <sub>Ca</sub> | - Capacidade de troca de cátions utilizando Ca como cátion índice  |
| CTC <sub>e</sub>  | - Capacidade de troca de cátions efetiva                           |
| CTC <sub>K</sub>  | - Capacidade de troca de cátions utilizando K como cátion índice   |
| ATD               | - Análise térmica diferencial                                      |
| DMC               | - Diâmetro médio do cristalito                                     |
| DMP               | - Diâmetro médio das partículas                                    |
| DRX               | - Difratoograma de raios-X   |
| FK                | - Fixação de potássio  |
| HeB               | - Índice de Hughes e Brown (1979)                                  |
| HC                | - Horizonte C  |
| LMA               | - Largura a meia altura do reflexo 001 da caulinita e/ou haloisita |
| MEV               | - Microscopia eletrônica de varredura                              |
| TD                | - Temperatura de desidroxilação da caulinita e haloisita           |
| QKF               | - Quantidade de potássio fixado                                    |

## SUMÁRIO

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1     | INTRODUÇÃO .....   | 1  |
| 1.1   | Hipótese .....   | 2  |
| 1.2   | Objetivo geral .....   | 2  |
| 2     | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....  | 3  |
| 2.1   | Estrutura e morfologia .....   | 3  |
| 2.2   | Distinção entre a caulinita e haloisita .....  | 4  |
| 2.3   | Índices de cristalinidade.....   | 6  |
| 2.4   | Área superficial específica.....   | 7  |
| 2.5   | Capacidade de troca catiônica.....   | 9  |
| 2.6   | Fixação de potássio .....  | 10 |
| 3     | MATERIAIS E MÉTODOS .....  | 12 |
| 3.1   | Materiais utilizados.....  | 12 |
| 3.2   | Fracionamento físico.....  | 12 |
| 3.3   | Difração de raios-X (DRX).....   | 13 |
| 3.4   | Índices de cristalinidade.....   | 14 |
| 3.5   | Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....  | 15 |
| 3.6   | Análise térmica gravimétrica e diferencial (ATG/ATD) .....   | 16 |
| 3.7   | Áreas superficial específica (ASE) .....   | 16 |
| 3.7.1 | Método BET-N <sub>2</sub> .....  | 16 |
| 3.7.2 | Método do etilenoglicol mono-etil éter.....  | 16 |
| 3.8   | Capacidade de troca catiônica (CTC <sub>Ca</sub> ) e fixação de potássio (FK) .....  | 17 |
| 3.9   | Análise estatística.....   | 18 |
| 4     | RESULTADOS E DISCUSSÃO .....   | 19 |
| 4.1   | Fracionamento físico.....  | 19 |
| 4.2   | Identificação da mineralogia.....  | 19 |
| 4.3   | Intercalação por formamida .....   | 37 |
| 4.4   | Estimativa e quantificação da caulinita e haloisita por difração de raios-X (DRX) e análise térmica gravimétrica (ATG) ..... | 39 |
| 4.5   | Índices de cristalinidade.....   | 42 |
| 4.6   | Área superficial específica.....   | 46 |
| 4.7   | Capacidade de troca catiônica efetiva e fixação de potássio .....  | 51 |

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 4.8 | Relação entre a cristalinidade e a área superficial externa e a capacidade de troca catiônica ..... | 61 |
| 5   | CONCLUSÕES .....  | 63 |
|     | REFERÊNCIAS.....  | 64 |
|     | Anexo A. Atributos cristalográficas dos minerais identificados nos materiais estudados.....         | 76 |



# 1 INTRODUÇÃO

O termo “caulim” é derivado da palavra kau-ling, nome dado a uma colina próxima a Jauchau Fu, na China, onde, por muitos séculos, os chineses exploram o caulim para a produção da porcelana (GRIM, 1968). O caulim é uma rocha caracterizada por um conteúdo útil de minerais do subgrupo caulim (GUGGENHEIM et al. 1996), dentre os quais se destaca a caulinita devido a sua maior abundância (MURRAY, 2007).

A caulinita normalmente ocorre associada aos outros minerais sob a forma de impurezas (quartzo, mica, feldspatos e óxidos de Fe e Ti); porém, em muitas regiões do Brasil, os caulins se constituem de uma mistura de caulinita e haloisita (WILSON et al., 2006).

A caulinita, assim como a haloisita, pode ser encontrada em depósitos residuais, hidrotermais e sedimentares; no entanto, são raras as ocorrências de haloisita em depósitos de caulins de origem sedimentar (MURRAY; KELLER, 1993; MURRAY, 2007).

Caulins formados por meio de intemperismo químico (caulins residuais) e alteração hidrotermal (caulins hidrotermais) são denominados de caulins primários, são formados *in situ*, a partir de rochas ricas em alumínio, por meio da alteração de micas e feldspatos (MURRAY; KELLER, 1993).

Caulins sedimentares são denominados de caulins secundários, são resultantes da erosão e transporte de partículas do tamanho de argila, que são mineralogicamente alterados e depositadas em ambientes lacustres, paludais, deltaicos e lagunares (MURRAY; KELLER, 1993).

Apesar dos baixos valores de capacidade de troca catiônica atribuídos à caulinita e à haloisita, quando comparado aos outros silicatos, esses minerais são importantes na definição do comportamento químico de uma grande variedade de solos (Latossolos, Argissolos, Cambissolos e Nitossolos, etc.), devido aos altos teores encontrados na fração argila (MELO; WYPYCH, 2009; ALLEN; HAJEK, 1989).

A capacidade de troca catiônica atribuída à caulinita e à haloisita é proveniente de cargas variáveis que surgem das ligações quebradas ao longo das superfícies externas; porém, admite-se a possibilidade de que as haloisitas-10Å ainda apresentem a capacidade de adsorver certa quantidade de cátions monovalentes nas entrecamadas devido à presença de moléculas de água (SPARKS, 2003).

Segundo Sparks (2003), a capacidade de troca catiônica da caulinita varia entre 2 a 15  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ , enquanto a da haloisita, entre 10 a 40  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ . Alguns autores atribuem estas variações à área superficial específica e a cristalinidade (MURRAY; LYONS, 1960; ORMSBY, 1962), enquanto outros à interstratificação e à associação com minerais expansivos (LIM et al. 1980; DELVAUX et al., 1990; PARFITT, 1992; JONGMANS et al., 1999).

A quantificação da capacidade de troca catiônica atribuída as superfícies internas por meio da fixação de potássio e extrações sequenciais (JAYNES; BIGHAM, 1986) pode constituir um meio eficiente para avaliar a contribuição de minerais expansivos à capacidade de troca catiônica em caulins devido a limitada capacidade de fixação de potássio atribuída à caulinita e haloisita.

## **1.1 Hipótese**

O fracionamento físico favorece a identificação de espécies minerais no material original e possibilita avaliar o efeito do tamanho e do grau de cristalinidade das partículas de caulinitas e haloisitas sobre os valores atribuídos à área superficial específica externa e à capacidade de troca catiônica destes minerais.

## **1.2 Objetivo geral**

Utilizar o fracionamento físico para identificar espécies minerais presentes em baixas concentrações e apresentar a importância destes minerais sobre os valores atribuídos à cristalinidade e à capacidade de troca catiônica de caulinitas e haloisitas.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Estrutura e morfologia

A caulinita e a haloisita apresentam a mesma composição química teórica, exceto pelo conteúdo de água. A fórmula química ideal para a caulinita, haloisita-7Å e haloisita-10Å é  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde  $n$  é igual a 0 para formas desidratadas e 2 para formas hidratadas (BAILEY, 1980).

A caulinita apresenta uma estrutura composta por uma folha octaédrica, onde um alumínio coordena 6 oxigênios, e uma folha tetraédrica, onde um silício coordena 4 oxigênios, unidas por pontes de hidrogênio entre os átomos de oxigênios basais da folha tetraédrica e as hidroxilas da folha octaédrica (Figuras 1A e 1B); porém, devido a uma diferença nas dimensões laterais da folha octaédrica em relação a tetraédrica, é necessário que ambas as folhas percam a sua conformação ideal para se ajustar uma a outra, por meio da rotação dos tetraedros, inclinação e mudança na forma ideal de octaedros e tetraedros (WHITE; DIXON, 2002).

A haloisita tem a mesma estrutura básica da caulinita (Figura 1C), exceto que o desajuste da folha octaédrica e tetraédrica é acomodado numa estrutura tubular que ocorre devido a interrupção das pontes de hidrogênio entre os átomos de oxigênios basais da folha tetraédrica e as hidroxilas da folha octaédrica (BATES et al., 1950).

Em sedimentos, a caulinita, geralmente, é encontrada na forma de placas pseudo-hexagonais (WHITE; DIXON, 2002); no entanto, em solos, as bordas dos cristais podem ser corroídas durante o processo de intemperismo, tornando os ângulos de 120° característicos desta morfologia menos expressivos. A caulinita ainda pode ocorrer em formas de ripas, esferas ou mesmo tubos; porém, tais morfologias não são comuns em condições naturais (FIALIPS et al., 2000; FIORE et al., 1995; TOMURA, 1985; CHURCHMAN; GILKES et al., 1989).

A haloisita ocorre como tubos alongados, esferas, folhas curvas e, ocasionalmente, em formas tabulares. Algumas amostras de haloisita parecem ter um arranjo interno no qual um pequeno número de camadas em espiral se encontram em torno do eixo central constituindo um tubo, enquanto outras parecem ter uma verdadeira estrutura tubular (WHITE; DIXON, 2002).

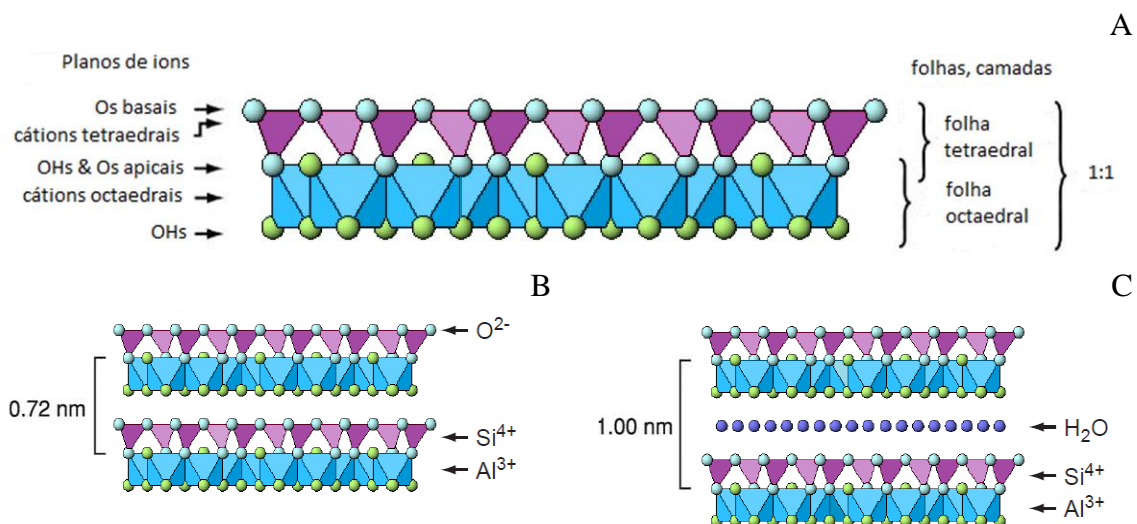


Figura 1. Esquema estrutural de um filossilicato 1:1 (A), caulinita e haloisita-7Å (B) e haloisita-10 Å (C) (Adaptado de Schulze, 2002).

A grande variabilidade de morfologias atribuídas à caulinita e à haloisita é, frequentemente, relacionada ao material de origem (KELLER, 1976; CORRÊA et al., 2008; SUDO et al., 1981) e às condições químicas durante a sua formação (OSBORNE et al., 1994; FIALIPS et al., 2000; FIORE et al., 1995; NAGASAWA, 1978; NORO, 1986).

## 2.2 Distinção entre a caulinita e haloisita

A caulinita e a haloisita-7Å apresentam padrões de difração de raios-X similares, tornando a distinção entre ambas praticamente impossível por esta técnica na ausência de metodologias acessórias; no entanto, quando a intensidade do reflexo a 0,445 nm é a metade ou mais do que aquela atribuída ao reflexo a 0,72 nm, é provável a presença de haloisita, pois as caulinitas se orientam, preferencialmente, no plano  $d_{001}$ , proporcionando a presença de reflexos a 0,72 nm muito mais desenvolvidos do que aqueles a 0,445 nm (BRINDLEY, 1961).

A haloisita-10Å pode facilmente ser diferenciada da caulinita na ausência de micas, devido à presença de um reflexo basal a 1,0 nm; no entanto, sob condições ambientais ou de moderado aquecimento (40°C), pode ser rapidamente convertida em haloisita-7Å (KOHYAMA et al., 1978).

Deste modo, a diferenciação de caulinitas e haloisitas é necessária e pode ser feita por meio da solvatação com formamida ( $\text{CH}_3\text{NO}$ ), já que a expansão da haloisita de 0,72 nm

para 1,0 nm é rápida, enquanto a da caulinita não ocorre antes de 4 horas (CHURCHMAN et al., 1984). Embora outros métodos tenham sido testados para diferenciar a caulinita e a haloisita, dentre eles a solvatação com etileno glicol, a utilização da formamida é mais comum devido a sua maior eficiência e praticidade (JOUSSEIN, 2005).

A intercalação da formamida ocorre por meio da interrupção das pontes de hidrogênio entre os átomos de oxigênios basais da folha tetraédrica e as hidroxilas da folha octaédrica e a formação de novas ligações com a molécula intercalada, conforme o modelo descrito por Frost et al. (2000a) para a caulinita (Figura 2).

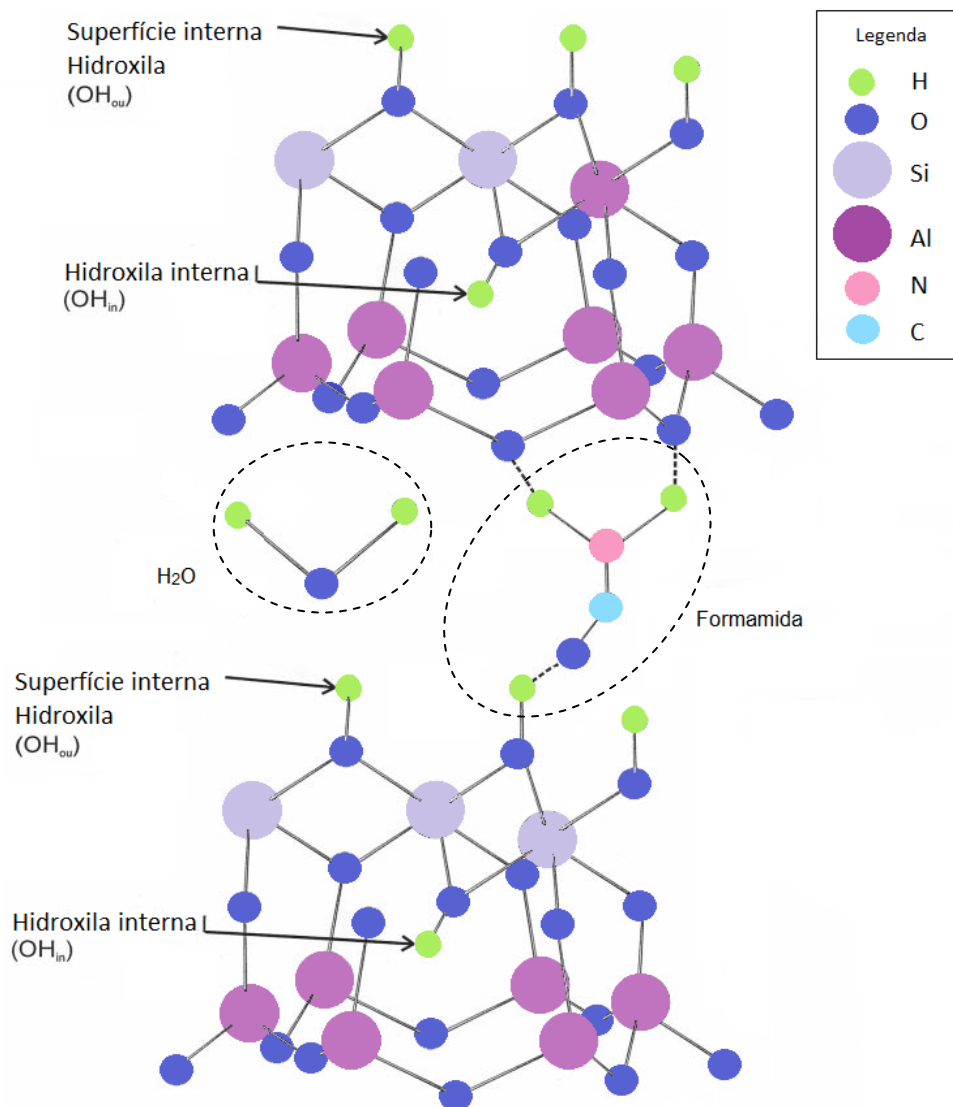


Figura 2. Modelo molecular da caulinita intercalada com formamida (Adaptado de Frost et al., 2000a).

## 2.3 Índices de cristalinidade

A fórmula química da caulinita difere muito pouco daquela considerada ideal ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), mas a sua estrutura é altamente complexa como resultado do grande número de defeitos durante a sua formação e crescimento (APARÍCIO; GALÁN, 1999) que impedem a perfeita repetição da estrutura cristalina nos três eixos cristalográficos (BRINDLEY et al., 1986).

A desordem estrutural da caulinita tem sido avaliada por uma grande quantidade de métodos baseados em difratogramas de raios-X e análises térmicas, denominados de índices de cristalinidade (Figura 3).

Segundo Aparício e Galán (1999), índices de cristalinidade calculados com base em padrões de difração de raios-X (DRX) só devem ser usados quando a amostra apresentar mais de 20% de caulinita e quando os contaminantes presentes nas amostras não influenciam os valores obtidos para o índice de cristalinidade escolhido.

O índice de Hinckley (1963) é influenciado por quartzo, clorita e haloisita e, em menor grau, por feldspatos, ilitas e esmectitas. O índice de Range e Weiss (1969) pode ser usado na presença de feldspatos (< 10%), esmectitas e cloritas, mas é necessário que as medidas sejam repetidas no mínimo 5 vezes, por causa da grande variância entre os valores obtidos. O índice de Stoch (1974) pode ser usado na presença de quartzo, feldspatos, sílica e ferro amorfos, mas não deve ser usado na presença de outros filossilicatos. O índice de Liènard (1977) pode ser usado na presença de haloisita, esmectitas, sílica e ferro amorfos, contudo não deve ser usado na presença de quartzo. O índice de Amigó et al. (1987) não deve ser usado na presença de clorita e haloisita, no entanto é apropriado a presença de outros contaminantes, como quartzo, feldspatos, sílica e ferro amorfos e esmectitas. O índice de Hughes e Brown (1979) só deveria ser usado em amostras puras (APARÍCIO; GALÁN, 1999).

Aparício et al. (2006) afirmam que a decomposição dos picos “Peak-stripping” é um importante procedimento para eliminar picos sobrepostos nos difratogramas de raios-X da caulinita em mistura com outros minerais. Com base nesta preposição, definiram um novo índice de cristalinidade denominado de Aparício-Galán-Ferrell (2006), que segundo os mesmos autores, não é tão propenso a interferência por quartzo, feldspato, ilita, esmectita, clorita, haloisita, sílica e ferro amorfos, além disso é altamente correlacionado com outros métodos para a estimativa de distúrbio estrutural.

A temperatura de desidroxilação da caulinita decresce conforme diminui o tamanho das partículas e a cristalinidade, no entanto, pode ser influenciada pela quantidade deste mineral presente nas amostras, ao contrário do índice de Bramão et al. (1952) que é independente da quantidade de caulinita (CARTHEW, 1955).

Índices de cristalinidade normalmente se correlacionam negativamente com a área superficial específica (GALÁN et al., 1998; VELHO; GOMES, 1991); porém a sua relação com o tamanho de partículas é controversa. Velho e Gomes (1991) afirmam que a cristalinidade decresce com o tamanho de partículas, enquanto Ormsby et al. (1962) afirmam o contrário.

Dados experimentais demonstram que a capacidade de troca catiônica parece ser maior em caulinitas menos cristalinas do que naquelas mais cristalinas (LIM et al., 1980); porém o tamanho dos cristais parece ser mais importante que a cristalinidade (MA; EGGLETON, 1999; ORMSBY et al., 1962).

A cristalinidade da haloisita se encontra estreitamente relacionada com o conteúdo de Fe estrutural e tem sido avaliada por uma grande quantidade de métodos, dentre eles, Hughes e Brown (1979) e Bramão et al. (1952) (CHURCHMAN; THENG, 1984). Contudo, na presente revisão, não foram encontrados trabalhos que relacionem a cristalinidade da haloisita a outras propriedades químicas e físicas deste mineral, e poucos trabalhos avaliando a eficiência destes métodos para avaliar a sua cristalinidade.

## **2.4 Área superficial específica**

O termo área superficial específica (ASE) refere-se à área superficial de um determinado material por unidade de massa seca, normalmente expressa como  $m^2g^{-1}$ . A ASE pode ser avaliada por uma grande quantidade de métodos; no entanto, dois deles são frequentemente usados, o método de BET-N<sub>2</sub> e do etilenoglicol mono-etil éter (EGME), devido à diferença de comportamentos químicos entre ambos, que os tornam complementares.

O método BET-N<sub>2</sub> é capaz de medir a área superficial específica externa (ASE<sub>e</sub>) por meio da adsorção de moléculas simples como o N<sub>2</sub> em baixas temperaturas em amostras secas, onde o N<sub>2</sub> não é capaz de recobrir as entrecamadas de minerais expansíveis que permanecem ligadas por forças de van der Waals (ASCE et al., 2006; SANTAMARINA et al., 2002).

Os valores de  $ASE_e$  são obtidos por meio de dados de uma isoterma de adsorção, conforme descrita por Brunauer et al. (1938), linearizada por Carter et al. (1986) e simplificada por Hiemenz (1986) na equação 1.

$$ASE_e = \frac{N_a \sigma V_m}{V_0} \quad \dots(1)$$

Onde a  $ASE_e$  é a área superficial externa específica ( $m^2 g^{-1}$ ),  $N_a$  é o número de Advogado ( $6,02 \times 10^{23}$  moléculas),  $\sigma$  é a área transversal da molécula ( $m^2$ ),  $V_0$  é o volume molar e  $V_m$  ( $cm^3$ ) é o volume de gás necessário para recobrir a superfície com uma monocamada ( $cm^3 g^{-1}$ ).

A solvatação com moléculas polares como o EGME permite o recobrimento tanto das superfícies internas quanto externas, tornando possível a estimativa da área superficial específica total (CARTER et al., 1965), calculada conforme a equação 2 (CARTER et al., 1986).

$$ASE_t = \frac{W_g}{W_s \times 0,000286} \quad \dots(2)$$

Onde  $ASE_t$  é a área superficial específica total do adorvente,  $W_g$  é a massa de EGME retido pela amostra,  $W_s$  é a massa da amostra e 0,000286 é a massa de EGME necessária para formar uma monocamada sobre um metro de superfície ( $gm^2$ ). A área superficial específica interna pode ser estimada pela diferença entre os dois métodos (SPARKS, 2003).

Minerais não expansivos apresentam baixos valores de área superficial específica que podem variar de 7 a 30  $m^2 g^{-1}$  para a caulinita e de 10 a 45  $m^2 g^{-1}$  para a haloisita, respectivamente (SPARKS, 2003). Minerais expansíveis, tais como esmectitas e vermiculitas, têm grandes superfícies internas e externas, podendo chegar a 810  $m^2 g^{-1}$ , dependendo da quantidade de superfície interna exposta pela expansão (CARTER et al., 1986). Em caulins, a ASE é mais influenciada pelos contaminantes do que necessariamente pelos minerais caulínicos (GALÁN et al., 1998), já que uma pequena quantidade de minerais expansivos é suficiente para aumentar significativamente os valores atribuídos à ASE.

A ASE se relaciona às muitas propriedades; porém, dentre elas, a capacidade de troca catiônica, provavelmente, é a mais importantes, devido à estreita relação entre este atributo e a fertilidade dos solos.



## 2.5 Capacidade de troca catiônica

A capacidade de troca catiônica (CTC) mede a quantidade de cátions rapidamente trocáveis, neutralizando a carga negativa do solo (RHOADES, 1982), ou seja, a CTC é o número máximo de moles de carga de cátions adsorvido que pode ser desorvido de uma unidade de massa de solo em determinadas condições de temperatura, pressão, composição da solução do solo e da relação entre a massa e a solução do solo (SPOSITO, 2008).

Os minerais podem exibir dois tipos de cargas negativas. As cargas negativas permanentes que surgem a partir da substituição isomórfica de cátions de maior valência por cátions de menor valência, como por exemplo a substituição do  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  na folha tetraedral ou a substituição do  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  na folha octaedral, criando um déficit de carga positiva na estrutura cristalina (MA; EGGLETON, 1999; FONTES et al., 2001). E as cargas negativas variáveis que surgem em função da variação de pH devido à protonação e desprotonação dos grupos funcionais sobre a superfícies dos minerais (MA; EGGLETON, 1999).

A CTC da caulinita se deve, principalmente, às cargas variáveis que surgem a partir de ligações quebradas nas superfícies externas, visto que este mineral praticamente não apresenta substituição isomórfica (MA; EGGLETON, 1999). Segundo os mesmos autores, os maiores valores de CTC atribuídos à haloisita se devem a morfologia tubular, isto porque é esperado que a presença de cátions trocáveis dentro do tubo proporcione um leve aumento na CTC. Porém, em casos onde a morfologia da haloisita-7Å se apresente em forma de placas, o valor de CTC deve ser próximo ao da caulinita.

Sparks (2003) afirma que os maiores valores atribuídos à haloisita, muitas vezes, podem ser devidos à associação com alofanas, minerais que podem apresentar elevados valores de CTC e à grandes quantidades de  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{K}^+$ , íons que são assumidos como trocáveis, muitas vezes presente nas entrecamadas deste mineral; porém, quando contabilizados à CTC da haloisita, é próxima a da caulinita.

A caulinita apresenta valores de CTC que variam entre 2 e 15  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ , enquanto a haloisita entre 20 e 40  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  (SPARKS, 2003). Outros minerais que apresentam, predominantemente, cargas permanentes (minerais 2:1) podem apresentar altos valores de CTC, por vezes maiores que 200  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ , como a vermiculita estudada por Jaynes e Bigham (1986). Porém, altos valores de carga nas camadas não necessariamente implicam em maiores valores de CTC.

As esmectitas apresentam altos valores de CTC, podendo ser maiores do que aqueles atribuídos a uma vermiculita dioctaedral, que apresenta maiores valores para a carga nas camadas. Porém, as esmectitas são capazes de se expandir totalmente, permitindo o acesso de cátions às entrecamadas. Já as vermiculitas dioctaedrais têm parte das suas cargas neutralizadas pela presença de ions  $K^+$  que impedem a sua completa expansão; ao contrário das vermiculitas trioctaedrais, onde os cátions nas entrecamadas são, predominantemente o  $Ca^{2+}$  e o  $Mg^{2+}$ , cátions que são facilmente trocáveis (SPARKS, 2003).

## 2.6 Fixação de potássio

O potássio é um nutriente essencial ao crescimento das plantas, conhecido desde os trabalhos de Von Liebig, publicados em 1840 (SPARKS, 2000). Baseado na sua disponibilidade no solo, pode ser particionado em quatro formas: solúvel, trocável, fixado ou não-trocável e mineral (TISDALE et al., 1985; PAL et al., 1999). As duas primeiras formas são consideradas disponíveis e podem ser absorvidas imediatamente pelas plantas, enquanto as duas últimas são consideradas não disponíveis e são responsáveis pelo suprimento de potássio a longo tempo (ASKEGAARD et al., 2003). O equilíbrio entre as diferentes formas de potássio define a sua disponibilidade para as plantas (MELO, 1983; RAIJ, 1991).

O processo de conversão de potássio solúvel ou trocável em formas não-trocáveis denomina-se fixação e o processo inverso liberação (TROEH; THOMPSON, 1993). O processo de fixação de potássio inicialmente se dá por meio de troca catiônica de íons como  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  por  $K^+$  nas entrecamadas dos minerais expansivos; porém, a fixação de  $K^+$  é favorecida devido a sua baixa energia de hidratação (DOUGLAS, 1989) e ao seu raio iônico (0,133 nm) que permite o seu ajuste na cavidade ditrigonal (PAGE; BAVER, 1940). A fixação de potássio pode ocorrer espontaneamente em alguns minerais em suspensão aquosa ou como um resultado de um processo de aquecimento para remover a água na entrecamada, em outros (NEUENDORF et al., 2005).

A magnitude das cargas tem grande influência sobre a capacidade de fixação de potássio (HUANG, 2005). Embora as micas apresentem uma maior carga nas camadas do que as vermiculitas, a sua CTC é menor, devido à presença de ions de potássio fixado nas entrecamadas, que satisfaz as cargas negativas e é inacessível aos cátions índices normalmente utilizados para medir a capacidade de troca catiônica (SPARKS, 2003). Por

outro lado, os minerais que não apresentam cargas permanentes, como as caulinitas, praticamente não fixam potássio.

Segundo Bouabid et al. (1991), quando as cargas se localizam nas folhas tetraedrais ao invés das folhas octaedrais, a fixação é maior, por causa da maior proximidade das cargas na folha tetraedral com o cátion fixado.

Processos oxi-redução podem alterar a carga das camadas promovendo um acréscimo na capacidade de fixação quando o  $Fe^{3+}$  é reduzido para  $Fe^{2+}$  (STUCKI et al., 2002; KOMADEL et al., 2006) e um decréscimo quando o  $Fe^{2+}$  é oxidado para  $Fe^{3+}$  em esmectitas (BARSHAD; KISHK, 1970).

A presença de alumínio nas entrecamadas neutraliza, parcialmente, as cargas das camadas e cria um impedimento físico ao processo de troca catiônica, diminuindo a capacidade de fixação de potássio (SAHA; INOUE, 1998; AIDE et al., 1999); porém, conforme o pH aumenta, o alumínio nas entrecamadas pode ser dissolvido e a capacidade de fixação pode aumentar (HUANG, 2005).

A caulinita, praticamente, não apresenta carga nas camadas devido à baixa substituição isomórfica. A haloisita, provavelmente, apresenta uma pequena quantidade de cátions, envoltos pela água de hidratação nas entrecamadas; porém, a presença de carga nas camadas não foi confirmada (SCHULZE, 2005). Deste modo, é de esperar que estes minerais fixem pouco ou nenhum potássio (PAGE; BAVER, 1940; SHARID et al., 1991).

A fixação de potássio é acompanhada pela redução da capacidade de troca catiônica (JOFEE; LEVINE, 1940) e se encontra estreitamente relacionada à mineralogia encontrada nos solos e sedimentos. É geralmente aceito que a fixação ocorre principalmente em vermiculitas e hidromicas (SPARKS, 1987; FANNING et al., 1989); porém, outros minerais, como as esmectitas, podem fixar potássio, embora em menores quantidades e, dentro deste grupo, aquelas com maiores cargas são as que apresentam maior capacidade de fixação (WEIR, 1965).

Segundo Jaynes e Bigham et al. (1986), as vermiculitas podem apresentar uma fixação de potássio de 97% , enquanto as esmectitas em torno 30%. Contudo, Bajwa (1986) encontrou maiores valores de fixação de potássio para solos com alto teor de beidelita (80%), em comparação com solos que apresentavam vermiculita (70 %).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais utilizados

Foram avaliados quatro caulins, dois comerciais embalados pela Casa da Química (Maringá – PR), dois de origem sedimentar fornecidos pela Mineração Aruanã (Campo Largo – PR), e um Horizonte C de um Neossolo Litólico de origem basáltica, localizado no Centro Tecnológico de Irrigação da Universidade Estadual de Maringá.

Tabela 1. Origem e identificação dos materiais

| <b>Materiais</b>     | <b>Identificação</b> | <b>Material de origem</b> |
|----------------------|----------------------|---------------------------|
| Caulim Comercial A   | CCA                  | Indeterminado             |
| Caulim Comercial B   | CCB                  | Indeterminado             |
| Caulim rosa arenoso  | CRA                  | Sedimentar                |
| Caulim verde arenoso | CVA                  | Sedimentar                |
| Horizonte C          | HC                   | Magmática                 |

#### 3.2 Fracionamento físico

O fracionamento dos caulins e do Horizonte C em areia (200-53  $\mu\text{m}$ ), silte grosso (53-20  $\mu\text{m}$ ), silte fino (20-2  $\mu\text{m}$ ), argila grossa (2-1  $\mu\text{m}$ ), argila média (1-0,5  $\mu\text{m}$ ) e argila fina (< 0,5  $\mu\text{m}$ ) se aproxima do limite de classificação do tamanho de partícula do CSSC, Canadá Soil Survey Committee (McKEAGUE, 1978).

No entanto, neste trabalho, optou-se por subdividir a fração silte, apenas em silte fino e grosso, onde o fração de silte fino corresponderia a fração de silte fino e silte médio da classificação proposta pelo CSSC (McKEAGUE, 1978). A fração argila foi subdividida em argila fina, média e grossa e não segue os limites do tamanho de partícula proposto pela CSSC, pois, desta forma seria possível obter um maior volume de informações para esta fração.

Foram utilizados 50 g de cada material que permaneceram sob agitação mecânica por 8 h em frascos 1L na presença de NaOH 0,02 mol L<sup>-1</sup>, como agente dispersante.

Por tamisamento, foram separadas as frações silte grosso (retido em peneira com malha de 0,020 mm) e areia (retido em peneira com malha de 0,053 mm) e, por meio de

sifonamento, depois da sedimentação, segundo a lei de Stokes, foram separadas as frações argila grossa, argila média e argila fina. A fração silte fino foi obtida por diferença entre os dois métodos. Os teores de cada fração apresentados no item 6.1 foram obtidos a partir do mesmo procedimento descrito acima, a partir de amostras em duplicatas.

As frações areia, silte grosso e silte fino, depois de separadas, foram secas em estufa a 60°C até peso seco, enquanto as frações argila fina, argila média e argila grossa foram floculadas com  $MgCl_2$  0,1M, lavadas com água deionizada para remover o excesso de  $Mg^{2+}$  e  $Cl^{-1}$ , congelado em  $N_2$  líquido e liofilizadas (JACKSON, 1975) em um equipamento Christ Alpha 1-2.

Os teores de cada fração foram obtidos pelo mesmo procedimento descrito acima, sendo que os valores obtidos para a fração argila foram calculadas como a diferença entre o total e as outras frações (areia, silte grosso e silte fino).

### **3.3 Difração de raios-X (DRX)**

As amostras em pó foram submetidas à difração de raios-X num equipamento Shimadzu XRD 6000, utilizando uma fonte de Cu e um monocromador de grafite. As amostras foram analisadas no modo passo na amplitude angular de 2° a 70° 2 $\theta$ , a cada 0,02° 2 $\theta$  e 0,6 s por passo para as frações mais grossas (silte fino, silte grosso, areia), enquanto as frações mais finas (argila fina, argila média e argila grossa) foram analisadas no modo passo na amplitude angular de 2° a 80° 2 $\theta$ , a cada 0,02° 2 $\theta$  e 1,0 s por passo.

Os difratogramas foram analisados e os minerais identificados utilizando os planos de difração conforme Moore e Reynolds Jr. (1997) e Whitting e Alardice (1986) para os silicatos e Costa e Bigham (2009) para os óxidos de ferro. A estimativa da quantidade dos minerais por DRX foi calculada considerando que a área dos reflexos é proporcional a quantidade do mineral presente na amostra.

Para diferenciar caulinitas e haloisitas, amostras das fração argila < 2  $\mu$ m e da fração menor que 53  $\mu$ m sem secagem prévia do CCA, CRA, CVA e HC foram solvatadas com formamida (CHURCHMAN et al., 1984) e analisadas no modo passo na amplitude angular de 2° a 17° 2 $\theta$ , a cada 0,02° 2 $\theta$  e 1,0 s por passo.

A estimativa da quantidade dos minerais por DRX foi calculada considerando que a área dos reflexos é proporcional a quantidade do mineral presente na amostra e a estimativa da proporção de haloisita em relação à caulinita foi calculada conforme descrito por

Churchman et al. (1984). A estimativa da quantidade de esmectitas no HC foi calculada com base na perda de massa entre 110 e 160°C considerando que a nontronita pode perder até 2,3% da sua massa neste intervalo (FROST et al, 2002b).

### 3.4 Índices de cristalinidade

O índice de Aparício-Galán-Ferrel (2006) (Figura 3A) foi calculado por meio da Equação 3, onde a soma da altura dos reflexos referentes aos plano  $d_{1\bar{1}0}$  ( $I_A$ ) e  $d_{11\bar{1}}$  ( $I_B$ ) é dividida pela altura do reflexo referente ao plano  $d_{020}$  ( $I_C$ ) multiplicada por dois (APARÍCIO et al., 2004; APARÍCIO et al., 2006). Valores inferiores a 0,90 e entre 1,25 e 1,6 representariam, respectivamente, caulinitas com baixo e alto grau de ordem estrutural (APARÍCIO et al., 2006).

$$\text{Índice de Aparício-Galán-Ferrel (2006)} = \frac{I_A + I_B}{2I_C} \quad \dots(3)$$

O índice de Hughes e Brown (1979) (Figura 3B) foi calculado por meio da Equação 4, onde a altura do reflexo referente ao plano  $d_{020}$  ( $h_1$ ) é multiplicada por uma constante igual a 1,93 e dividida pela altura do “background” entre os reflexos referentes aos planos  $d_{\bar{1}13}$  e  $d_{003}$  (HUGHES e BROWN, 1979; GALÁN, et al., 1994; APARÍCIO e GÁLAN, 1999).

$$\text{Índice de Hughes e Brown (1979)} = \frac{1,93 h_1}{h_2} \quad \dots(4)$$

Para este índice, não existem limites para separar caulinitas bem ordenadas daquelas com maiores defeitos. Entretanto, a partir dos valores apresentados por Hughes e Brown (1979), é possível propor que valores  $> 20$  e  $< 10$  representariam as caulinitas com alta e baixa ordem estrutural, respectivamente (ISHIDA, 2010).

O índice de Amigó et al. (1987) (Figura 3 C) equivale a largura a meia altura (LMA) do reflexo referente ao plano  $d_{001}$ . Valores inferiores a 0,3 indicaram caulinitas ordenadas, enquanto valores acima de 0,4 indicam caulinitas desordenadas (AMIGÓ et al., 1987).

O índice de Bramão et al. (1952) (Figura 3D) foi calculado utilizando a relação de inclinação entre os lados de baixa ( $\alpha$ ) e alta ( $\beta$ ) temperatura dos picos endotérmicos referentes à desidroxilação da caulinita e haloisita.

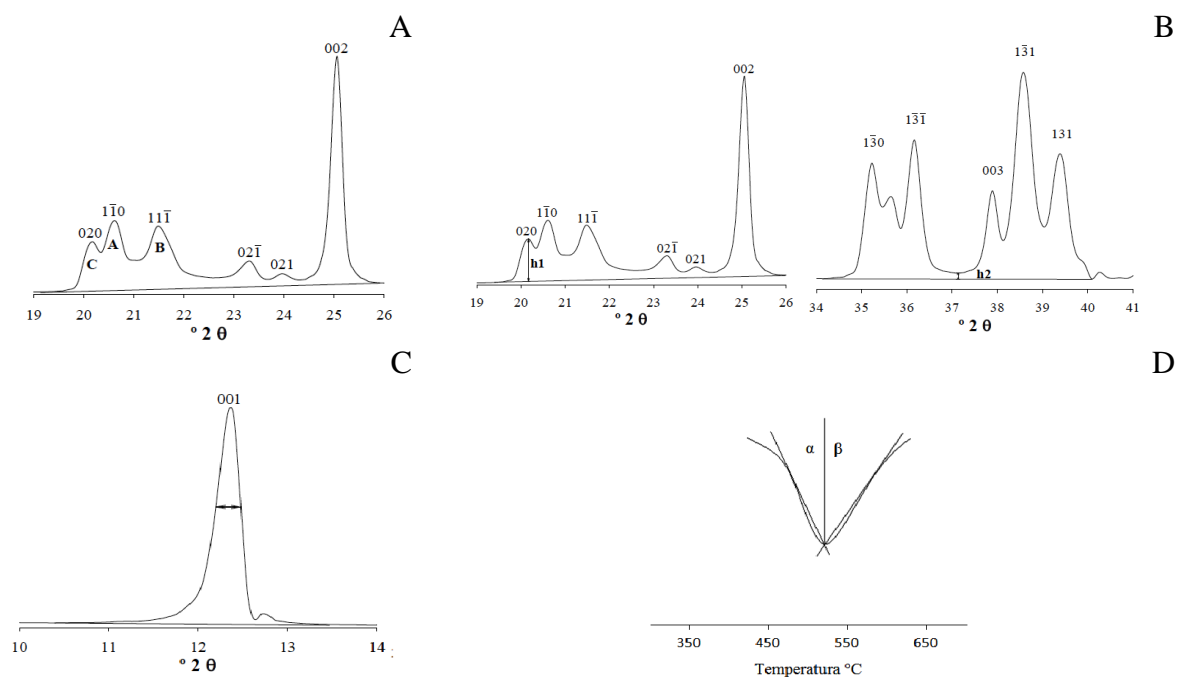


Figura 3. Métodos para a determinação de índices de cristalinidade da caulinita e haloisita, adaptado de Ishida (2010). Índice de Aparício-Galán-Ferrel (2006) (A), índice de Hughes e Brown (1979) (B), índice de Amigó et al. (1987) (C), índice de Bramão et al. (1952) (D).

### 3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias foram obtidas em um microscópio Shimadzu, modelo SS-550, com corrente 90  $\mu$ A, voltagem 20 kV, distância de trabalho 17 mm. As amostras devidamente montadas sob fita de carbono foram colocadas no interior de um metalizador (Shimadzu IC-50 ion coater, Shimadzu Corporation -Kyoto, Japão), onde foram recobertas com uma fina camada de ouro (20-30 nm de espessura).

A cobertura metálica é necessária para aumentar a condutividade da superfície da amostra. Assim, ao colocar as amostras no metalizador, uma bomba promove o vácuo no ambiente e, em seguida, a deposição dos átomos de ouro é realizada em dois ciclos de 5 minutos cada, em 6 mA.

### **3.6 Análise térmica gravimétrica e diferencial (ATG/ATD)**

Os dados da análise térmica gravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD) foram obtidos num equipamento Shimadzu, TA-50, operando em atmosfera de N<sub>2</sub>, num fluxo de 20 mL min.<sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 20 °C min.<sup>-1</sup>, em amostras com cerca de 6 mg. A quantificação da caulinita em mistura com a haloisita foi calculada utilizando os dados de perda de massa associada às reações de desidroxilação da caulinita e haloisita (KARATHANASIS, 2008). Os dados usados para a quantificação dos minerais por ATD, assim como a estimativa por DRX, foram processados no programa GRAMS 8®.

### **3.7 Áreas superficial específica (ASE)**

As análises de área superficial específica foram realizadas para todos os materiais em todas as frações granulométricas pelo método BET-N<sub>2</sub>. No entanto, apenas as amostras referentes ao CCA, CRA e a fração argila fina do CVA, CCB e HC foram analisadas pelo método do etilenoglicol mono-etil éter.

#### **3.7.1 Método BET-N<sub>2</sub>**

As análises de área superficial específica externa (ASE<sub>e</sub>) pelo método BET-N<sub>2</sub> (BRUNAUER et al., 1938) foram realizadas em amostras em duplicatas com cerca de 500 mg, num equipamento Quantachrome, Quantasorb Surface Área Analyser, utilizando uma mistura 30/70 dos gases (N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>).

#### **3.7.2 Método do etilenoglicol mono-etil éter**

As análises de área superficial específica total (ASE<sub>t</sub>) pelo método do etilenoglicol mono-etil éter (EGME) foram realizadas em amostras em duplicatas, conforme descrito por Cerato e Luttenegger (2002).

Para avaliar a área superficial específica pelo método do EGME, cerca de 500 mg de cada amostra foram colocadas em frascos de vidro com aproximadamente 10 cm<sup>3</sup> previamente pesados e secos, que permaneceram na estufa por mais 12 h a 105°C, quando



foram retirados e colocados dentro de um dessecador contendo sílica para que pudessem esfriar, depois foram novamente pesados.

Posteriormente, foram adicionado 2 mL de EGME nos conjuntos de amostra+frasco que foram colocados em um dessecador ligado a uma bomba de vácuo por 45 minutos e permaneceram dentro dele por mais 6 horas para que o vácuo retido fosse desfeito. Este procedimento foi repetido por duas vezes. Depois os conjuntos de amostra+frasco foram pesados e devolvidos ao dessecador.

O procedimento descrito acima foi repetido até que as amostras atingissem uma massa constante, ou seja, quando a diferença entre duas pesagens não fosse superior a 0,0002 g. Todas as pesagens foram realizadas em uma balança mecânica Sartori com aproximação de 0,0001 g.

A  $ASE_t$  foi calculada conforme a equação 2. A área superficial específica interna ( $ASE_i$ ) foi calculada pela diferença entre a  $ASE_t$  e a  $ASE_e$ .

### **3.8 Capacidade de troca catiônica ( $CTC_{Ca}$ ) e fixação de potássio (FK)**

A capacidade de troca catiônica ( $CTC_{Ca}$ ) foi determinada utilizando um extrator mecânico a vácuo (Centurion Mechanical Extractor - Centurion International Inc.) utilizando cálcio como cátion, após ter sido deslocado do complexo de troca da amostra por uma solução de  $KNO_3$  1 M.

A extração foi realizada em amostras em duplicata com cerca de 500 mg, conforme descrito a seguir:

- a) Saturação do complexo de troca com  $Ca^{2+}$  como cátion-índice pela passagem de 50 mL de uma solução de  $CaCl_2$  1 mol  $L^{-1}$ , com duração de 12 horas;
- b) Lavagem do excesso de  $Ca^{2+}$  na amostra pela passagem de 50 mL de uma solução de  $CaCl_2$  0,01 mol  $L^{-1}$ , com duração de 3 horas;
- c) Retirada do excesso de água da solução pela passagem de 50 mL de álcool etílico, com duração de 3 horas; e
- d) Deslocamento de todo  $Ca^{2+}$  adsorvido na amostra pela passagem de 50 mL de  $KNO_3$  1 mol  $L^{-1}$ , com duração de 12 horas. A solução percolada foi recolhida e armazenada em frascos de polietileno para determinação da quantidade de  $Ca^{2+}$  por espectrometria de absorção atômica.

Após o recolhimento da solução percolada de  $\text{KNO}_3$  para determinação da  $\text{CTC}_{\text{Ca}}$ , o complexo sortivo das amostras estava saturado com  $\text{K}^+$  que foi extraído conforme descrito a seguir:

- a) Lavagem do excesso de  $\text{KNO}_3$  na amostra pela passagem de 50 mL de uma solução de  $\text{KNO}_3$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , com duração de 3 horas;
- b) Retirada do excesso de água da solução pela passagem de 50 mL de álcool etílico, com duração de 3 horas;
- c) Fixação do potássio pelo aquecimento da amostra em estufa a  $105^\circ\text{C}$  por 24 horas, para provocar o colapso das argilas expansíveis de um espaçamento basal de  $1,4 \rightarrow 1,0 \text{ nm}$  e, assim impedir a troca catiônica nas entrecamadas; e
- d) Deslocamento do potássio não fixado pela passagem de 50 mL de  $\text{CaCl}_2$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , durante 12 horas. A solução percolada foi recolhida, armazenada em frascos de polietileno, para determinação da quantidade de  $\text{K}^+$  por espectrometria de absorção atômica.

A capacidade de troca catiônica efetiva usando Ca como cátion índice ( $\text{CTC}_{\text{Ca}}$ ) refere-se a troca catiônica que ocorre tanto nas superfícies externas, devido a presença de cargas variáveis, quanto nas superfícies internas dos minerais expansivos devido a presença de cargas permanentes. Por outro lado, a capacidade de troca catiônica efetiva, usando potássio ( $\text{CTC}_{\text{K}}$ ) como cátion índice, refere-se apenas a troca catiônica que ocorre nas superfícies externas.

A diferença entre  $\text{CTC}_{\text{Ca}}$  e a  $\text{CTC}_{\text{K}}$  pode ser definida como capacidade de troca catiônica resultante das superfícies internas ou a quantidade de potássio fixado em  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  (QKF), enquanto a fixação de potássio (FK) refere-se à porcentagem de QKF em relação à  $\text{CTC}_{\text{Ca}}$ .

A fixação de potássio (FK) foi calculada por meio da equação 5 (JAYNES; BIGHAM, 1986).

$$\text{FK} = \frac{\text{QKF}}{\text{CTC}_{\text{Ca}}} \times 100 \quad \dots(5)$$

### 3.9 Análise estatística

As análises de regressão linear foram ajustadas no programa SISVAR (FERREIRA, 2000), sendo avaliados os coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e o p-valor.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Fracionamento físico

O CCA e CCB apresentaram pequena porcentagem de areia quando comparado aos outros dois caulins (CRA e CVA), devido a alguma separação previa a sua comercialização. As frações silte fino e silte grosso perfazem a maior parte destes materiais, indicando uma provável tendência dessas frações em mascarar os atributos químicos e físicos das outras frações quando o material é analisado sem ser fracionado, principalmente da fração argila fina, que apresenta atributos químicos e físicos diferenciados, discutidos posteriormente.

Entre os materiais estudados, os caulíníficos (CCA, CRA e CVA) apresentam os maiores teores de argila, devido ao acúmulo preferencial da caulinita, haloisita e micas secundárias na fração  $< 2\mu\text{m}$ , ao contrário do CCB e do HC, devido ao menor intemperismo sofrido por estes materiais (Tabela 2).

Tabela 2. Teores (%) de areia, silte e argila nos diferentes materiais utilizados

| <b>Materiais</b> | <b>Areia</b>     | <b>Silte Grosso</b> | <b>Silte Fino</b> | <b>Argila</b>    | <b>Total</b> |
|------------------|------------------|---------------------|-------------------|------------------|--------------|
| CCA              | $0,01 \pm 0,00$  | $8,31 \pm 0,58$     | $48,02 \pm 0,52$  | $43,66 \pm 0,07$ | 100,00       |
| CRA              | $21,99 \pm 1,69$ | $12,88 \pm 0,86$    | $30,45 \pm 1,42$  | $34,68 \pm 3,97$ | 100,00       |
| CCB              | $0,82 \pm 0,98$  | $33,29 \pm 0,63$    | $44,66 \pm 4,22$  | $21,23 \pm 2,61$ | 100,00       |
| CVA              | $22,35 \pm 2,00$ | $10,29 \pm 0,31$    | $26,45 \pm 1,56$  | $40,91 \pm 0,13$ | 100,00       |
| HC               | $86,98 \pm 2,00$ | $6,96 \pm 1,45$     | $3,60 \pm 0,48$   | $2,46 \pm 0,06$  | 100,00       |

CCA: caulim Comercial A, CCB: caulim Comercial B, CRA: caulim rosa arenoso, CVA: caulim verde arenoso e HC: Horizonte C.

### 4.2 Identificação da mineralogia

O CCA (material original) apresenta caulinita, mica e haloisita (Figura 4A). No entanto, nas frações mais finas (argila fina, argila média e argila grossa), foram encontrados dois reflexos, um a 0,568 nm e outro a 0,295 nm, que caracterizariam a presença de alunita ou crandalita (Figura 4B, 4C e 4D), visto que estes minerais são isoestruturais (TOLEDO, 1999). Nas frações mais grossas, foi identificado quartzo (Figura 4E e 4F).

No entanto, a presença da alunita não pode ser confirmada pela análise térmica devido à inexistência de um pico endotérmico entre 770 e 900 °C, que caracteriza a mudança de fase deste mineral (PIGA et al., 1995), assim como a crandalita que não apresentou os dois picos endotérmicos característicos da sua desidroxilação na região entre 320 e 440°C (GILKES; PALMER, 1983) (Figura 6).

Devido a semelhança estrutural entre a alunita e a crandalita, seriam necessárias análises químicas adicionais para identificar com precisão qual destes minerais realmente está presente na amostra (BOTINELLY, 1976).

A caulinita apresenta-se em forma de placas pseudo-hexagonais nas frações mais finas (Figura 5A, 5B, 5C), enquanto nas frações mais grossas, em formatos vermiformes (Figura 5D, 5E, 5F), cuja morfologia é característica de caulinitas associadas com micas detritais (OSBORNE et al., 1994).

As análises térmicas do CCA nas diferentes frações (Figura 6) apresentaram nitidamente picos endotérmicos característicos da caulinita, que variam de 521°C na fração argila fina a 530°C na fração areia. O silte grosso apresenta um segundo pico a 638°C, que poderia ser referente a outro mineral do grupo caulim, porém este se refere a uma mica com desidroxilação entre 600 e 700 °C como aquela descrita por Kodama e Brydon (1968). Isto justificaria a mica encontrada nos DRX. Já no silte fino, foi encontrado um pico endotérmico a 410 °C referente a um óxido de Al (TAN et al., 1986).

O CRA (material original) apresenta caulinita, quartzo e haloisita (Figura 7A) encontrada sob a forma de ripas nas frações mais finas (Figura 8A, 8B e 8C). No entanto, na fração argila média e argila grossa (Figura 7C, 7D), foram identificados rutilo e um mineral de argila 2:1 a 1,14 nm, que aparentemente estaria relacionado aquele a 1,38 nm na fração argila fina (Figura 7B). Nas frações mais grossas, ainda foi possível identificar rutilo no silte fino e no silte grosso e zircão no silte grosso (Figura 7E e 8F).

Nas frações silte grosso e areia, assim como no material original (Figura 7A, 7F e 7G), a haloisita pode ser identificada na região entre 0,7 a 1,0 nm caracterizada por um pico mais desenvolvido, a 1,0 nm, e uma banda que se desloca em direção a 0,7 nm, caracterizando a desidratação incompleta deste mineral (JOUSSEIN et al., 2006).

As análises térmicas do CRA nas diferentes frações (Figura 9) apresentaram picos endotérmicos característicos da caulinita e haloisita que variam de 500°C na fração areia a 511°C na argila fina. A haloisita comumente apresenta outro pico endotérmico entre 50 e 150

°C além daquele entre 500 e 600°C, que se refere à perda de água adsorvida; contudo, haloisitas desidratadas não apresentam esse pico (JOUSSEIN, 2005).

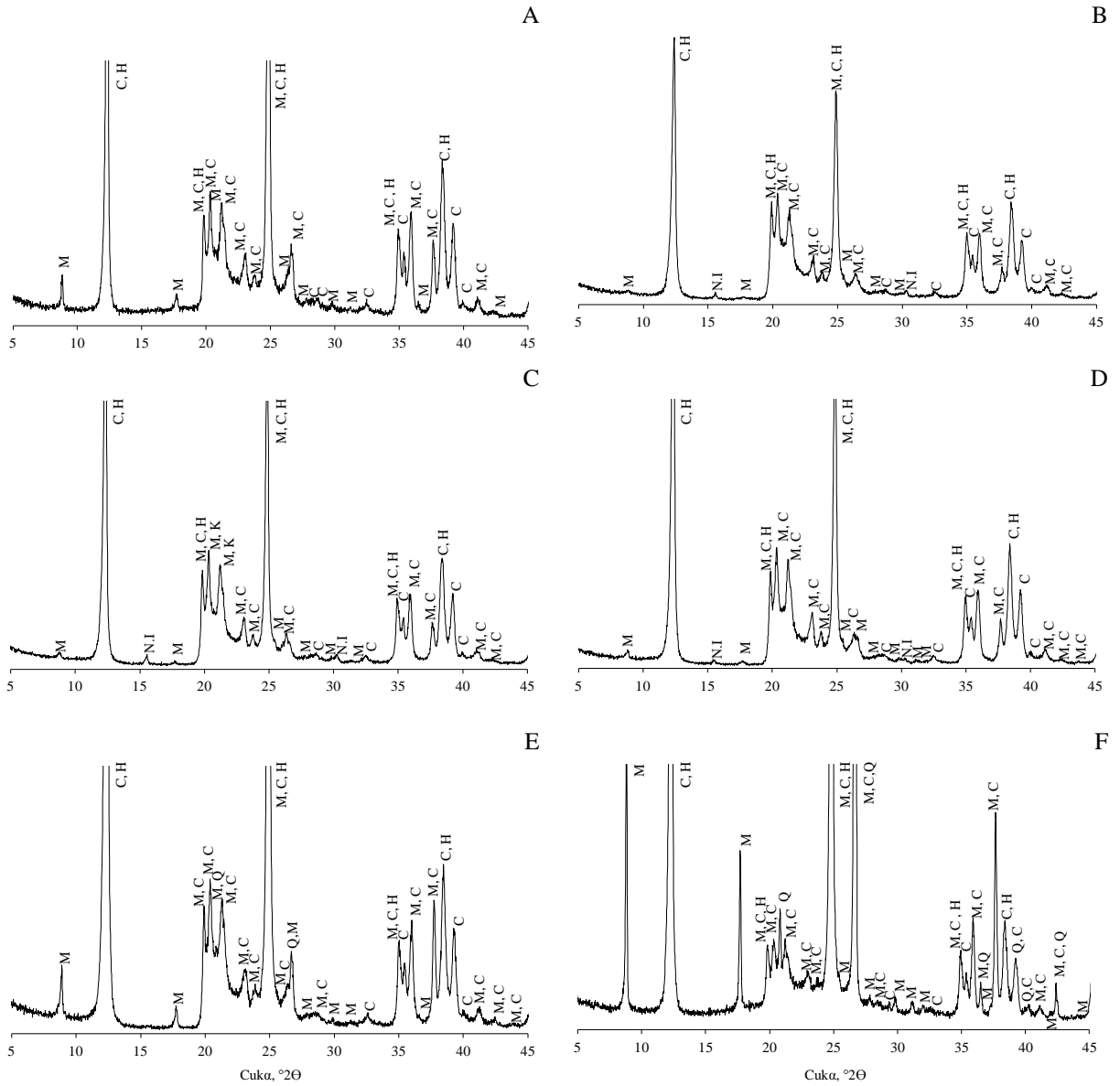


Figura 4. Difratoformas de raios-X do caulim comercial A no material original (A), na fração de argila fina (B), argila média (C) e argila grossa (D), no silte fino (E) e silte grosso (F). C: caulinita, M: mica, Q: quartzo, N.I: mineral não identificado.

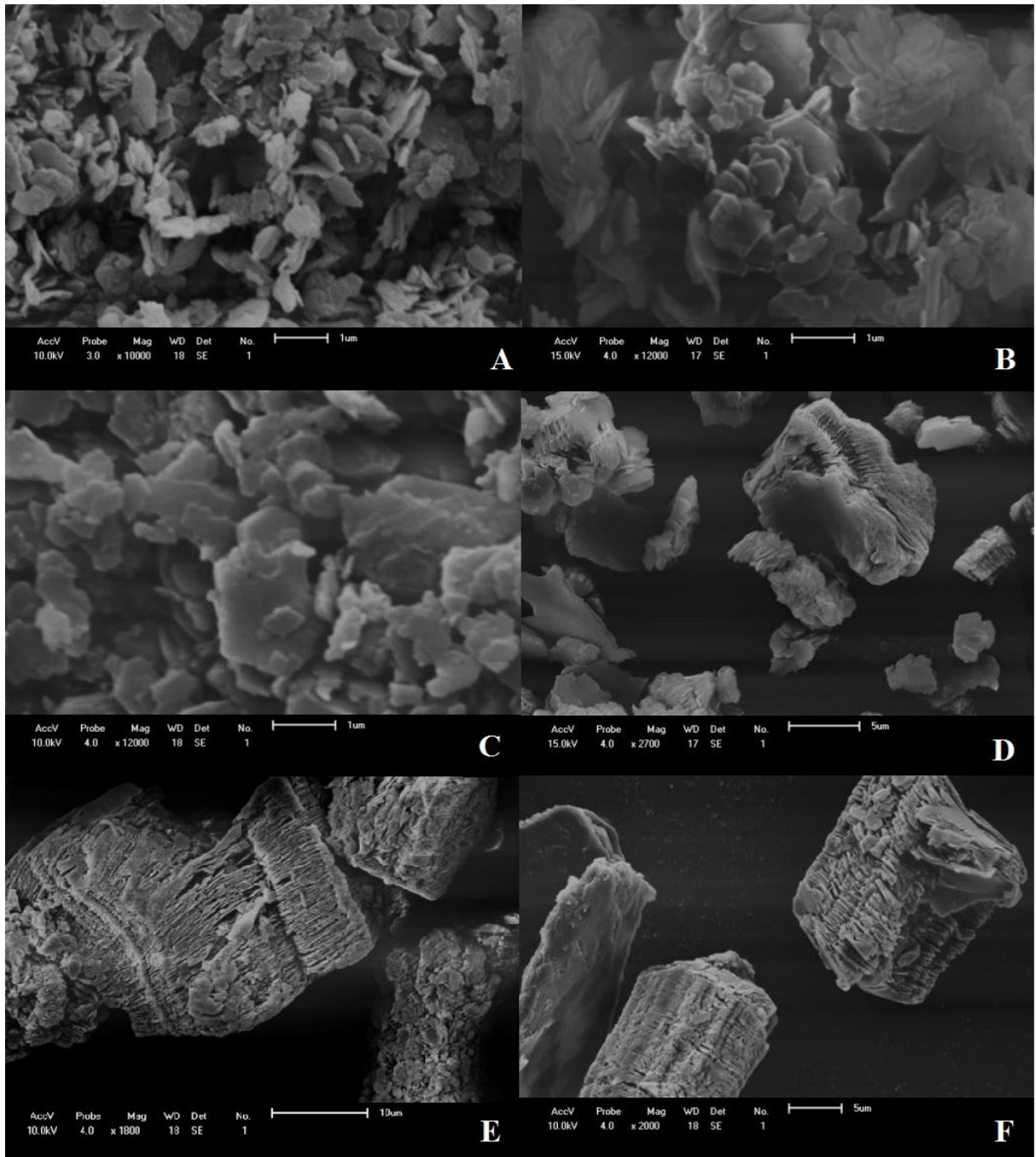


Figura 5. Microscopia eletrônica de varredura do caulim comercial A na fração argila fina (A), argila média (B), argila grossa (C), silte fino (D) e silte grosso (E e F).

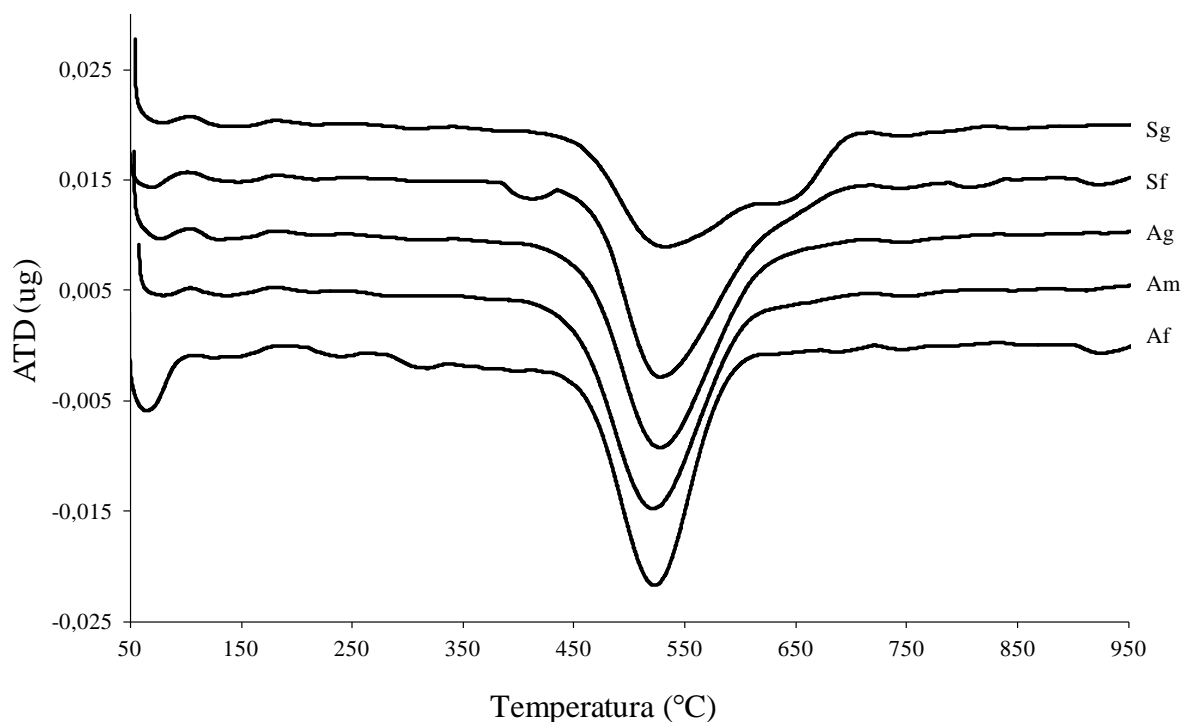


Figura 6. Análise térmica diferencial (ATD) do caulim comercial A na fração argila fina (Af), argila média (Am), argila grossa (Ag), silte fino (Sf) e silte grosso (Sg).

Além dos minerais identificados por DRX, foi possível identificar pela análise térmica diferencial (Figura 9) uma vermiculita na fração areia por meio de um pico endotérmico a 845°C, que se refere à desidroxilação deste mineral (TAN et al., 1986).

Outros dois picos endotérmicos foram encontrados na fração silte grosso, um a 690°C e o outro a 790°C, que podem ser referentes a uma montmorilonita com duas desidroxilações, onde a primeira desidroxilação ocorre depois dos 550 °C e outra tipicamente a 700 °C (FAJNOR; JESENCK, 1996), ou a duas esmectitas distintas.

O CVA (material original) é constituído de caulinita, haloisita, quartzo e micas (Figura 10A). Uma das micas encontradas neste material é a glauconita ou celadonita, cuja presença é mais evidente na fração argila fina (Figura 10B), onde é possível encontrar um reflexo a 0,453 nm ( $d_{020}$ ) que tem sua intensidade diminuída nas outras frações, onde este reflexo da lugar àquele a 0,446 nm, que pertence à outra mica, assim como a caulinita e haloisita. A presença de duas micas distintas neste material pode ser comprovada por meio das imagens de microscopia apresentada nas figuras 12A e 12B.

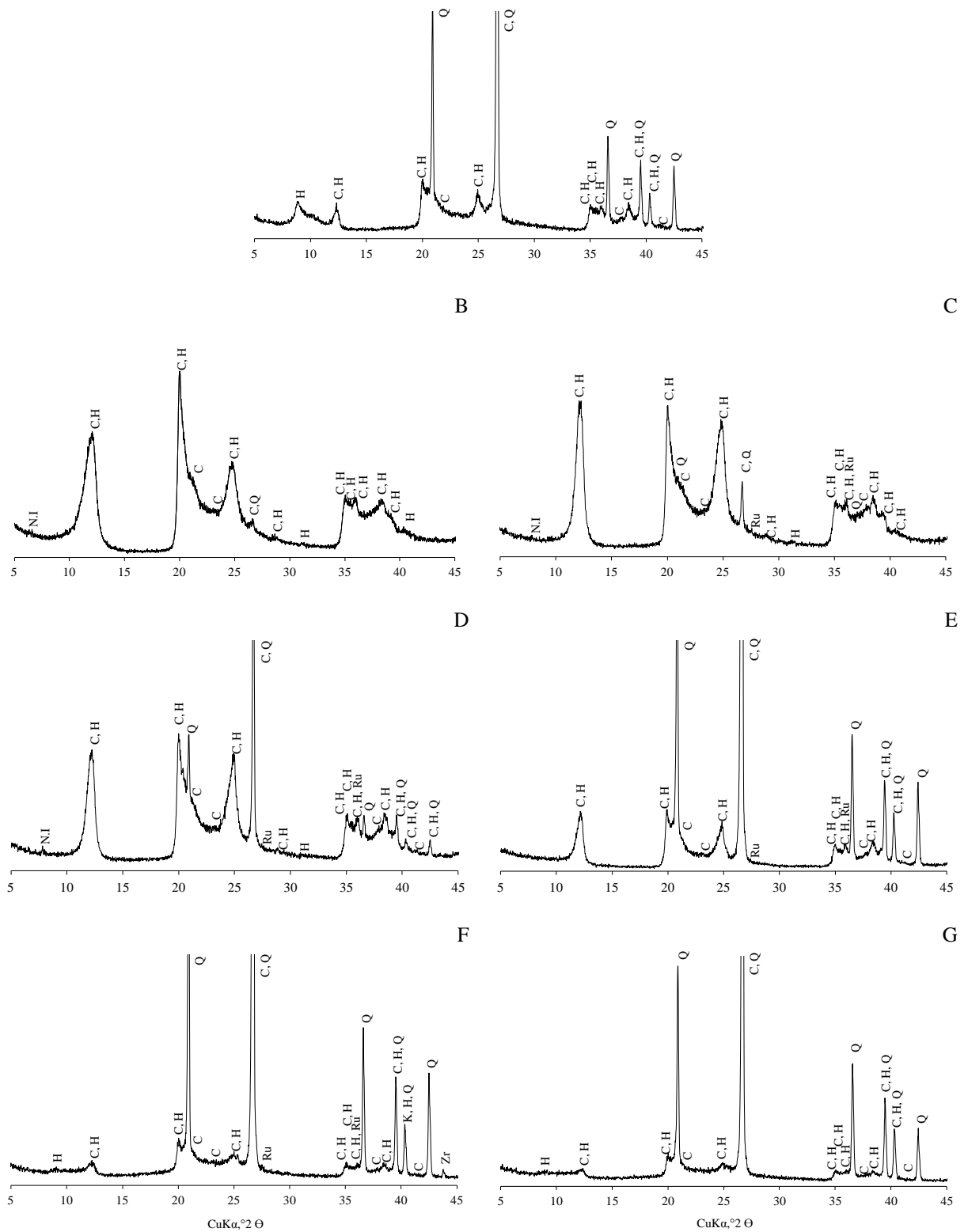


Figura 7. Difratoigramas de raios-X do caulim rosa arenoso no material original (A), na fração argila fina (B), argila média (C), argila grossa (D), silte fino (E), silte grosso (F) e areia (G). C: caulinita, H: haloisita, Q: quartzo, Ru: rutilo, Zr: zircão, N.I: mineral não identificado.



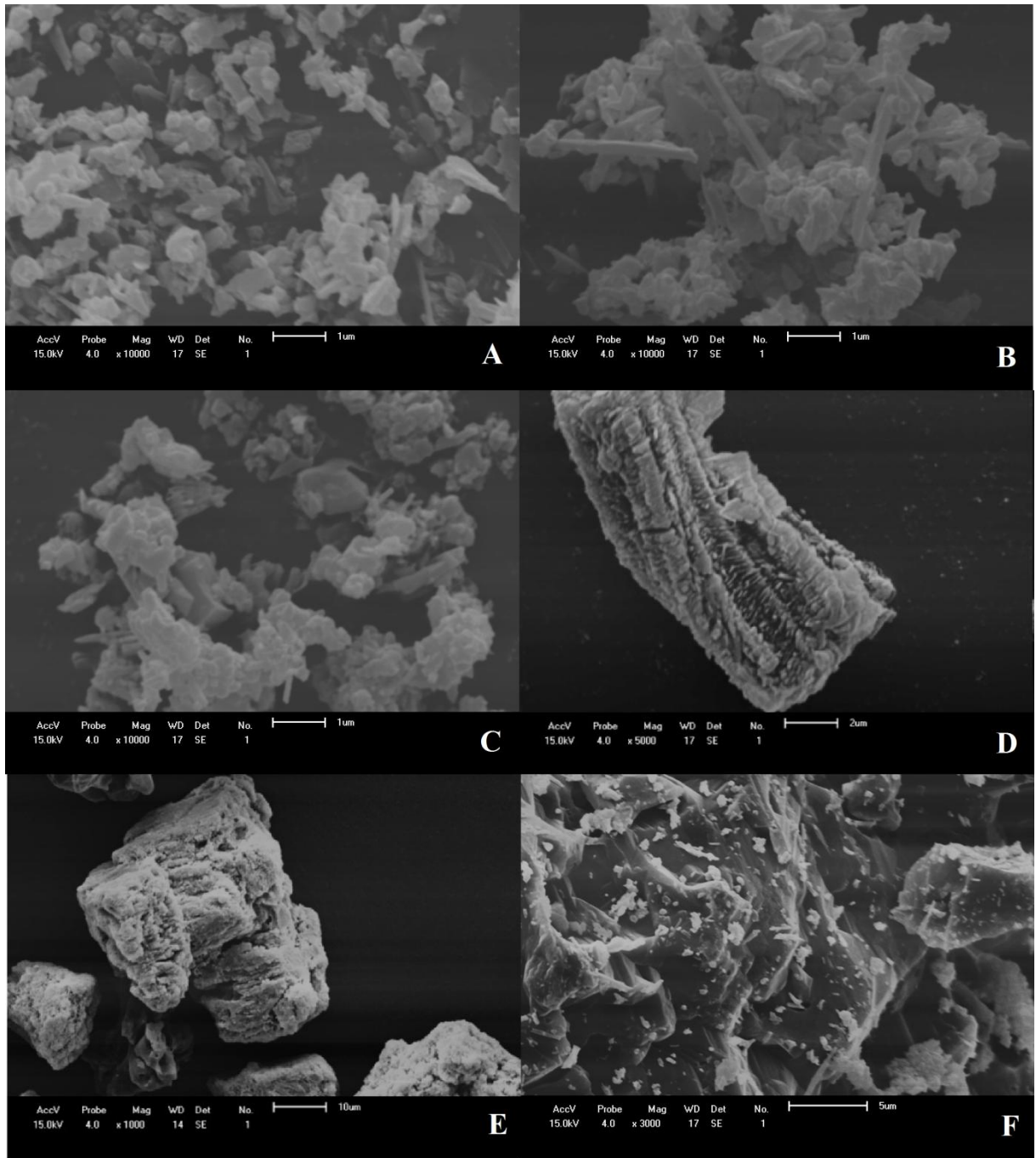


Figura 8. Microscopia eletrônica de varredura do caulim rosa arenoso na fração argila fina (A), argila média (B), argila grossa (C), silte fino (D), silte grosso (E) e areia (F).

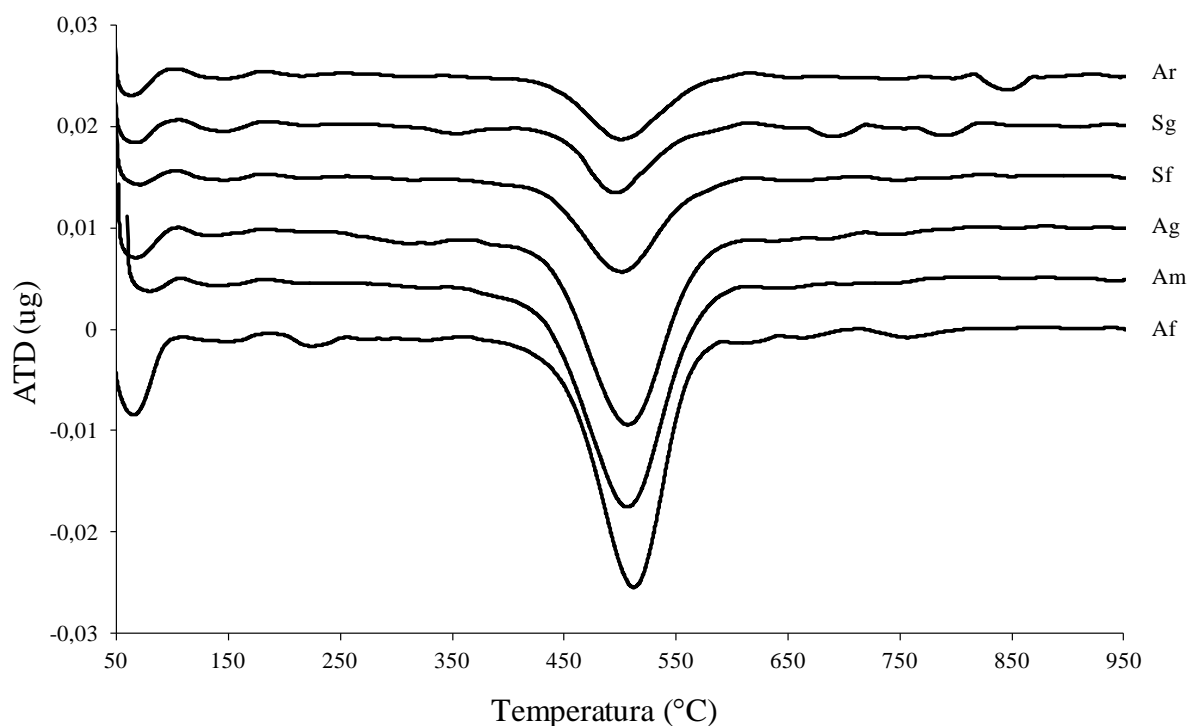


Figura 9. Análise térmica diferencial (ATD) do caulim rosa arenoso na fração argila fina (Af), argila média (Am), argila grossa (Ag), silte fino (Sf), silte grosso (Sg) e areia (Ar).

A distinção entre glauconita e celadonita não é possível por DRX e seriam necessárias análises adicionais, como a espectroscopia de infravermelho (BUCKLEY et al., 1978); porém como esse material é de origem sedimentar, é mais provável que o mineral em questão seja uma glauconita, visto que celadonita é um produto comum do intemperismo de basaltos em ambientes marinhos (BAKER et al., 2012; McRAE, 1972). Além destes minerais, foram encontradas bassanita e calcita na argila média e argila grossa (10C e 10D).

A haloisita encontrada nas frações mais finas apresenta-se em forma de ripas e tubos (Figura 12A, 12B, 12C); porém, na fração silte grosso, foi encontrado um mineral constituído de um emaranhado de tubos similares àqueles encontrados nas frações mais finas, provavelmente um aglomerado de haloisitas (Figura 12E).

As análises térmicas para este material nas diferentes frações (Figura 13) apresentaram picos endotérmicos, que variaram de 504°C na fração argila fina a 591°C na fração areia, referentes à haloisita, caulinita; assim como a glauconita que apresenta desidroxilação entre 510 a 600°C (SCHOMBURG; ZWAHR, 1997).



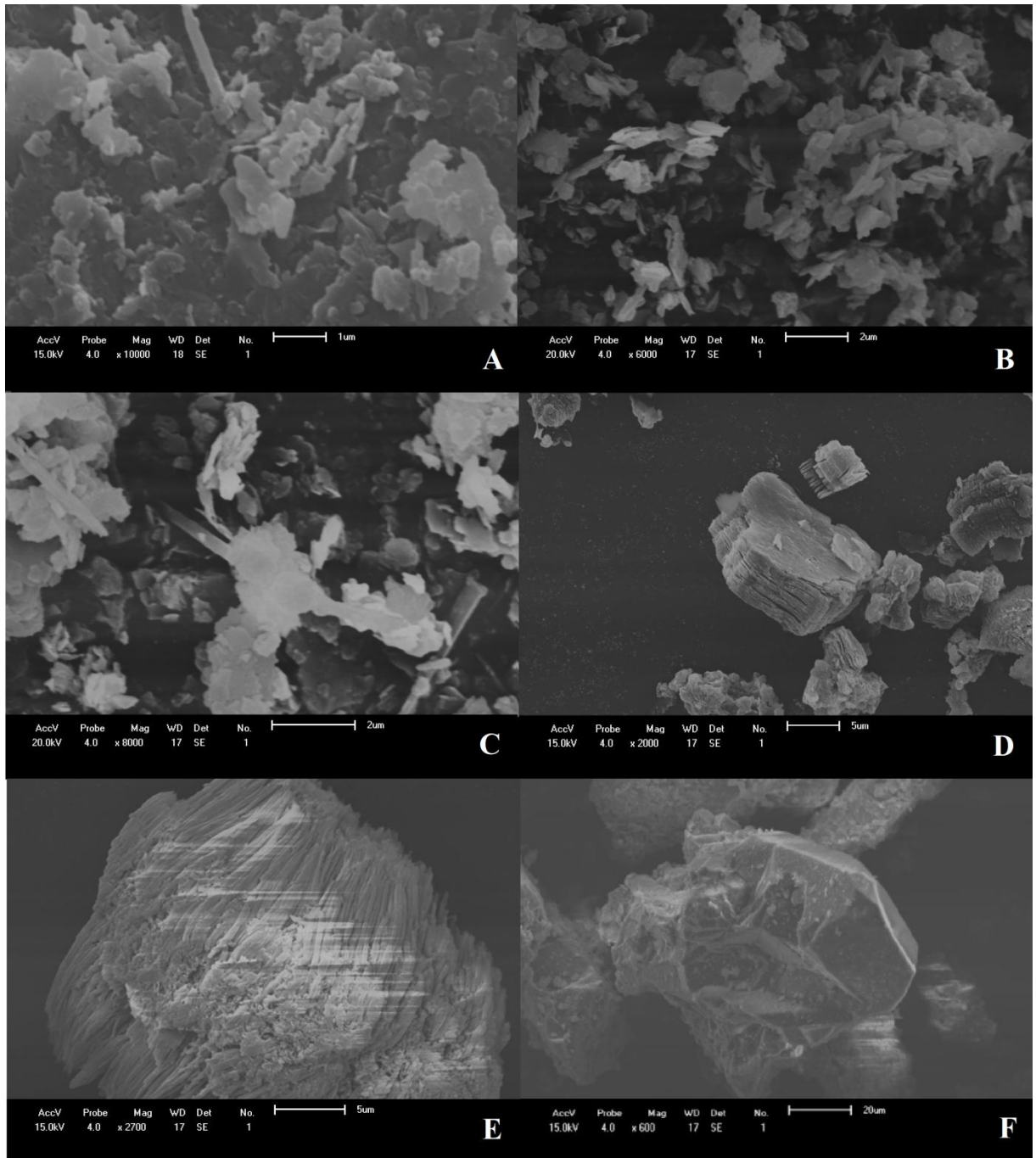


Figura 11. Microscopia eletrônica de varredura do caulim verde arenoso na fração argila fina (A), argila média (B), argila grossa (C), silte fino (D), silte grosso (E) e areia (F).

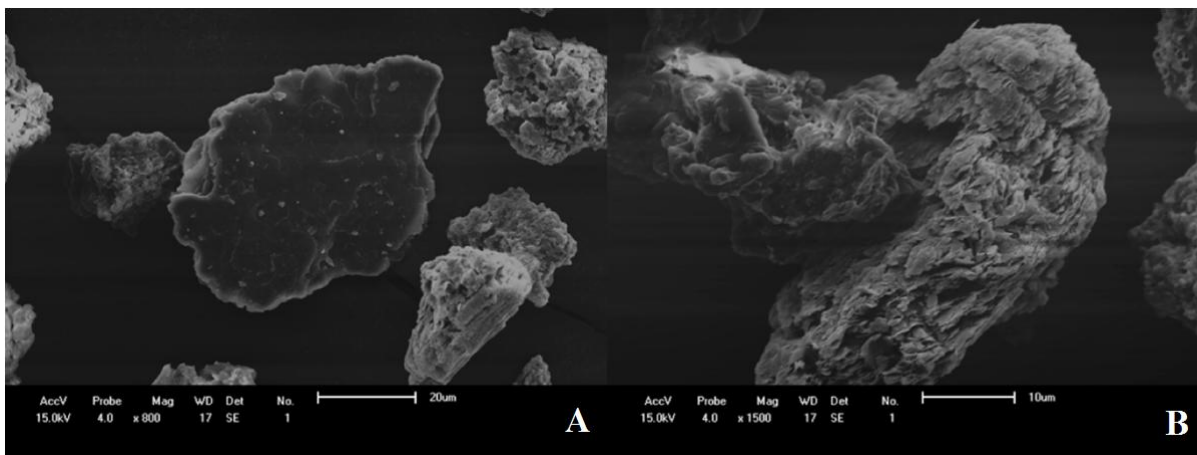


Figura 12. Microscopia eletrônica de varredura do caulim verde arenoso na fração silte grosso de duas micas distintas, uma primária em uma estrutura compacta (A) e outra secundária (glauconita) em forma de flocos de finos e densos (B).

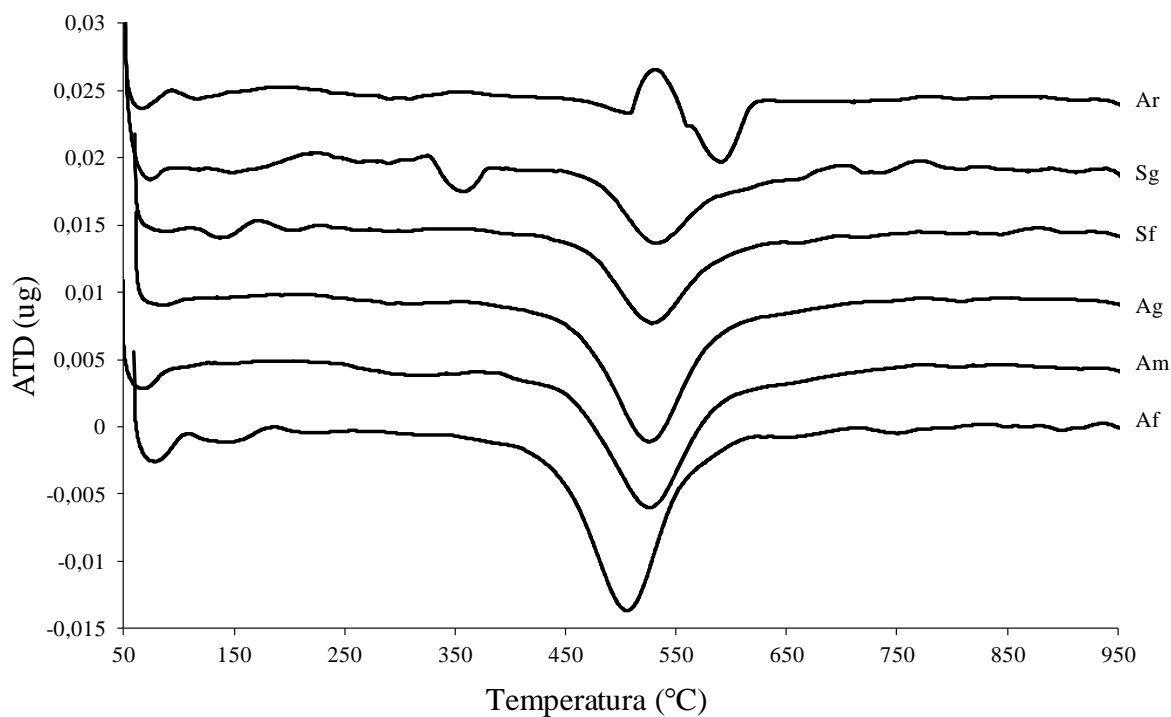


Figura 13. Análise térmica diferencial (ATD) do caulim verde arenoso na fração argila fina (Af), argila média (Am), argila grossa (Ag), silte fino (Sf), silte grosso (Sg) e areia (Ar).

Nas frações silte grosso e areia, foram identificados outros dois picos, um endotérmico a 350°C e outro exotérmico a 530°C, respectivamente. O primeiro não foi identificado, enquanto o segundo pode se referir a recristalização ou oxidação de alguma fase cristalina (SMYKATZ-KLOSS et al., 2003); porém, como a atmosfera utilizada durante as análises térmicas era de nitrogênio, a oxidação não é provável.

O CCB (material original) apresenta quartzo, mica, pirofilita e diáspora (Figura 14A) ao contrário do esperado, já que este material é comercializado como caulim. A presença da caulinita neste material é restrita à pequenas quantidades nas frações de argila média e grossa (Figura 14C e 14D).

Além dos minerais citados, foi identificada magnetita na argila fina, média e grossa (Figura 14B, 14C e 14D) e identificado um silicato (S) na argila média e argila grossa, que pode ser uma esmectita ou vermiculita (Figura 14C e 14D) e rutilo no silte fino e grosso (Figura 14E e 14F).

As análises térmicas apresentadas na Figura 16 apresentam um comportamento similar àquele descrito por Mackenzie et al. (1985), principalmente nas frações mais finas. Além disso, é possível concluir que os picos encontrados se referem a uma mica, que apresenta desidroxilação entre 530 e 560°C e a uma pirofilita que apresenta desidroxilação entre 610 e 705°C, vistos que os dados obtidos para a estimativa desta fases por DRX para estes minerais são condizentes com a análise térmica.

Na fração areia do CCB, o único mineral identificado por DRX foi uma mica. A análise térmica diferencial (Figura 16) apresentou um pico endotérmico a 460°C e outro a 726°C, onde o primeiro seria referente à desidroxilação e o segundo a decomposição da estrutura. Estes dados estão de acordo com Schomburg e Zwahr (1997) que afirmam que as micas dioctaedrais sofrem a decomposição cerca de 200 a 300°C depois da desidroxilação, que pode variar entre 450°C para ilitas a 1000°C para biotitas; no entanto, a temperatura desidroxilação apresenta-se inferior àquela encontrada para as outras frações.

Durante a desidroxilação, cada molécula de muscovita ( $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) perde uma molécula de água, que resulta numa perda de massa teórica de 4,5%. Para a maioria das amostras, a perda de massa é no máximo 6%, mesmo na argila fina, onde a perda de massa foi calculada considerando o pico endotérmico da mica e da pirofilita; porém, para a fração areia, a perda de massa foi de 31%.

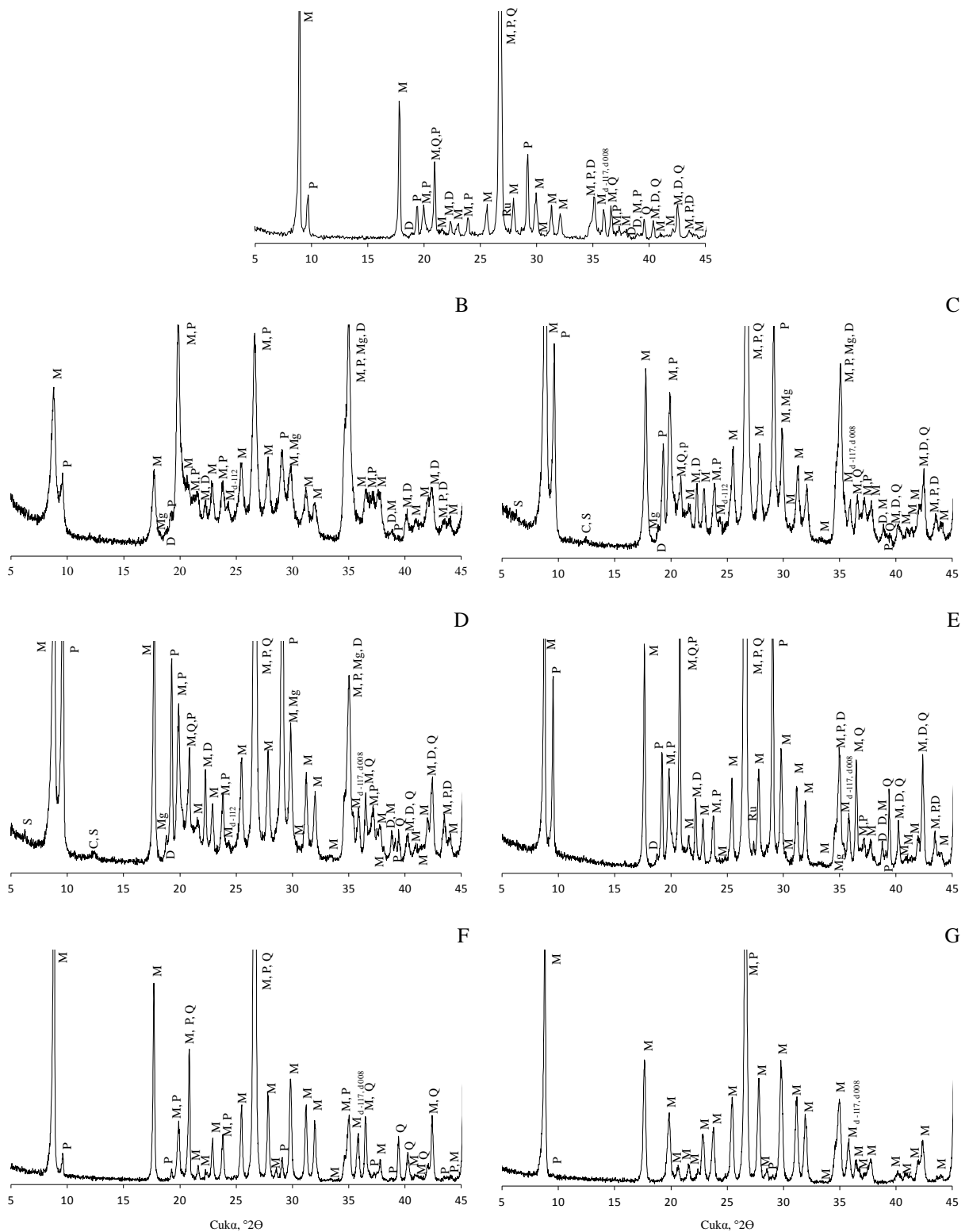


Figura 14. Difratoigramas de raios-X do caulim comercial B no material original (A), na fração de argila fina (B), argila média (C) e argila grossa (D), silte fino (E) e grosso (F) e areia (G). C: caulinita, H: haloisita, M: mica, Q: quartzo, Ru: rutilo, P: pirofilita, D: diáspora, Mg: magnetita, S: silicato.

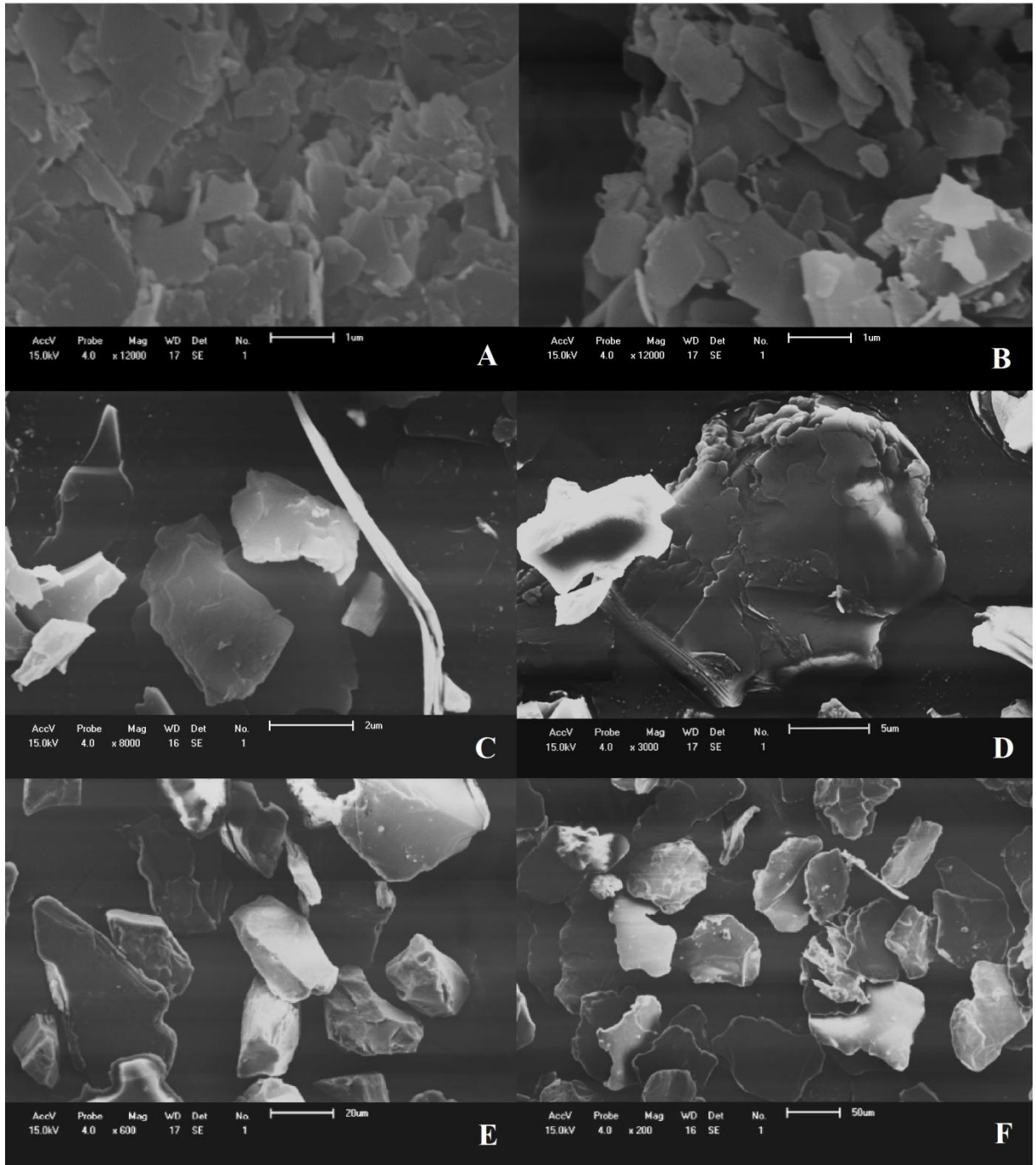


Figura 15. Microscopia eletrônica de varredura do caulim comercial B na fração argila fina (A), argila média (B), argila grossa (C), silte fino (D), silte grosso (E) e areia (F).



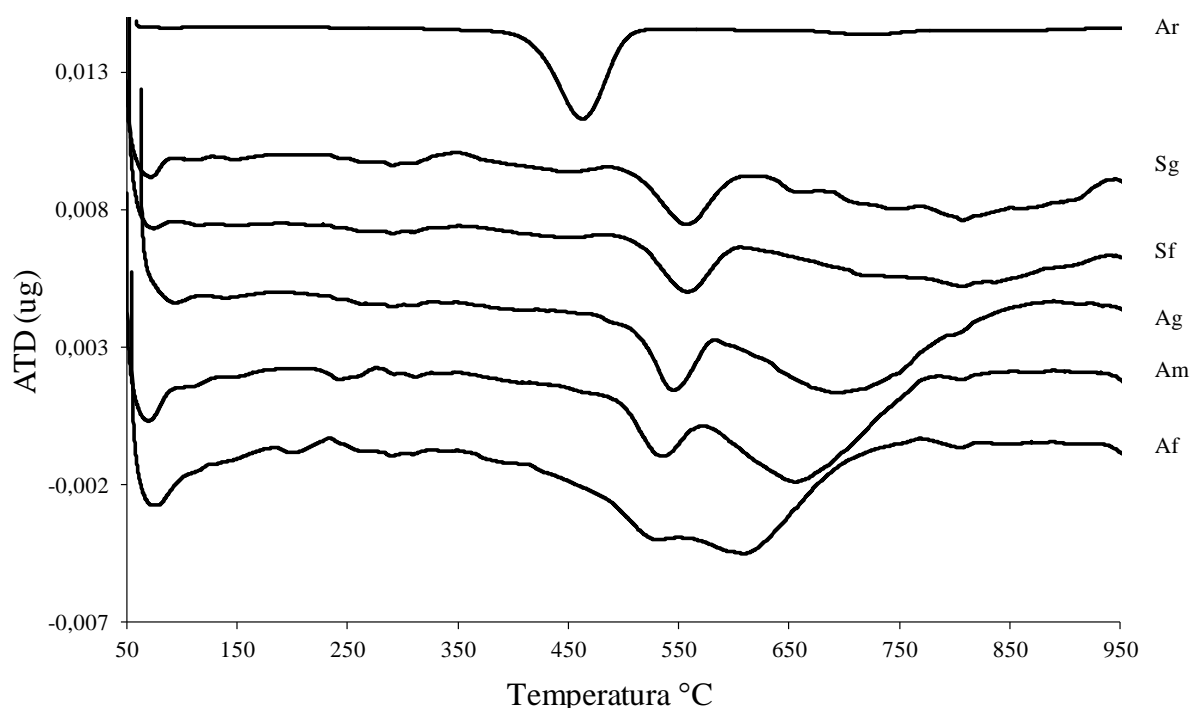


Figura 16. Análise térmica diferencial (ATD) do caulim comercial B na fração argila fina (Af), argila média (Am), argila grossa (Ag), silte fino (Sf), silte grosso (Sg) e areia (Ar).

Porém, este valor pode ser atribuído à presença de íons de  $\text{H}_3\text{O}^+$  e/ou  $\text{H}_2\text{O}$  nas entrecamadas de muscovitas que exibem deficiência de cátions nas entrecamadas que não pode ser contado pela fórmula estrutural geralmente aceita (ROSENBERG, 2002).

Trabalhos mais antigos, como Brown e Norrish (1952), Foster (1964), Hower e Mowatt (1966), sugerem que a ocupação total dos sítios das entrecamadas é alcançada pela incorporação de  $\text{H}_3\text{O}^+$  e/ou  $\text{H}_2\text{O}$  que ocorrem sob condições ácidas (JIANG et al., 1994), as mesmas encontradas em soluções em equilíbrio com pirofilita (IANOVICI, 1981).

Baldinelli et al. (1989), estudando muscovitas de zonas metamórficas, constataram uma clara deficiência em cátions interlamelar, particularmente em muscovitas coexistindo com pirofilita. Água estrutural é raramente detectada em micas deficientes em K. No entanto, bandas de absorção em infravermelho  $3420$  e  $3260\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem às moléculas de água estrutural, foram observadas recentemente em muscovitas deficientes de potássio em amostras secas por aquecimento a  $120^\circ\text{ C}$  para remover a água absorvida (BESSON; DRITS, 1997a, 1997b).

O HC (material original) apresenta feldspatos, piroxênios, esmectitas, hematita, magnetita e maghemita (Figura 17A). A magnetita e a maghemita apresentam padrões de DRX similares (KIM et al., 2012); contudo, a magnetita é mais comum nas frações mais grossas, enquanto a maghemita ocorre, preferencialmente, nas frações mais finas, em solos derivados de basaltos (COSTA, 1996; COSTA et al., 1999).

As frações mais finas apresentam feldspatos e piroxênios nos DRXs, confirmados pela MEV (18B e 18C); contudo, sua ocorrência diminui conforme decresce o tamanho das partículas. Assim os reflexos mais destacados na fração argila fina são referentes à esmectita e à caulinita (Figura 17B).

A esmectita encontrada (Figuras 18D e 19) deve ter sido formada a partir do intemperismo de olivinas (faialita), minerais pouco resistentes ao intemperismo, comumente encontradas em basaltos, identificada neste material pelo reflexo a 0,279 nm (d130), na fração argila grossa (Figura 17D), assim como a partir de piroxênios (CRAIG; LOUGHNAN 1964) ou feldspatos (SPOSITO, 2008).

Em alguns casos, a difração de raios-X, por si só, não é suficiente para distinguir vermiculitas de esmectitas. Porém neste caso é improvável a presença de vermiculitas, devido à ausência de minerais a partir dos quais ela possa ter sido formada, ou seja, micas e cloritas (MALLA, 2002). Além disso, não foram encontrados indícios destes minerais na análise térmica.

As análises térmicas para este material nas diferentes frações (Figura 20) apresentam uma região endotérmica que se entende desde o início do aquecimento até 220°C, posteriormente de 220 a 330°C e a partir de 350 até 650°C, que está de acordo com as nontronitas estudadas por Frost et al. (2000b).

Todas as nontronitas estudadas por Frost et al. (2000b) perdem massa entre 60 e 100°C e entre 400 e 500°C, devido à desidroxilação e algumas entre 120 e 160°C devido a desidratação, e entre 200 e 300° C, devido a sobreposição da desidratação e da desidroxilação.

Outra evidência é a baixa temperatura de desidroxilação ( $\approx 450^\circ\text{C}$ ), normalmente associada à esmectitas enriquecidas com Fe (MEYERS; SPEYER, 1993; FROST et al, 2000b; SMYKATZ-KLOSS et al., 2003).



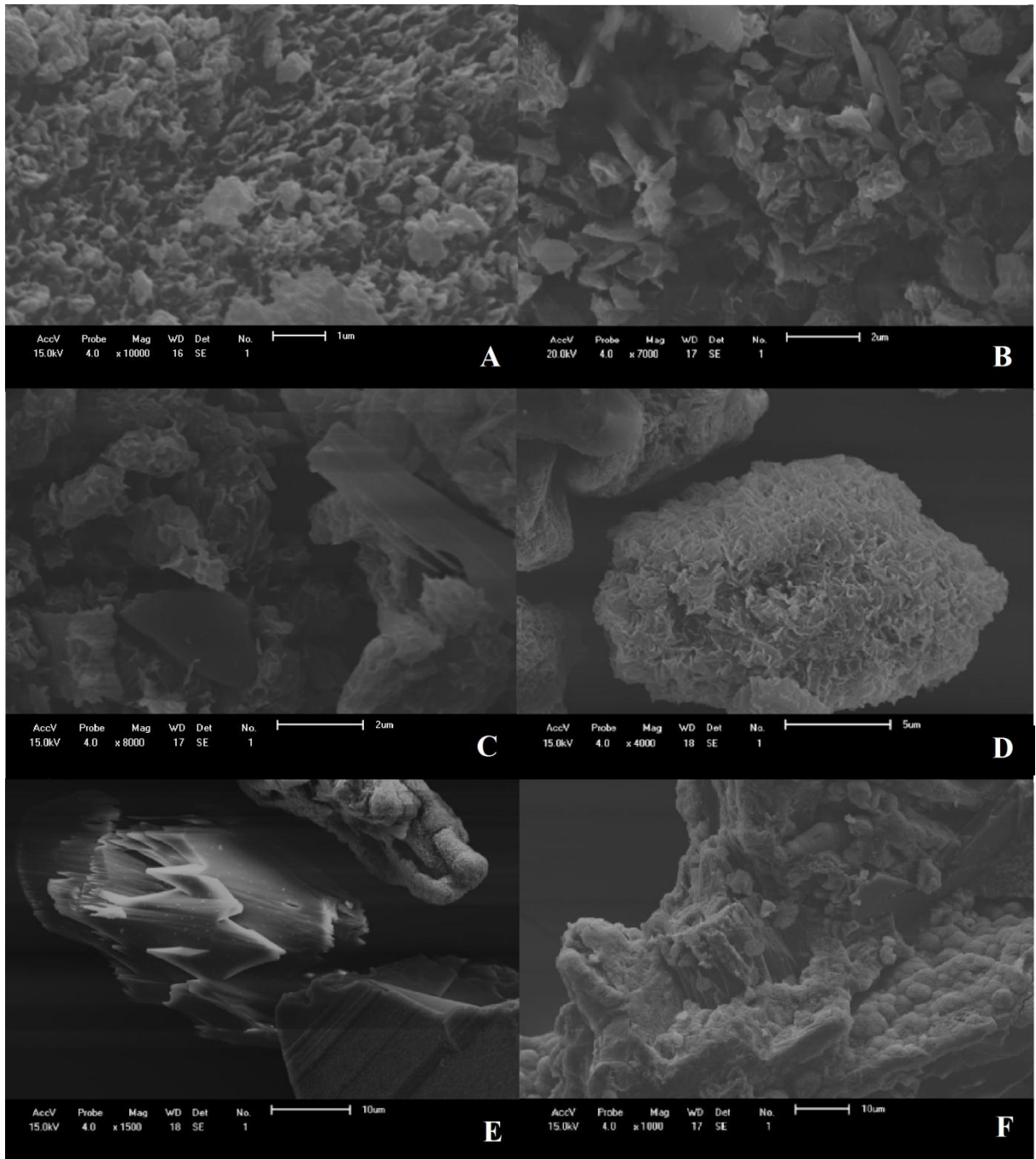


Figura 18. Microscopia eletrônica de varredura do Horizonte C na fração argila fina (A), argila média (B), argila grossa (C), silte fino (D), silte grosso (E) e areia (F).

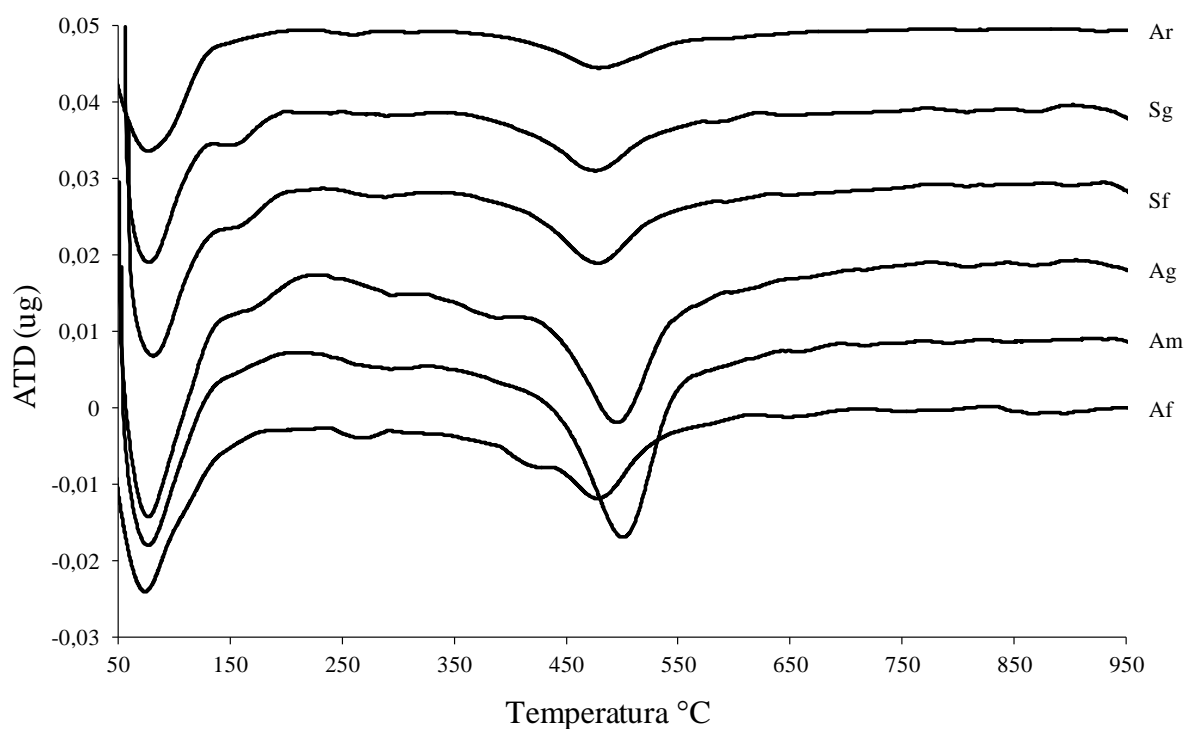


Figura 19. Análise térmica diferencial (ATD) do Horizonte C na fração argila fina (Af), argila média (Am), argila grossa (Ag), silte fino (Sf), silte grosso (Sg) e areia (Ar).

### 4.3 Intercalação por formamida

O CCA e o CVA apresentaram menores quantidades de haloisita na fração argila, quando comparada a fração < 53 µm (Tabela 3 e Figura 20). O processo de liofilização utilizado durante a preparação da fração argila (CHURCHMAN, 1990) e a maior quantidade de partículas grosseiras na fração < 53 µm (Tabela 2) com maior grau de cristalinidade (CHURCHMAN; THENG, 1984) contribuíram com os valores atribuídos a fração < 53 µm.

Segundo Dixon (1989), as haloisitas ocorrem, invariavelmente, em frações < 2µm (WHITE; DIXON, 2002); no entanto, de acordo com a tabela 3 e os DRXs das frações silte grosso e areia do CRA, pode-se afirmar que as haloisitas podem ocorrer tanto nas frações mais finas quanto nas mais grossas (Figuras 7E e 7F).

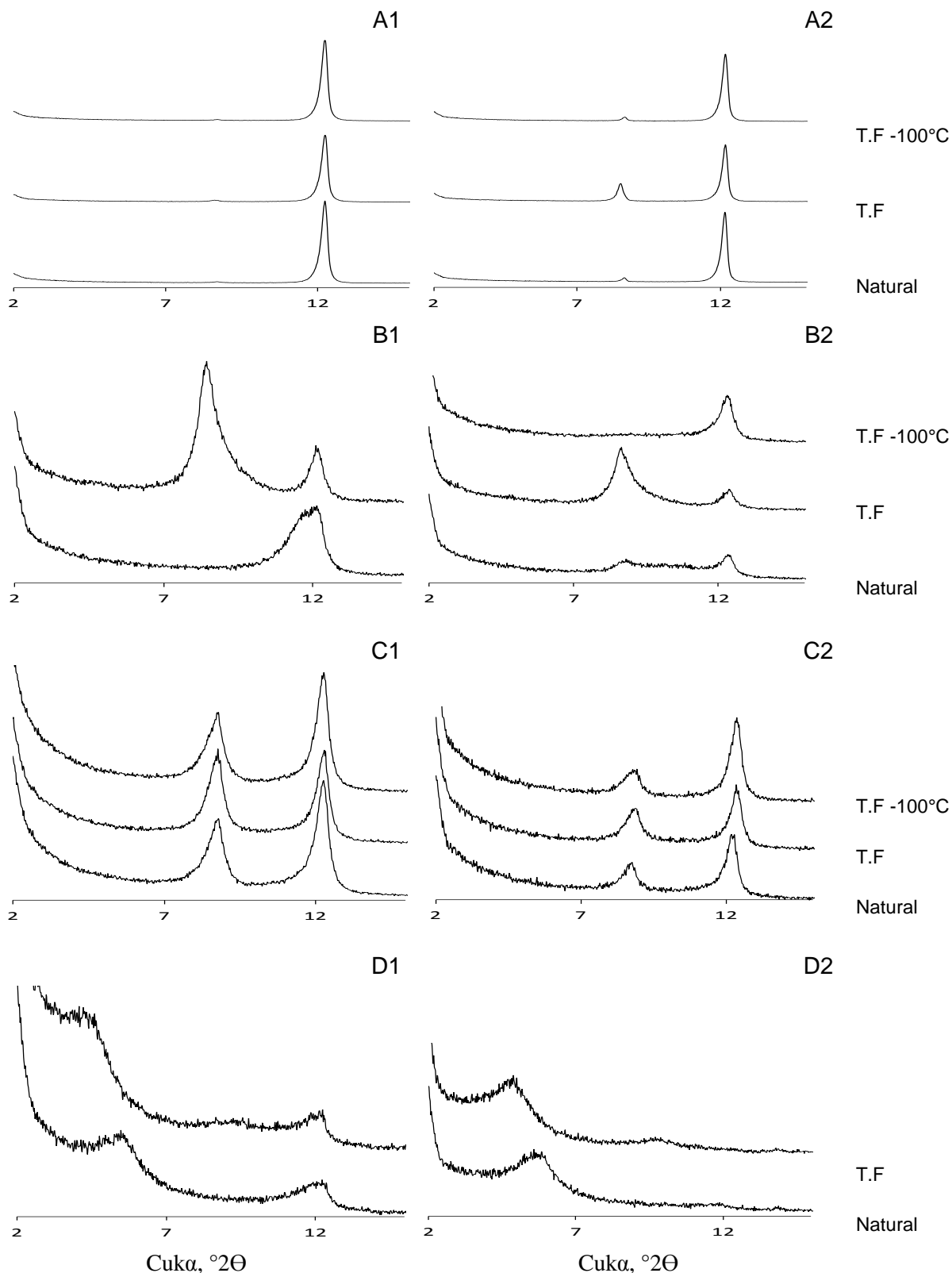


Figura 20. Difratomogramas de raios-X de amostras da fração argila (1) e da fração  $< 53 \mu\text{m}$ , sem secagem prévia (2); natural, tratadas com formamida (T.F) e tratadas com formamida e aquecidas a  $110^\circ\text{C}$  (T.F.- $110^\circ\text{C}$ ) para o caulim comercial A (A), caulim rosa arenoso (B), caulim verde arenoso (C), Horizonte C (D).

Tabela 3. Estimativa da quantidade de haloisita em relação à caulinita para o caulim comercial A (CCA), caulim rosa arenoso (CVA) e caulim verde arenoso (CVA).

| <b>Amostra</b>         | <b>Haloisita / caulinita (%)</b> |
|------------------------|----------------------------------|
| CCA < 2 $\mu\text{m}$  | 1,11                             |
| CCA < 53 $\mu\text{m}$ | 17,74                            |
| CRA < 2 $\mu\text{m}$  | 82,58                            |
| CRA < 53 $\mu\text{m}$ | 85,72                            |
| CVA < 2 $\mu\text{m}$  | 5,26                             |
| CVA < 53 $\mu\text{m}$ | 11,68                            |

Geralmente, esmectitas costumam apresentar espaçamentos basais entre 1,4 e 1,5 nm, para o plano  $d_{001}$ ; porém, a esmectita encontrada na fração < 2  $\mu\text{m}$  do HC apresenta um espaçamento basal maior, 1,6 nm (Figura 20). Isto deixa claro, mesmo antes da solvatação com formamida, a presença deste mineral, visto que cloritas e vermiculitas mesmo depois da saturação com  $\text{Mg}^{2+}$  e solvatação com etilenoglicol, se expandem no máximo para 1,5 nm (WHITTING; ALLARDICE, 1986).

Quando a fração argila do HC foi solvatada com formamida, o reflexo a 1,6 nm deslocou-se para 2,05 nm (Figura 20), indicando uma capacidade de expansão muito maior da esmectita na presença de formamida daquela provocada pela saturação com magnésio e solvatação por etilenoglicol, que pode chegar no máximo 1,8 nm (WHITTING; ALLARDICE, 1986). O reflexo a 0,735 nm na fração argila do HC foi expandido para 0,957 depois da solvatação com formamida (Figura 20), caracterizando a expansão plano  $d_{002}$  da esmectita, já que a haloisita costuma expandir-se para valores maiores que 1,0 nm.

#### **4.4 Estimativa e quantificação da caulinita e haloisita por difração de raios-X (DRX) e análise térmica gravimétrica (ATG)**

Os teores de caulinita e haloisita quantificados por ATG e estimados por DRX (Tabela 4) apresentaram correlação linear positiva, com um coeficiente de determinação de 0,9171 (Figura 21). No entanto, ao analisarmos cada material isoladamente, o coeficiente de determinação passa a ser 0,9584 e 0,5107, respectivamente, para o CRA e CCA (Figura 22).

O menor valor atribuído ao coeficiente de determinação para a relação entre os teores de caulinita e haloisita quantificados por ATG e estimados por DRX para a o CCA se deve à fração silte fino, que aparentemente, teve o valor atribuído ao teor de caulinita e haloisita subestimado pela análise térmica.

Durante a deconvolução dos picos da caulinita e da mica, a área atribuída à mica pode ser sido superestimada devido à pequena quantidade deste mineral nesta fração quando comparada ao silte grosso. Neste é possível distinguir visualmente os dois picos e os valores quantificados por ATG e estimados por DRX, que são mais próximos (Figura 7, Tabela 4).

Os valores da distribuição percentual estimados por DRX para o CCA são maiores do que aqueles obtidos por ATG (Tabela 4), devido à orientação preferencial da caulinita no plano  $d_{001}$  durante a preparação das amostras para análise de DRX.

O CRA, por sua vez, apresenta valores menores para a estimativa de DRX (Tabela 4) na maioria das frações ou valores próximos para as ambas às determinações, devido às características intrínsecas aos padrões de difração da haloisita, que apresenta reflexos para o plano  $d_{001}$  menos intensos, que aqueles referentes ao plano  $d_{100}$  (0,445 nm) (BRINDLEY, 1961) levando à subestimativa dos valores.

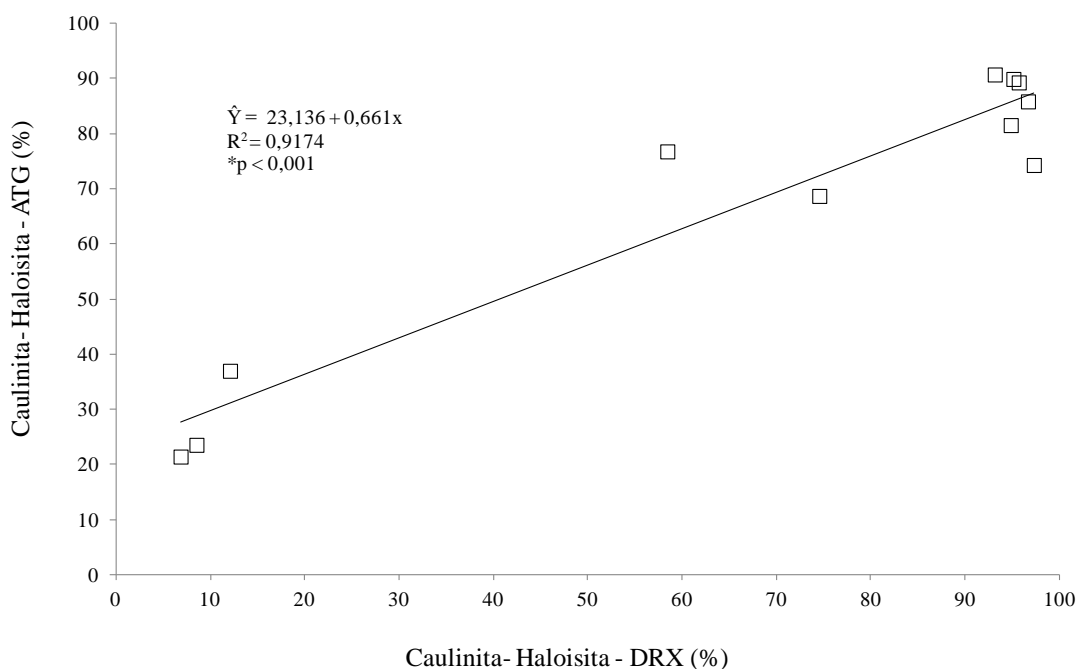


Figura 21. Relação entre a estimativa por DRX e quantificação por ATG da caulinita e haloisita, no CCA e CRA.



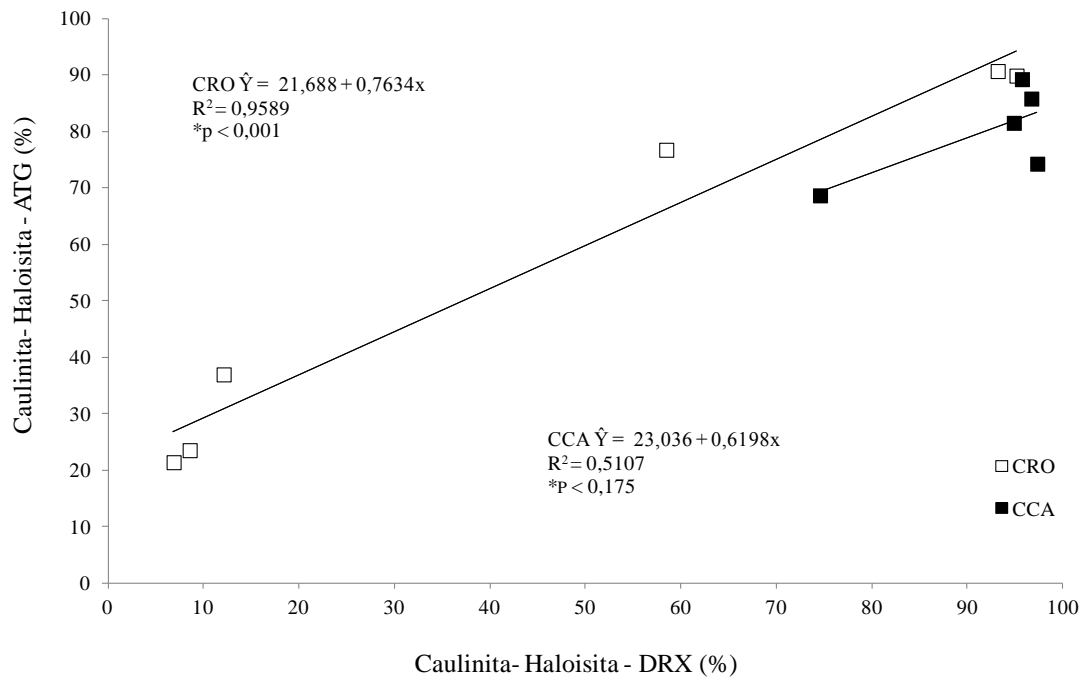


Figura 22. Relação entre a estimativa de caulinita e haloisita por DRX e quantificação por ATG, nas amostras no CCA e CRA, separadamente.

Embora não tenham sido realizadas estimativas da quantidade dos minerais presentes no HC com base nos DRX, devido à coincidência dos picos da caulinita e esmectita, assim como a dificuldade em separar reflexos pertencentes aos feldspatos e piroxênios, pode se afirmar, com base na figura 17 e 21 ( $HC < 2 \mu\text{m}$  e  $HC < 53 \mu\text{m}$ ) que a caulinita se concentra, preferencialmente, nas fração  $< 2 \mu\text{m}$  e, com base na perda de massa entre  $60$  e  $110^\circ\text{C}$ , que as esmectitas se concentram na fração argila fina (Tabela 4). Isto está de acordo com Reid-Soukup (2002) que afirma que as esmectitas se acumulam, preferencialmente, na fração  $< 0,2 \mu\text{m}$ .

O CCB apresenta duas micas com características cristalográficas distintas, uma concentrada na fração areia e outra na fração argila fina (Tabela 4). Essa hipótese pode ser verificada pela presença de um reflexo a  $0,365 \text{ nm}$  ( $d_{112}$ ) nas frações mais finas que se encontra ausente nas frações mais grossas e a ausência de um reflexo a  $0,249 \text{ nm}$  ( $d_{117}$  e  $d_{008}$ ) na fração argila fina, que se encontra presente nas demais frações (Figura 14B).

Essas variações nos padrões de DRXs caracterizam mudanças cristalográficas que podem estar ocorrendo no processo de intemperismo de uma mica primária ou a neoformação de uma mica secundária que se concentra na argila fina.

Tabela 4. Estimativa das fases minerais por difração de raios-X, quantificação da caulinita e haloisita por análise térmica gravimétrica nas diferentes frações granulométricas do CCA, CRA, CVA e CCB e estimativa da quantidade de esmectitas no HC com base na perda de massa entre 110 e 160°C.

| Materiais | Minerais | Areia | Silte  |       | Argila |       |       |
|-----------|----------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|
|           |          |       | Grosso | Fino  | Grossa | Média | Fina  |
| CCA       | C/H      | n.d.  | 74,54  | 97,29 | 95,69  | 96,67 | 94,84 |
|           | C/H**    | n.d.  | 68,7   | 74,31 | 89,29  | 85,85 | 81,55 |
|           | M        | n.d.  | 9,18   | 2,42  | 3,11   | 1,56  | 2,31  |
|           | N.I      | n.d.  | -      | -     | 1,20   | 1,77  | 2,85  |
|           | Q        | n.d.  | 16,28  | 0,29  | -      | -     | -     |
| CRA       | C/H      | 8,51  | 6,83   | 12,07 | 58,44  | 93,15 | 95,12 |
|           | C/H**    | 23,55 | 21,42  | 36,98 | 76,78  | 90,73 | 89,92 |
|           | Q        | 91,49 | 93,17  | 87,93 | 41,56  | 6,85  | 4,88  |
|           | Zr       | -     | ***    | -     | -      | -     | -     |
|           | Ru       | -     | ***    | ***   | ***    | ***   | -     |
| CVA       | C/H      | 1,16  | 4,00   | 8,76  | 29,11  | 26,78 | 56,31 |
|           | M/G      | 1,50  | 2,00   | 1,92  | 12,64  | 17,45 | 43,69 |
|           | Ba/Ca    | -     | -      | -     | ***    | ***   | -     |
|           | Q        | 97,34 | 94,00  | 89,32 | 58,25  | 55,77 | ***   |
| CCB       | C/H      | -     | -      | -     | 0,99   | 0,65  | -     |
|           | P        | -     | 5,35   | 17,09 | 36,83  | 28,83 | 24,19 |
|           | M        | 100   | 47,82  | 24,78 | 54,31  | 66,77 | 75,81 |
|           | D        | -     | -      | 5,24  | 3,36   | 3,75  | **    |
|           | Q        | -     | 46,83  | 52,35 | 4,51   | -     | -     |
|           | Ru       | -     | -      | 0,54  | -      | -     | -     |
|           | Mg       | -     | -      | -     | ***    | ***   | ***   |
| S         | -        | -     | -      | ***   | ***    | -     |       |
| HC        | Es****   | 29,57 | 34,78  | 43,91 | 52,17  | 40,00 | 65,22 |

\*C: caulinita, H: haloisita, M: mica, N.I: mineral não identificado, Q: quartzo, G: glauconita, Ca: calcita, Ba: bassanita, Ru: rutilo, Zr: zircão, P: pirofilita, D: diáspora, Mg: magnetita. \*\*quantificação por ATD; \*\*\* embora o reflexo característico do mineral tenha sido encontrado, a área do pico não foi calculada pelo programa GRAMS 8®

#### 4.5 Índices de cristalinidade

Aparentemente existe uma progressão natural entre os valores atribuídos aos índices de cristalinidade para a haloisita e para a caulinita (CHURCHMAN, 1990) e, como consequência deste fato, o CCA é muito mais cristalino que o CRA em todas as frações, independente do índice de cristalinidade utilizado na avaliação (Tabela 5).

Todos os índices de cristalinidade utilizados neste trabalho, Hughes e Brown (1979), Bramão et al. (1952), Amigó et al. (1987) e o Aparício-Galán-Ferrel (2006), não são específicos para a caulinita, ao contrário do índice de Liènard (1977). Porém, devido à predominância de haloisita em relação à caulinita no CRA, a pequena quantidade de caulinita

(< 20%) em algumas frações do CRA e a presença de quartzo no CRA e CCA inviabilizou este procedimento (APARÍCIO; GALÁN, 1999).

Os valores obtidos para os índices de cristalinidade representam uma média da cristalinidade da caulinita e haloisita presentes em cada fração em função da quantidade de cada uma destas fases. O índice de Aparício-Galán-Ferrel (2006) não pode ser calculado para o CRA, devido à baixa cristalinidade da haloisita quando comparado à caulinita, que não permitiu que os picos usados para calcular este índice fossem deconvoluídos.

Os valores atribuídos à cristalinidade variam em função do tamanho de partícula para os índices de Hughes e Brown (1979), Aparício-Galán-Ferrel (2006), Bramão et al. (1952) e Amigó et al.(1987), para as frações onde foram calculados, com exceção do valor atribuído ao índice de Hughes e Brown (1979) para a fração silte grosso do CCA, indicando que a cristalinidade aumenta proporcionalmente com o tamanho de partícula (VELHO; GOMES, 1991), ao contrário dos valores encontrados por Ormsby et al. (1962).

O valor obtido para o silte grosso foi menor que o esperado para o índice de Hughes e Brown (1979), devido às maiores concentrações de mica encontradas nesta fração (Tabela 4), quando comparada às outras, pois este mineral apresenta um reflexo na mesma posição (0,445 nm), daquele utilizado para calcular o parâmetro h1 (Figura 3).

O CRA apresenta um comportamento irregular para o índice de Hughes e Brown (1979) assim como uma inversão nas temperaturas de desidroxilação. O índice de Hughes e Brown (1979) não se relaciona muito bem com o tamanho de partícula, porque pode sofrer interferência de outros minerais, sendo recomendado apenas para amostras puras de caulinita (APARICIO; GALÁN, 1999).

O quartzo presente neste material apresenta concentrações crescentes nas frações mais grosseiras e, aparentemente, impede que os valores atribuídos ao índice de Hughes e Brown (1979) aumentem proporcionalmente com o tamanho de partículas, devido à presença de um reflexo a 0,245 nm ( $d_{110}$ ) que contribui para aumentar a altura de h2 (Figura 3), um dos parâmetros usados para calcular o índice de Hughes e Brown (1979), diminuindo os valores atribuídos à cristalinidade.

Ao contrário do esperado, as partículas menores apresentam maiores temperatura de desidroxilação para o CRA. Contudo, esse comportamento é explicado pelas quantidades de caulinita e haloisita que decrescem das frações mais finas para as frações mais grossas. Segundo Cavalheiro et al. (1995), a massa de um determinado mineral é um fator determinante sobre a temperatura de desidroxilação, pois massas menores favorecem a

homogeneização de temperatura mais rapidamente e deslocam a temperatura de desidroxilação para a esquerda, justificando, desde modo, a inversão das temperatura de desidroxilação do CRA.

O CCA apresenta um comportamento contrário àquele apresentado pelo CRA com relação às temperatura de desidroxilação, embora apresente um comportamento similar em relação às quantidades de caulinita (Tabela 4). Contudo, a mica presente nestas amostras aparentemente, contribuiu para aumentar a temperatura de desidroxilação, visto que o pico endotérmico deste mineral era posterior e próximo ao da caulinita, sendo, na maioria das frações, impossível separá-los visualmente (Figura 6).

Segundo a classificação de cristalinidade de Smykatz-Kloss (1974) que utiliza a temperatura de desidroxilação, todas as frações do CCA e do CRA são consideradas extremamente desordenadas, com exceção do silte grosso do CCA que pode ser classificado como fortemente desordenado. Porém, como a massa utilizada na análise térmica gravimétrica era muito pequena (6mg), em comparação com as 100 mg normalmente utilizadas para este tipo de determinação (LOMBARDI, 1987; SMYKATZ-KLOSS, 1982), a temperatura de desidroxilação foi subestimada e, conseqüentemente, tornou tal classificação inválida, sendo pertinente apenas a comparação entre materiais estudados.

Tabela 5. Índices de cristalinidade dos caulins CCA e CRA

| <b>Materiais</b> | <b>Fração</b> | <b>HeB</b> | <b>LMA</b> | <b><math>\alpha/\beta</math></b> | <b>TD (°C)</b> | <b>AGF</b> |
|------------------|---------------|------------|------------|----------------------------------|----------------|------------|
| CCA              | Af            | 48,61      | 0,36       | 1,11                             | 521            | 0,49       |
|                  | Am            | 60,90      | 0,31       | 0,97                             | 522            | 0,54       |
|                  | Ag            | 84,18      | 0,28       | 0,90                             | 527            | 0,55       |
|                  | Sf            | 88,45      | 0,26       | N.C                              | 527            | 0,62       |
|                  | Sg            | 80,69      | 0,18       | N.C                              | 530            | 0,85       |
| CRA              | Af            | 11,00      | 1,34       | 1,33                             | 511            | N.C        |
|                  | Am            | 9,43       | 0,88       | 1,19                             | 507            | N.C        |
|                  | Ag            | 12,11      | 0,87       | 1,16                             | 506            | N.C        |
|                  | Sf            | 11,86      | 0,72       | 1,00                             | 501            | N.C        |
|                  | Sg            | 11,23      | N.C        | 0,91                             | 495            | N.C        |
|                  | Ar            | 12,61      | N.C        | 0,93                             | 500            | N.C        |

H e B: índice de Hughes e Brown (1979); LMA: largura a meia altura do plano 001 (Índice de Amigó et al.(1987);  $\alpha/\beta$ : Índice de Bramão et al. (1952); AGF: índice de Aparício-Galán-Ferrel (2006), TD: temperatura de desidroxilação da caulinita e haloisita. Af: argila fina, Am: argila média, Ag: argila grossa, Sf: silte fino, Sg: silte grosso e Ar: areia.

Tabela 6. Matriz de correlação entre os índices de cristalinidade para o CCA , CRA e para o CCA e CRA, simultaneamente

| Materiais | Índices        | LMA                         | $\alpha/\beta$              | TD                          | AGF                          |
|-----------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| CCA e CRA | HeB            | -0,7693 <sup>(0,002)*</sup> | -0,1736 <sup>(0,266)*</sup> | 0,8602 <sup>(0,001)*</sup>  |                              |
|           | LMA            |                             | 76,12 <sup>(0,010)</sup>    | -0,6169 <sup>(0,012)*</sup> |                              |
|           | $\alpha/\beta$ |                             |                             | 0,0006 <sup>(0,9509)*</sup> |                              |
| CCA       | HeB            | -0,561 <sup>(0,145)*</sup>  | -0,8715 <sup>(0,233)*</sup> | 0,7707 <sup>(0,050)*</sup>  | 0,2777 <sup>(6,362)*</sup>   |
|           | LMA            |                             | 0,9978 <sup>(0,020)*</sup>  | -0,8849 <sup>(0,017)*</sup> | -0,9044 <sup>(0,013)*</sup>  |
|           | $\alpha/\beta$ |                             |                             | -0,7200 <sup>(0,355)*</sup> | -0,09688 <sup>(0,113)*</sup> |
|           | TD             |                             |                             |                             | -0,6949 <sup>(0,080)*</sup>  |
| CRA       | HeB            | -0,0332 <sup>(0,818)*</sup> | -0,2322 <sup>(0,332)*</sup> | -0,1415 <sup>(0,462)*</sup> |                              |
|           | LMA            |                             | 0,8559 <sup>(0,075)*</sup>  | 0,8351 <sup>(0,086)*</sup>  |                              |
|           | $\alpha/\beta$ |                             |                             | 0,9386 <sup>(0,001)*</sup>  |                              |

\* p- valor; HeB: índice de Hughes e Brown (1979); LMA: Índice de Amigó et al. (1987);  $\alpha/\beta$ : Índice de Bramão et al. (1952); TD: temperatura de desidroxilação da caulinita e haloisita; AGF: índice de Aparício-Galán-Ferrel.

O índice de Amigó et al. (1987), a largura a meia altura do plano d<sub>001</sub> (LMA) é inversamente proporcional ao diâmetro médio do cristalito (DMC), ou seja, partículas maiores apresentam menores valores de LMA, o que está de acordo com os valores encontrados, que permitem classificar as caulinitas encontradas na fração argila grossa, silte fino e silte grosso do CCA como ordenadas (APARÍCIO; GALÁN, 1999).

Outros índices de cristalinidade baseados em difratogramas de raios-X, como Stoch (1974), Range e Wesseis (1969), Liènard (1977) não foram calculados devido à presença de minerais que poderiam interferir nos resultados (APARÍCIO; GALÁN, 1999).

O índice Bramão et al. (1952) se comportou da forma esperada em todas as frações onde foi calculado, maiores valores foram encontrados para as frações com menores tamanhos de partícula, devido a menor simetria do pico endotérmico nestas frações (Tabela 5).

Segundo Karathanasis (2008), o índice Bramão et al. (1952) tem sido utilizado para distinguir caulinita de haloisita, já que haloisitas e caulinitas pobremente cristalinas geralmente exibem maiores valores para este índice do que a caulinitas cristalinas em um mesmo tamanho de partícula, o que está de acordo com os valores encontrados para o CRA e para o CCA (Tabela 5).

Os índices de cristalinidade, geralmente, se correlacionam bem entre si (APARÍCIO; GALÁN, 1999). No entanto, partindo do princípio que um determinado índice é mais apropriado do que outro em uma determinada situação, essa correlação deverá diminuir, como para o índice de Hughes e Brown (1979) no CRA quando correlacionado aos outros índices (Tabela 6).

#### 4.6 Área superficial específica

A  $ASE_e$ , para os materiais estudados nas diferentes fração granulométricas, apresenta uma correlação positiva com o diâmetro médio de partículas (DMP), ajustada por meio de uma equação potencial (Figura 23), com coeficientes de determinação que variam de 0,8992 no HC a 0,9944 no CRA (Tabela 7), sendo este comportamento explicado pela equação 6 .

$$ASE_e = \frac{V_t}{V_p} \times ASE_{ep} \quad \dots(6)$$

Onde  $V_t$  é o volume ocupado por um grama de um determinado mineral,  $V_p$  é o volume de cada partícula e  $ASE_{ep}$  é a área superficial específica externa de uma partícula calculada por meio do DMP.

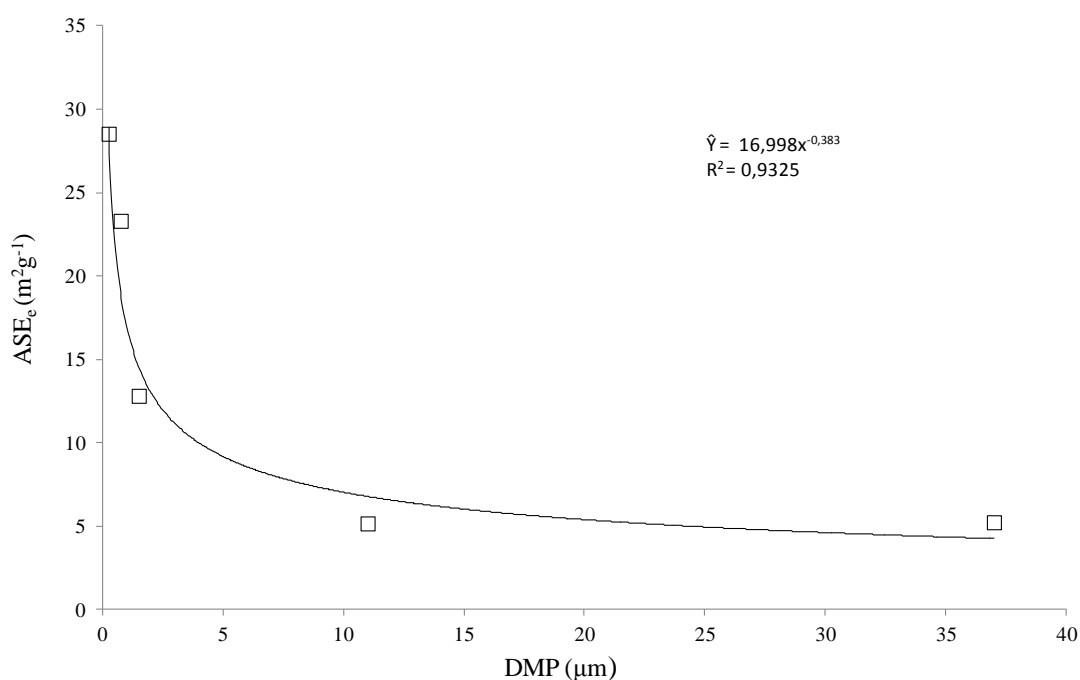


Figura 23. Relação entre o diâmetro médio de partícula (DMP) e a área superficial específica externa ( $ASE_e$ ) para o Caulim comercial A.

Nas amostras estudadas, deve-se destacar a importância dos minerais presentes e a sua distribuição em cada fração granulométrica (Tabela 4) em relação aos valores encontrados para a  $ASE_e$ , visto que, nas frações mais finas, o quartzo perde importância e outros minerais

como a caulinita, haloisita e micas se tornam predominantes, contribuindo para aumentar os maiores valores de  $ASE_e$ .

Segundo Santamarina et al. (2002), existe um duplo efeito do tamanho de partícula em relação à área superficial específica, ou seja, a  $ASE_e$  aumenta conforme diminui o tamanho de partículas, não somente devido à relação inversamente proporcional entre o DMP e a  $ASE_e$ , mas também por causa da morfologia da partículas, que tende a ser em forma de placas e bastonetes nas frações mais finas.

Para os caulins, onde a  $ASE_t$  foi medida em todas as frações, existe uma boa correlação entre estes valores e o DMP ( $R^2 > 0,95$ ), visto que a  $ASE_e$  perfaz boa parte da  $ASE_t$  nestes materiais (Tabela 7).

Os valores de área superficial específica determinados pelo método do etilenoglicol mono-etil éter (EGME) são maiores do que aqueles determinados pelo método BET  $N_2$  em todas as frações avaliadas, indicando a presença de minerais expansivos devido à presença de áreas superficiais internas ( $ASE_i$ ) em todas as frações avaliadas (Tabelas 4 e 8).

A  $ASE_e$  e  $ASE_t$  apresentam uma correlação linear positiva e significativa para os caulins nas diferentes frações granulométricas (CRA e CCA) com um coeficiente de determinação de 0,9317 (Figura 24) e coeficiente angular é de 1,015 que indica uma proximidade de valores entre estas duas determinações para estas amostras. Os resultados estão de acordo com Asce et al.(2006) e Santamarina et al. (2002) que afirmam que não existem diferenças significativas entre métodos que medem  $ASE_e$  e  $ASE_t$  para solos caulínicos e minerais não expansivos como a caulinita, devido aos pequenos valores de  $ASE_i$  encontrada nestas situações.

A  $ASE_e$  e  $ASE_t$  da fração argila fina de todos os materiais apresentam uma correlação linear positiva significativa ou exponencial positiva com coeficientes de determinação de 0,9047 e 0,8777 (Figura 25), respectivamente, devido a uma correlação decrescente entre a relação  $ASE_e$  e a  $ASE_t$  (E/T) e a  $ASE_t$  (Figura 26).

A relação entre E/T e a  $ASE_t$  segue o modelo de uma equação potencial com um coeficiente de determinação de 0,9626 (Figura 26) que, permite afirmar que em um mesmo DMP, quanto menor for E/T, ou seja, a proporção de  $ASE_e$  em relação a  $ASE_i$ , maior será a  $ASE_t$  e que altos valores de área superficial se deve principalmente à presença de  $ASE_i$ .

A  $ASE_i$  pode ser correlacionada a  $ASE_e$  por meio de uma equação linear significativa com um coeficiente de determinação de 0,8871 (Figura 27), indicando que quanto maior for a  $ASE_e$  maior será a  $ASE_i$ , devido à forma da superfície externa, que se repete internamente.

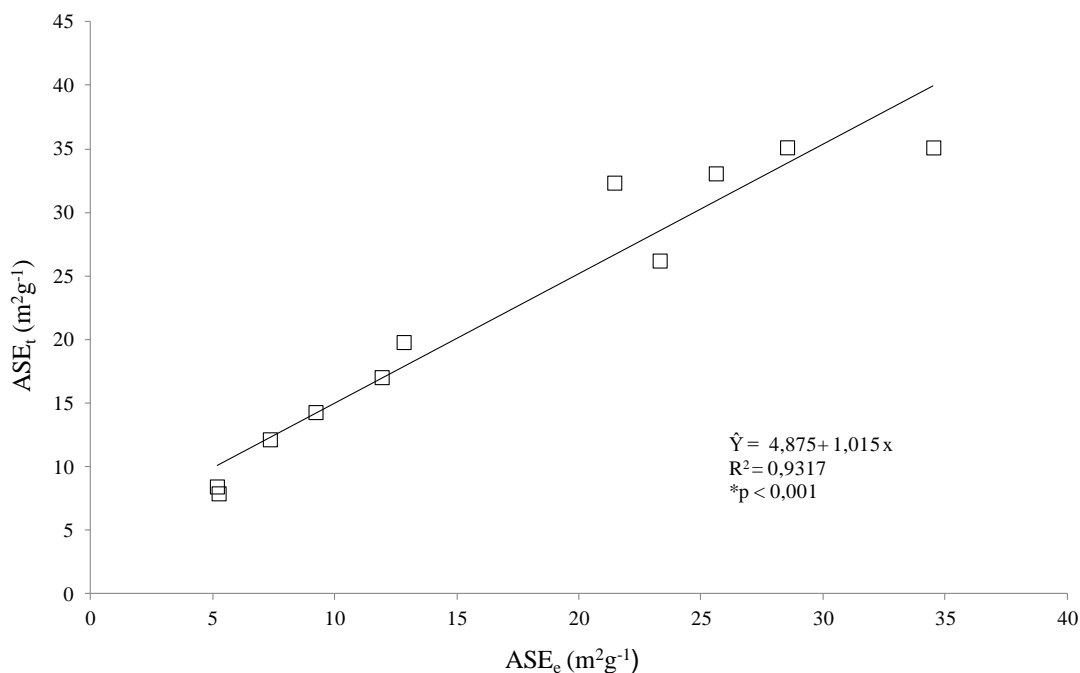


Figura 24. Relação entre a área superficial específica externa (ASE<sub>e</sub>) e área superficial específica total (ASE<sub>t</sub>) para os caulins CRA e CCA nas diferentes frações granulométricas.

A ASE<sub>e</sub> e ASE<sub>t</sub>, quando correlacionadas simultaneamente nos caulins nas diferentes frações granulométricas e na fração argila fina dos outros materiais (Figura 28), apresentaram um coeficiente de determinação menor (0,7403) do que aquele encontrado para os caulins; contudo, estes dados, quando correlacionados por meio de uma equação exponencial, apresentam um coeficiente de determinação maior (0,9395).

No primeiro caso, esse comportamento decorre da análise em conjunto de grupos de amostras com comportamentos distintos, visto que os caulins apresentam uma tendência em apresentar maiores valores de ASE<sub>t</sub> na presença de maiores valores de ASE<sub>e</sub>, ao contrário da fração argila fina que apresenta maiores ASE<sub>t</sub> na presença de maiores valores de ASE<sub>i</sub>.

Enquanto no segundo caso, os dados se complementam em uma equação exponencial devido às diferenças mineralógicas existentes entre as amostras, assim como na argila fina, onde as amostras também apresentam esse mesmo comportamento (Figura 25). Já para os materiais com mineralogia similar, o comportamento é linear (Figura 24).



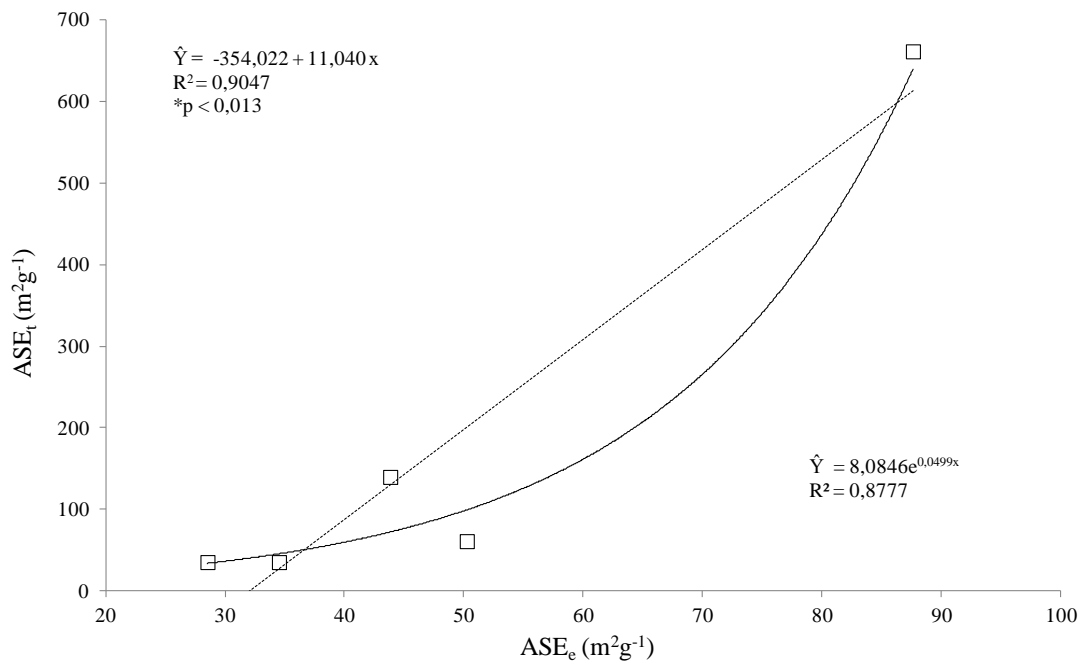


Figura 25. Relação entre a área superficial específica externa (ASE<sub>e</sub>) e área superficial específica total (ASE<sub>t</sub>) para todos os materiais na fração argila fina.

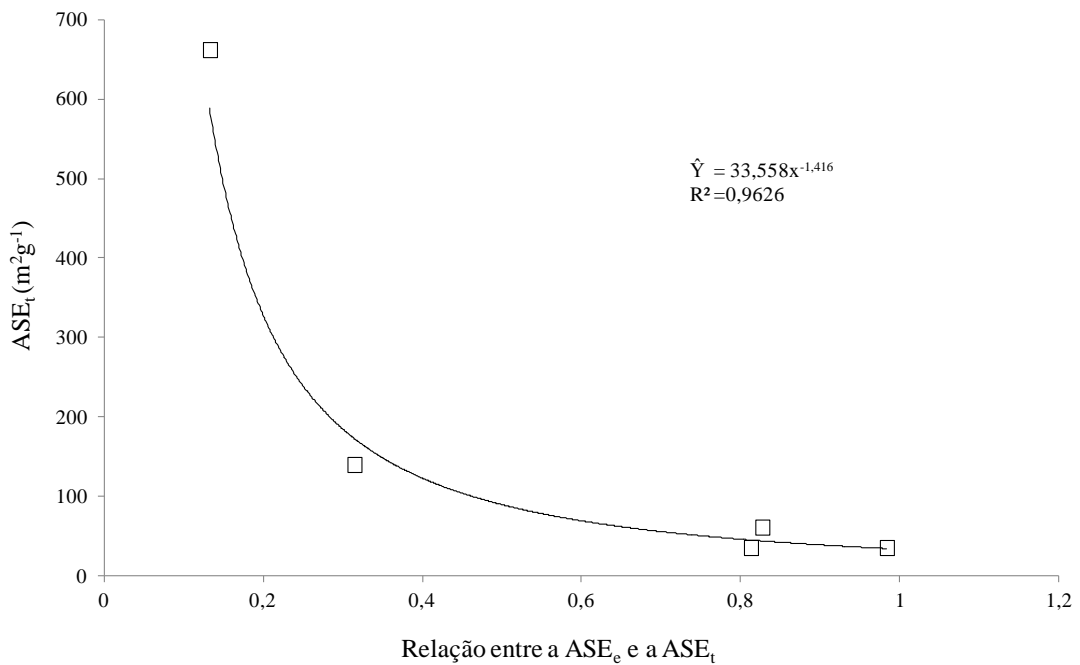


Figura 26. Relação entre a relação entre a ASE<sub>e</sub> e ASE<sub>t</sub> (E/T) e a ASE<sub>t</sub> para todos os materiais na fração argila fina.

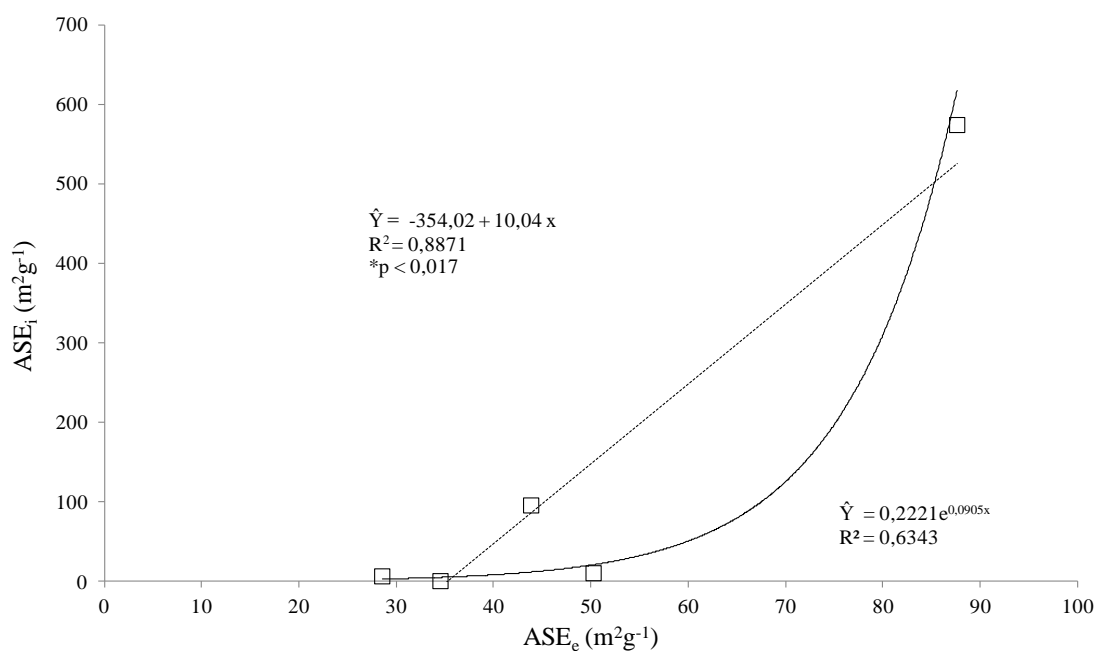


Figura 27. Relação entre a área superficial específica externa ( $ASE_e$ ) e área superficial específica interna ( $ASE_i$ ) para todos os materiais na fração argila fina.

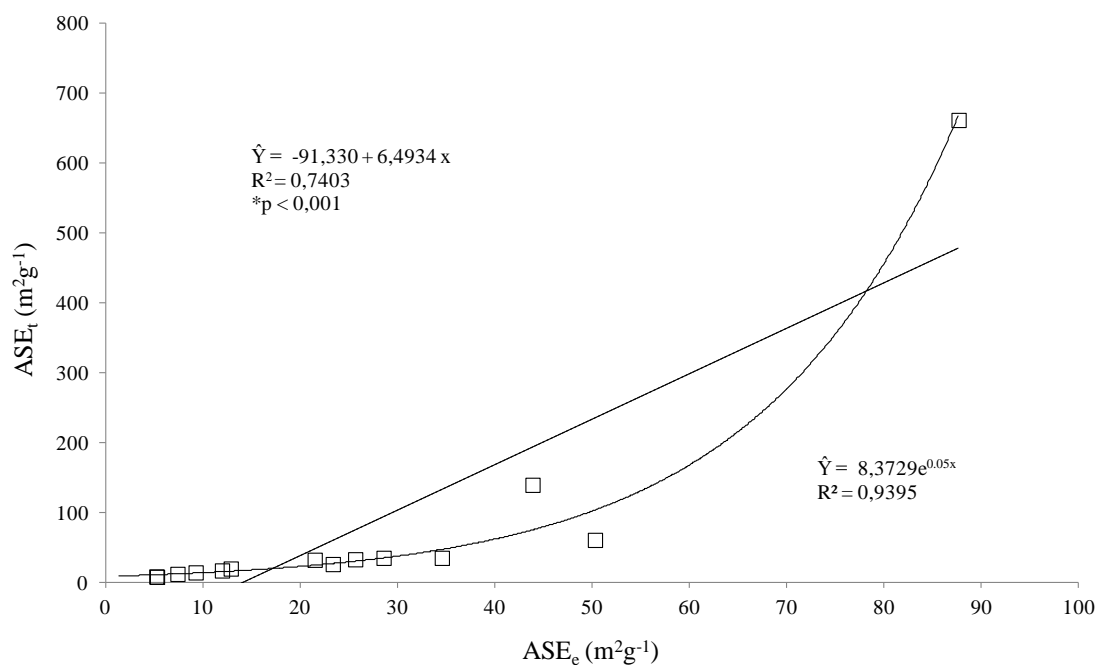


Figura 28. Relação entre a área superficial específica externa ( $ASE_e$ ) e área superficial específica total ( $ASE_t$ ) para os caulins (CRA e CCA) nas diferentes frações granulométricas e juntamente com a fração argila dos outros materiais.

#### 4.7 Capacidade de troca catiônica efetiva e fixação de potássio

A  $CTC_{Ca}$  e a  $CTC_K$ , assim como a  $CTC_{Ca}$  e a QKF, apresentam uma correlação linear positiva e significativa, com coeficientes de determinação de 0,9113 e 0,6665, respectivamente, que indicam quanto maior for a carga variável e o déficit de carga positiva na estrutura mineral maior será a  $CTC_{Ca}$  (Figuras 29 e 30).

A  $CTC_{Ca}$  e a  $CTC_K$  apresentam uma correlação linear positiva e significativa com a  $ASE_e$ , com coeficientes de determinação de 0,7607 e 0,8368, respectivamente (Figura 31 e 32), que podem ser justificados em função do tipo de carga mensurada, ou seja, a  $CTC_K$  quantifica, predominantemente, cargas variáveis, logo apresenta uma maior correlação com a  $ASE_e$  do que a  $CTC_{Ca}$  que quantifica tanto cargas permanentes quanto variáveis.

As equações para estas relações demonstram que o acréscimo proporcional à  $ASE_e$  é maior para a  $CTC_{Ca}$  do que para a  $CTC_K$ , deixando claro que a  $CTC_{Ca}$  aumenta em direção às frações mais finas, não apenas devido aos altos valores de  $ASE_e$ , mas também a presença de minerais que apresentam capacidade para fixar potássio, pois os valores de QKF são geralmente maiores nestas frações (Tabela 8).

Dentre as amostras analisadas, para as relações descritas acima, pode-se notar a presença de dois subgrupos distintos, um constituído pelos CCA, CRA, CVA e CCB e outro pelo HC, onde para a relação entre a  $CTC_{Ca}$  e a  $CTC_K$  os dados, embora distantes, apresentam a mesma tendência (Figura 29). Enquanto para as outras relações ( $CTC_{Ca}$  e a QKF,  $CTC_{Ca}$  e a  $ASE_e$ ,  $CTC_K$  e  $ASE_e$ ), os dados para cada subgrupo se situam em linhas paralelas que apresentam a mesma tendência (Figura 30, 31 e 32), porém em magnitudes distintas, associadas à presença da esmectita no HC.

A FK não apresenta correlação significativa com a  $ASE_e$  (Figura 34), ao contrário da QKF que apresenta uma correlação linear positiva e significativa com um coeficiente de determinação de 0,4018 (Figura 33). Porém, a correlação entre o QKF e  $ASE_e$  não se deve necessariamente ao tamanho das partículas, mas à presença preferencial de minerais expansivos nas frações mais finas, o que pode ser comprovado pelos valores de  $ASE_i$  para estas frações, com exceção da fração argila fina do CRA, onde o valor de  $ASE_i$  é menor do que aquele encontrado nas frações mais grossas (Tabela 8).

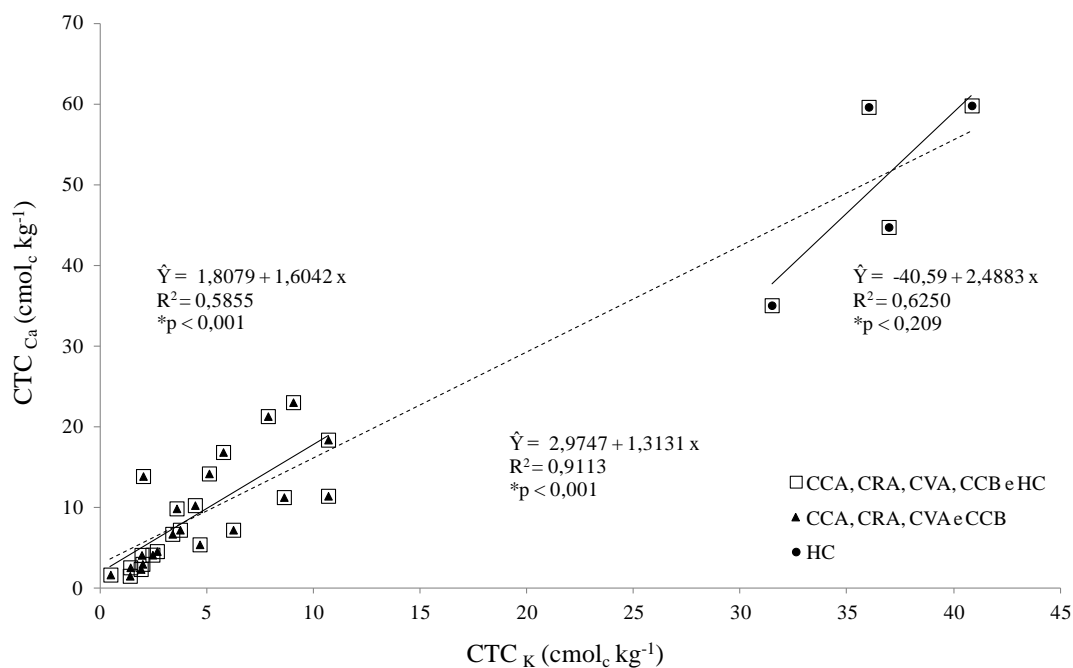


Figura 29. Relação entre a capacidade de troca catiônica usando K como cátion índice ( $CTC_K$ ) e a capacidade de troca catiônica usando Ca como cátion índice ( $CTC_{Ca}$ ).

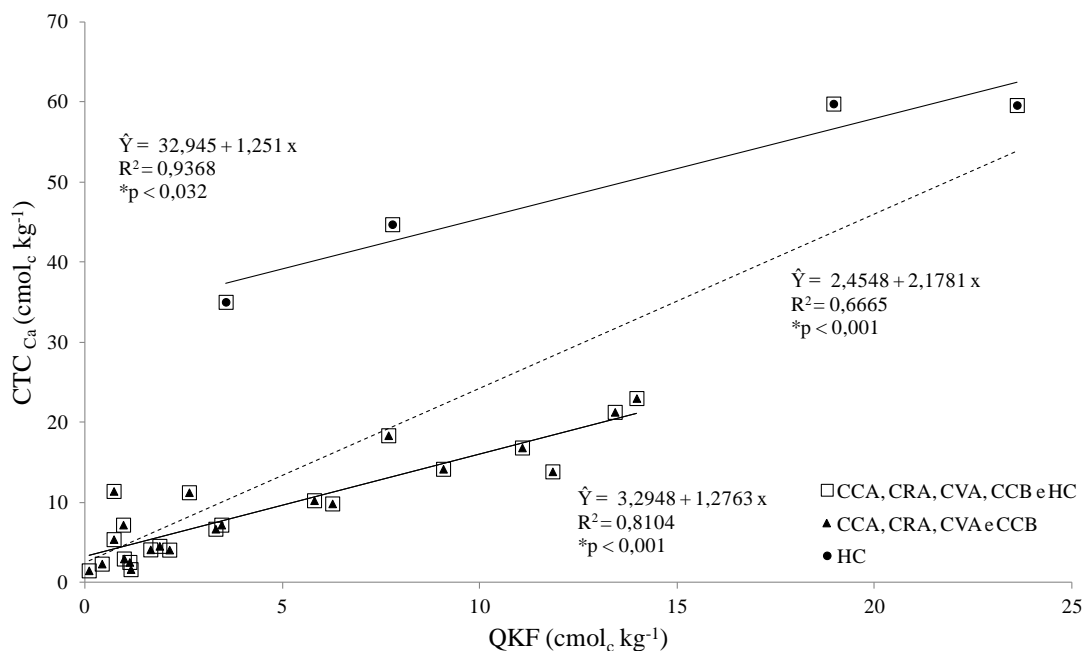


Figura 30. Relação entre a quantidade de potássio fixado (QKF) e a capacidade de troca catiônica usando Ca como cátion índice ( $CTC_{Ca}$ ).

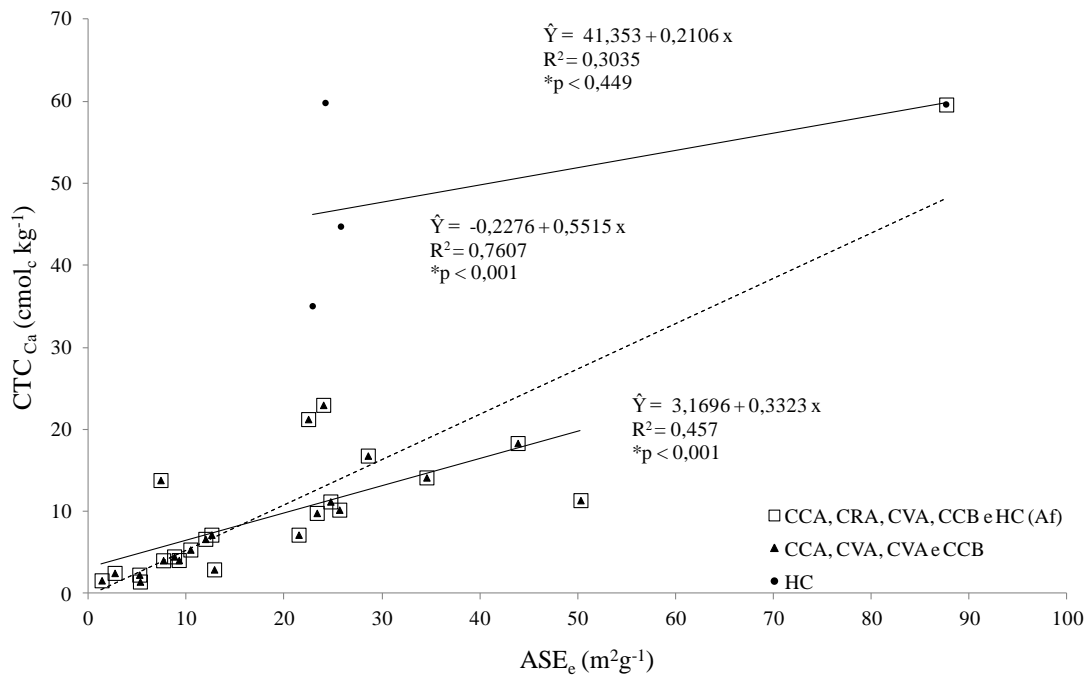


Figura 31. Relação entre a área superficial específica externa (ASE<sub>e</sub>) e a capacidade de troca catiônica usando Ca como cátion índice (CTCCa).

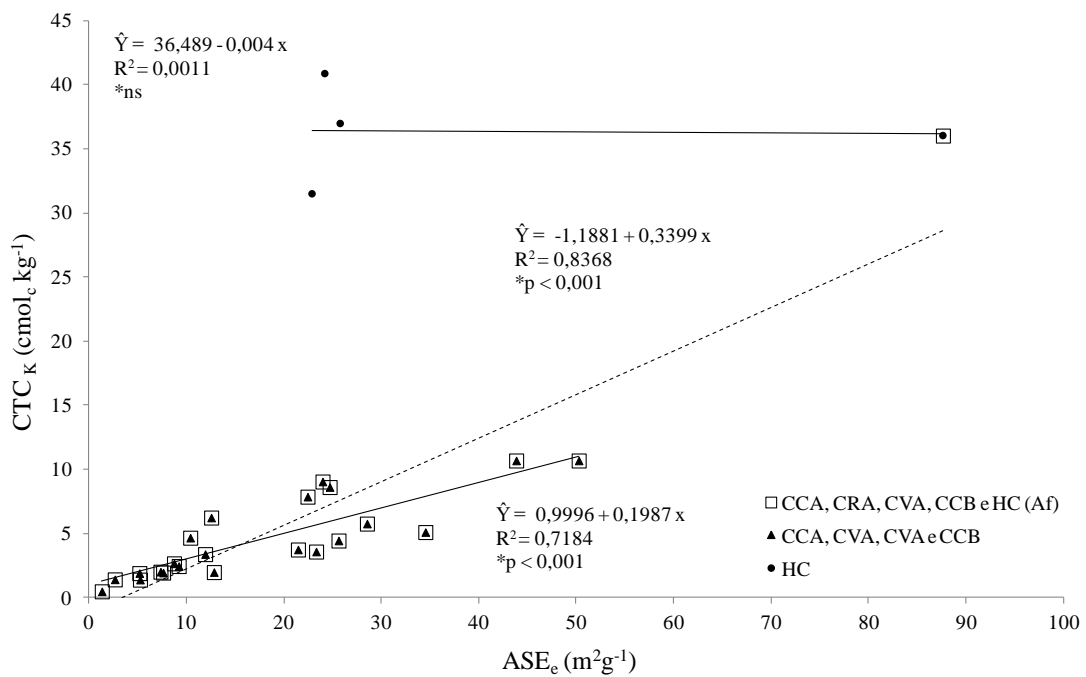


Figura 32. Relação entre a área superficial específica externa (ASE<sub>e</sub>) e a capacidade de troca catiônica usando K como cátion índice (CTC<sub>K</sub>).

Aparentemente, altos valores de FK podem ocorrer tanto nas frações mais finas quanto nas frações mais grossas, o que está de acordo com Murashkina et al. (2007), que, a partir do estudo de solos derivados de granito, afirma que o potencial de fixação de potássio de cada fração é mais influenciado pela mineralogia do que pelo tamanho das partículas.

Altos valores de FK ocorrem nas frações mais grossas devido a uma pequena quantidade de minerais com alta capacidade de fixação de potássio (vermiculitas trioctedrais) ou a uma quantidade maior de minerais com menor capacidade de fixação de potássio, que são responsáveis pela maior parte da  $CTC_{Ca}$ , pois, normalmente, estas frações apresentam pequenos valores de  $CTC_K$ , devido à  $ASE_e$  reduzida.

O CCA, CRA, CVA e CCB apresentam altos valores para o coeficiente de determinação ( $R^2 > 0,80$ ) entre a  $CTC_{Ca}$ ,  $CTC_K$ , e o DMP, ajustado por meio de uma equação potencial (Tabela 7) devido à alta correlação entre estas variáveis e  $ASE_e$ . Relações que seguem modelos de equações potenciais (Figura 35), com comportamentos similares às aquelas encontradas por Ma e Eggleton (1999) ao relacionar a CTC basal e a espessura de caulinitas e a CTC das bordas e o diâmetro de placas de caulinita a partir de dados teóricos calculados com base na estrutura cristalina da caulinita.

Para o CCA, tanto a  $CTC_{Ca}$ , a  $CTC_K$ , a QKF e a FK aumentam conforme diminui o DMP e aumenta a  $ASE_e$  e a  $ASE_t$  (Tabela 7), embora as estimativas das quantidades de mica aumentam nas frações mais grossas (Tabela 4). A maior fixação pelas frações mais finas pode ser justificada pela maior relação entre a borda das entrecamadas e o resto da superfície externa do mineral, que favorece o processo de fixação de potássio devido a maior seletividade por K nas bordas em relação ao resto da superfície (SAWHNEY, 1972), assim como a maior proporção de micas deficientes em cátions nas frações mais finas devido ao maior intemperismo físico e químico sofrido por estas partículas.

Para o CRA, a  $CTC_{Ca}$ , a  $CTC_K$ , a QKF e a FK aumentam conforme diminui o DMP e aumenta a  $ASE_e$  e  $ASE_t$  (Tabela 7), com exceção da fração areia, onde os valores para  $CTC_{Ca}$ ,  $CTC_K$ , QKF e FK foram maiores que aqueles encontrados na fração argila fina; porém, estes valores servem para confirmar a presença da vermiculita identificada nesta fração pela análise térmica diferencial (Figura 9).

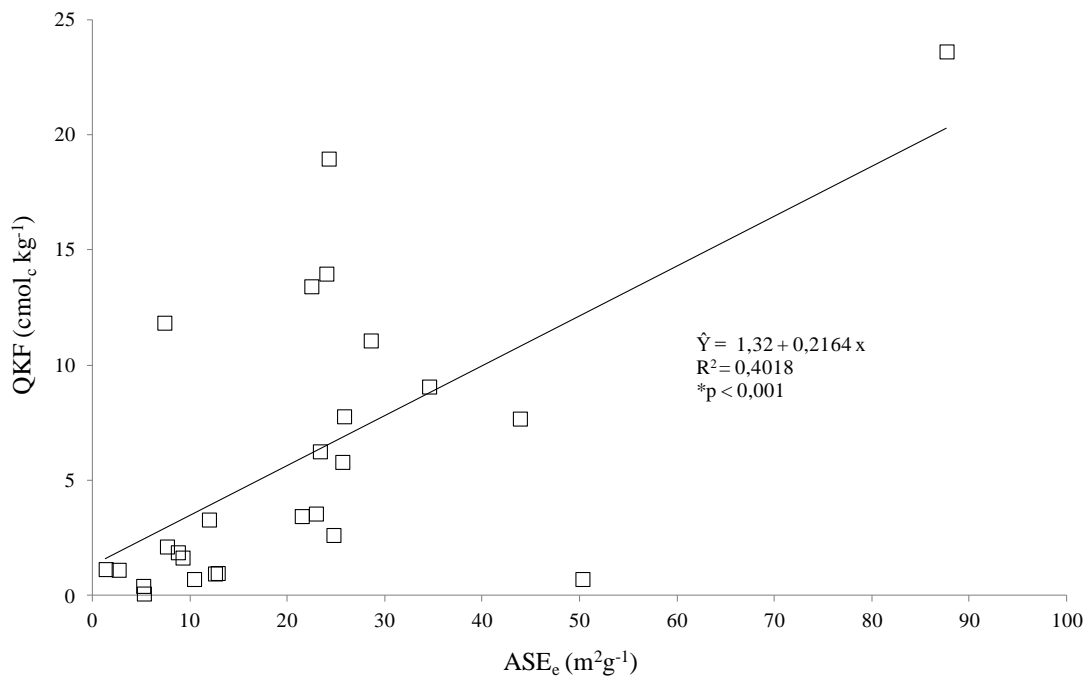


Figura 33. Relação entre a área superficial específica externa ( $ASE_e$ ) e a quantidade de potássio fixado (QKF).

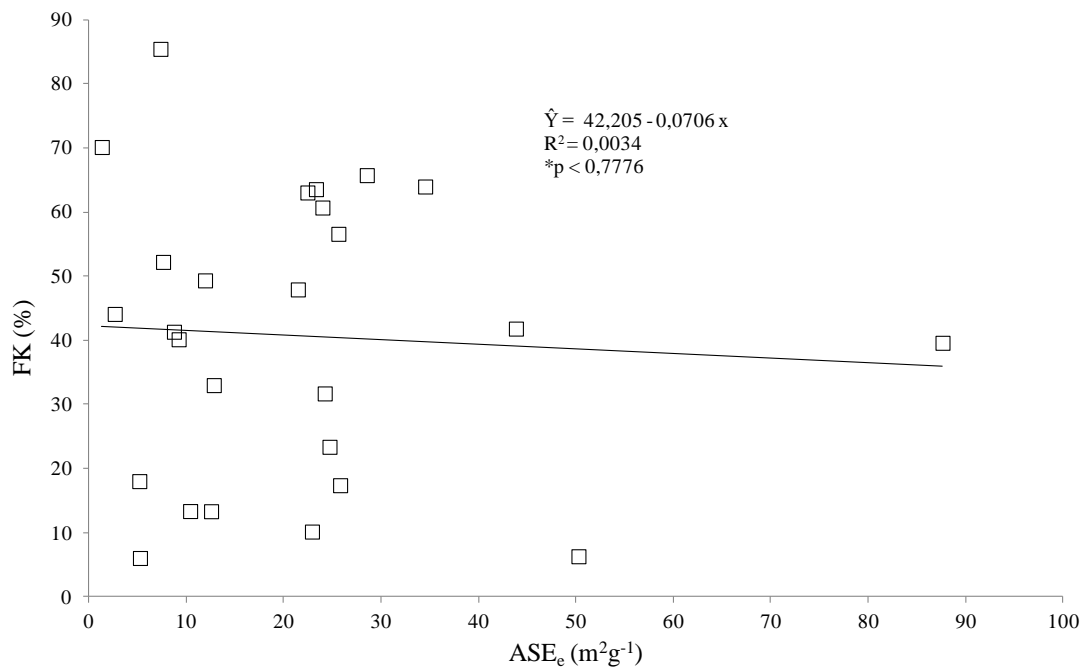


Figura 34. Relação entre a área superficial específica externa ( $ASE_e$ ) e a fixação de potássio (FK)

De acordo com o método proposto Alexiades e Jackson (1965) para a quantificação de vermiculita, a fração areia apresentaria 7,7% deste mineral, o que teoricamente estaria acima do limite de 5% para a detecção pelo DRX (LIM et al., 1980); porém, este método prevê que apenas a vermiculita fixa potássio, contudo é possível que outros minerais, como as esmectitas, tenham sido contabilizadas.

Os maiores valores de FK encontrados nas frações mais finas aparentemente apresentam relação com os silicatos identificados nestas frações (Figura 7B, 7C e 7D) que estariam associados à presença de vermiculitas e esmectitas, principalmente na fração argila, onde foi identificado um pequeno reflexo a 1,38 nm e onde foram encontrados altos valores de QKF (Tabela 8).

Não foram encontrados valores expressivos de correlação ( $R^2 > 0,50$ ) e significativos (p-valor  $< 0,1$ ) entre QKF e  $ASE_i$  para CRA, ao contrário do esperado; porém, esse comportamento é similar ao do CCA. Este comportamento ocorre porque, embora alguns minerais possam apresentar uma maior capacidade de expansão, como as esmectitas e, conseqüentemente, de  $ASE_i$ , apresentam uma menor capacidade de fixação de potássio do que as vermiculitas que apresentam maiores cargas nas camadas (FANNING et al., 1989).

Para o CVA, a  $CTC_{Ca}$ ,  $CTC_K$ , QKF e FK aumentam conforme diminui o DMP e aumenta a  $ASE$ ; porém, o valor atribuído ao coeficiente de determinação entre FK e o DMP não é expressivo (Tabela 7). O CVA apresenta maiores valores para a  $CTC_{Ca}$ , QKF e FK para a fração areia quando comparado às outras frações, devido à presença de minerais com alta capacidade de fixação em quantidades insuficientes para serem identificados pelos DRXs, assim como pelas análises térmicas (Figura 10 e 13). A fração argila fina apresentou menores valores para a  $CTC_{Ca}$ , QKF e FK do que o esperado, devido à glauconita acumulada nesta fração (Figura 10, Tabela 4), que, aparentemente, apresenta uma menor capacidade de fixação de potássio que a outra mica acumulada nas outras frações.

Para o CCB, a  $CTC_{Ca}$ , a  $CTC_K$  e a QKF aumentam conforme diminui o DMP e aumenta a  $ASE_e$ ; porém, o FK apresenta um comportamento contrário, ou seja, os maiores valores são atribuídos às frações mais grossas (Tabela 8). A mica encontrada nas frações mais grossas é a responsável pelos maiores valores de FK atribuídos a estas frações, devido à deficiência de cátions neste mineral, o que é comum quando associado à pirofilita (BALDINELLI et al., 1989). Porém, conforme a  $ASE_e$  aumenta, os valores atribuídos a  $CTC_K$  crescem; conseqüentemente, os valores de FK diminuem, com exceção da fração argila fina onde os valores são expressivos.



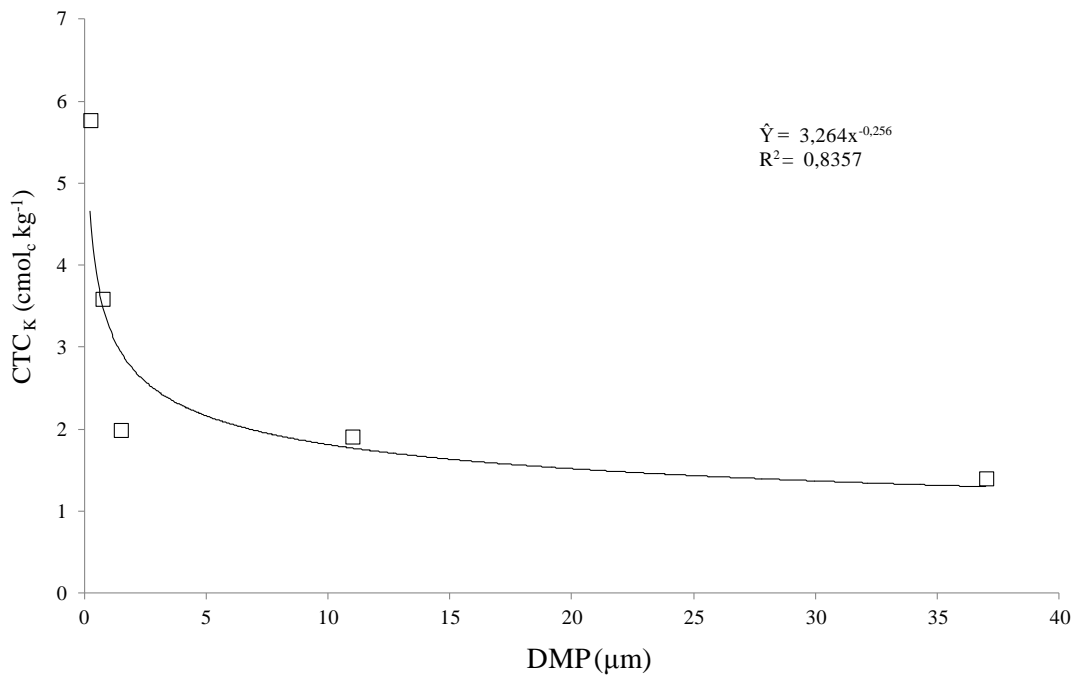


Figura 35. Relação entre capacidade de troca catiônica usando K como cátion índice (CTCK) e o diâmetro de partícula (DMP) para o caulim comercial A.

Os altos valores de FK encontrados na fração argila fina do CCB podem ser explicados pelo alto valor de ASE<sub>i</sub> (95,76 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), que poderia estar relacionado à presença de minerais expansivos e também à presença de uma ilita, ao invés de uma mica primária que perfaz boa parte das outras frações (Figura 14 B).

A CTC<sub>Ca</sub>, a CTC<sub>K</sub>, a QKF e a FK no HC apresentaram menores valores de correlação com a ASE<sub>e</sub> e DMP (Tabela 7), em relação aos outros materiais, provavelmente pela grande variabilidade mineralógica entre as frações (Figura 17). O HC apresenta maiores valores de CTC<sub>Ca</sub>, CTC<sub>K</sub> para a fração areia do que para a fração argila fina; porém, o mesmo não ocorre em relação à QKF e à FK, devido ao maior valor de CTC<sub>K</sub> encontrado para a fração areia, que pode ser explicado por uma maior densidade de cargas nas superfícies externas das partículas da fração areia, já que a ASE<sub>e</sub> da fração argila é cerca de 3,5 vezes maior nas amostras estudadas.

Os menores valores de CTC<sub>Ca</sub>, CTC<sub>K</sub>, QKF e FK encontrados nas frações de silte grosso e silte fino, em comparação com a fração areia, em parte se deve a maior concentração de feldspatos e piroxênios que contribuem para diluir os efeitos da esmectita sobre a CTC<sub>Ca</sub> e CTC<sub>K</sub> nestas frações (Figura 17, Tabela 8).

O CRA apresentou maiores valores de  $CTC_{Ca}$  e  $CTC_K$  em relação ao CCA, para a maioria das frações, com exceção da argila fina, onde a QKF e a KF são maiores devido à presença de maiores quantidades de minerais expansivos ou minerais com alta capacidade de fixação de potássio, como a vermiculita identificada na fração areia e os silicatos identificados na fração argila fina, argila média e argila grossa do CRA. Esperava-se que os valores de  $CTC_{Ca}$  e  $CTC_K$  para o CRA fossem maiores do que aqueles encontrados; porém, devido à desidratação sofrida durante o processo de liofilização, é provável que estes valores tenham sido reduzidos (GRIM, 1968).

A  $CTC_{Ca}$ , para o CCA, varia entre 1,49 a 16,84  $cmol_c\ kg^{-1}$  e a  $CTC_K$  entre 1,4 a 5,77  $cmol_c\ kg^{-1}$ ; enquanto, para o CRA, a  $CTC_{Ca}$  varia entre 4,11 a 14,18  $cmol_c\ kg^{-1}$  e a  $CTC_K$  entre 2,02 e 5,11  $cmol_c\ kg^{-1}$ , indicando que boa parte da  $CTC_{Ca}$ , para estes materiais. Assim os valores mais adequados à CTC destes minerais seria aqueles atribuídos à  $CTC_K$ .

Os valores encontrados para a  $CTC_K$  são compatíveis com os resultados encontrados por Ormsby (1962) para a CTC de caulinitas para partículas entre 0,25 a 44  $\mu m$ , onde os valores de CTC variaram entre 1,28 e 4,62  $cmol_c\ kg^{-1}$ .

Nas frações mais finas do CCA e CRA, a FK pode chegar alcançar valores maiores 50%, valores maiores do que aqueles encontrados para o HC. Contudo, os valores de QKF são menores, deixando claro que valores de FK não devem ser usados para comparar materiais com mineralogia discrepante, pois uma pequena quantidade de um determinado mineral, principalmente a vermiculita, pode proporcionar altos valores de fixação na presença de minerais que apresentam baixa CTC, valores compatíveis com aqueles atribuídos às esmectitas, conforme os valores encontrados por Jaynes e Bigham (1986) e Bajwa (1986).

O CVA apresenta maiores valores de  $CTC_{Ca}$ , de  $CTC_K$ , do que o CCA e CRA para a maioria das frações, devido a uma maior quantidade de micas deficientes em cátions que aparentemente contribuíram para aumentar os valores atribuídos a estas variáveis.

O CCB apresenta menores valores de  $CTC_K$  para todas as frações avaliadas  $> 1\mu m$  do que o CCA, o CRA e o CVA, indicando uma pequena contribuição da  $ASE_c$ . Porém, os valores atribuídos à  $CTC_{Ca}$  do CCB são maiores que aqueles atribuídos ao CCA para as frações  $< 20\mu m$ , embora a pirofilita presente nas frações mais finas tenha contribuído para diluir a QKF destas amostras, devido à ausência de carga estrutural neste mineral. A mica por natureza não apresenta grandes valores de CTC (LIM et al., 1980); porém, os valores encontrados para a fração argila são relativamente altos quando comparado as outras frações, provavelmente devido a presença de minerais expansivos nesta amostra.

Tabela 7. Matriz de correlações para atributos físicos e químicos do CCA, CRA, CVA, CCB e HC.

| <b>Materiaiss</b> | <b>Atributos</b> | <b>CTC<sub>Ca</sub></b>      | <b>CTC<sub>K</sub></b>      | <b>QKF</b>                   | <b>FK</b>                     | <b>DMP***</b> |
|-------------------|------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|---------------|
| CCA               | ASE <sub>e</sub> | 0,9072 <sup>(0,012)*</sup>   | 0,8779 <sup>(0,019)*</sup>  | 0,9449 <sup>(0,0108)*</sup>  | 0,9529 <sup>(0,004)*</sup>    | -0,9325       |
|                   | ASE <sub>t</sub> | 0,8736 <sup>(0,020)*</sup>   | 0,8625 <sup>(0,023)*</sup>  | 0,8745 <sup>(0,020)*</sup>   | 0,9126 <sup>(0,011)*</sup>    | -0,9668       |
|                   | ASE <sub>i</sub> | 0,1538 <sup>(0,514)*</sup>   | 0,1909 <sup>(0,462)*</sup>  | 0,1405 <sup>(0,534)*</sup>   | 0,1504 <sup>(0,519)*</sup>    | -0,4203       |
|                   | DMP***           | -0,8659                      | -0,8657                     | -0,945                       | -0,9349                       |               |
| CRA               | ASE <sub>e</sub> | 0,9195** <sup>(0,010)*</sup> | 0,9307 <sup>(0,002)*</sup>  | 0,8944** <sup>(0,015)*</sup> | 0,8512** <sup>(0,026)*</sup>  | -0,9944       |
|                   | ASE <sub>t</sub> | 0,6583** <sup>(0,096)*</sup> | 0,8514 <sup>(0,009)*</sup>  | 0,6000** <sup>(0,124)*</sup> | 0,6101** <sup>(0,119)*</sup>  | -0,9557       |
|                   | ASE <sub>i</sub> | 0,2482** <sup>(0,392)*</sup> | 0,0265 <sup>(0,758)*</sup>  | 0,3114** <sup>(0,328)*</sup> | 0,2284** <sup>(0,4157)*</sup> | 0,1419        |
|                   | DMP***           | -0,9115**                    | -0,9651                     | -0,8930**                    | -0,8367**                     |               |
| CVA               | ASE <sub>e</sub> | 0,9921** <sup>(0,003)*</sup> | 0,7699 <sup>(0,022)*</sup>  | 0,9409** <sup>(0,006)*</sup> | 0,6189** <sup>(0,114)*</sup>  | -0,9304       |
|                   | DMP              | -0,9521**                    | -0,9363                     | -0,6643**                    | -0,2776**                     |               |
| CCB               | ASE <sub>e</sub> | 0,9990 <sup>(0,001)*</sup>   | 0,9464 <sup>(0,005)</sup>   | 0,8909 <sup>(0,016)</sup>    | 0,3179 <sup>(0,322)*</sup>    | -0,9694       |
|                   | DMP**            | -0,9219                      | -0,9011                     | -0,8347                      | 0,3944                        |               |
| HC                | ASE <sub>e</sub> | 0,3035 <sup>(0,449)*</sup>   | 0,00110 <sup>(0,967)*</sup> | 0,5267 <sup>(0,274)*</sup>   | 0,5609 <sup>(0,251)**</sup>   | -0,8992       |
|                   | DMP**            | -0,1023                      | -0,0276                     | -0,027                       | -0,2808                       |               |

\* P- valor; \*\* um par de valores foi excluído da análise de regressão linear; \*\*\*regressão, ajustada por meio de uma equação potencial; ASE<sub>e</sub>: área superficial específica externa; CTC<sub>Ca</sub>: capacidade de troca de cátions utilizando Ca como cátion índice; CTC<sub>K</sub>: capacidade de troca de cátions utilizando K como cátion índice; QKF: quantidade de potássio fixado; fixação de potássio.

Tabela 8. Capacidade de troca catiônica utilizando Ca ( $CTC_{Ca}$ ) e K ( $CTC_K$ ) como cátion índice, quantidade de potássio fixado (QKF), fixação de potássio (FK) e área superficial externa ( $ASE_e$ ), total ( $ASE_t$ ) e interna ( $ASE_i$ )

| Material | Fração | $CTC_{Ca}$        | $CTC_K$      | QKF          | FK            | $ASE_e$       | $ASE_t$      | $ASE_i$ |
|----------|--------|-------------------|--------------|--------------|---------------|---------------|--------------|---------|
|          |        | $cmol_c\ kg^{-1}$ |              |              | %             | $m^2\ g^{-1}$ |              |         |
| CCA      | Af     | 16,84 ± 2,15      | 5,77 ± 0,24  | 11,07 ± 1,91 | 65,74 ± 2,98  | 28,53 ± 2,09  | 35,12 ± 4,42 | 6,59    |
|          | Am     | 9,85 ± 2,26       | 3,59 ± 1,41  | 6,26 ± 0,85  | 63,55 ± 6,13  | 23,31 ± 0,23  | 26,21 ± 5,14 | 2,90    |
|          | Ag     | 2,97 ± 0,37       | 1,99 ± 0,56  | 0,98 ± 0,19  | 33,00 ± 10,62 | 12,82 ± 0,19  | 19,82*       | 7,00    |
|          | Sf     | 2,33 ± 0,28       | 1,91 ± 0,21  | 0,42 ± 0,07  | 18,03 ± 0,90  | 5,17 ± 0,15   | 8,44 ± 2,03  | 3,27    |
|          | Sg     | 1,49 ± 0,09       | 1,4 ± 0,07   | 0,09 ± 0,02  | 6,04 ± 1,19   | 5,24 ± 0,38   | 7,9*         | 2,66    |
| CRA      | Af     | 14,18 ± 0,56      | 5,11 ± 1,00  | 9,07 ± 1,57  | 63,96 ± 8,50  | 34,52 ± 0,65  | 35,11 ± 0,90 | 0,59    |
|          | Am     | 10,22*            | 4,45 *       | 5,8 *        | 56,59 *       | 25,61 ± 0,59  | 33,07*       | 7,46    |
|          | Ag     | 7,22*             | 3,75 *       | 3,45 *       | 47,92 *       | 21,45 ± 1,36  | 32,34*       | 10,89   |
|          | Sf     | 6,69 ± 1,11       | 3,39 ± 0,30  | 3,3 ± 0,81   | 49,33 ± 3,89  | 11,92 ± 0,53  | 17,07*       | 5,15    |
|          | Sg     | 4,11 ± 0,53       | 2,46 ± 0,64  | 1,65 ± 0,11  | 40,15 ± 6,50  | 9,21 ± 0,58   | 14,29*       | 5,08    |
|          | Ar     | 13,86 ± 0,12      | 2,02 ± 0,05  | 11,84 ± 0,18 | 85,43 ± 0,51  | 7,34 ± 0,36   | 12,15*       | 4,81    |
| CVA      | Af     | 11,41 ± 1,01      | 10,69 ± 0,95 | 0,72 ± 0,06  | 6,31 ± 0,04   | 50,26 ± 1,24  | 60,8*        | 10,54   |
|          | Am     | 23,02 ± 4,88      | 9,05 ± 0,54  | 13,97 ± 4,34 | 60,69 ± 6,15  | 23,97 ± 0,79  |              |         |
|          | Ag     | 21,29 ± 3,08      | 7,87 ± 0,17  | 13,42 ± 3,25 | 63,03 ± 6,22  | 22,43 ± 0,57  |              |         |
|          | Sf     | 7,2 *             | 6,24 *       | 0,96 *       | 13,33 *       | 12,54 ± 0,68  |              |         |
|          | Sg     | 5,39 ± 0,32       | 4,67 ± 0,14  | 0,72 ± 0,46  | 13,36 ± 7,72  | 10,39 ± 0,01  |              |         |
|          | Ar     | 4,55 ± 0,18       | 2,67 ± 0,44  | 1,88 ± 0,26  | 41,32 ± 7,30  | 8,73 ± 0,29   |              |         |
| CCB      | Af     | 18,37 *           | 10,69 *      | 7,68 *       | 41,81 *       | 43,84 ± 0,91  | 139,6*       | 95,76   |
|          | Am     | 11,25 ± 0,20      | 8,62 ± 0,85  | 2,63 ± 1,06  | 23,38 ± 8,98  | 24,7 ± 1,58   |              |         |
|          | Ag     | 4,08 *            | 1,95 *       | 2,13 *       | 52,21*        | 7,61 ± 0,00   |              |         |
|          | Sf     | 2,54 ± 0,35       | 1,42 ± 0,04  | 1,12 ± 0,30  | 44,09 ± 6,01  | 2,65 ± 0,12   |              |         |
|          | Sg     | 1,64 ± 0,25       | 0,49 ± 0,00  | 1,15 ± 0,28  | 70,12 ± 5,01  | 1,32 ± 0,09   |              |         |
| HC       | Af     | 59,63 *           | 36,02 *      | 23,61 *      | 39,59 *       | 87,64 ± 5,25  | 661,66*      | 574,02  |
|          | Am     | N.D               | N.D          | N.D          | N.D           | 76,67 ± 2,94  |              |         |
|          | Ag     | N.D               | N.D          | N.D          | N.D           | 50,12 ± 0,68  |              |         |
|          | Sf     | 44,74 ± 0,87      | 36,96 ± 0,35 | 7,78 ± 0,51  | 17,39 ± 0,81  | 25,79 ± 1,17  |              |         |
|          | Sg     | 35,04 *           | 31,48 *      | 3,56 *       | 10,16 *       | 22,9 ± 0,36   |              |         |
|          | Ar     | 59,81 ± 6,15      | 40,85 ± 1,25 | 18,96 ± 4,92 | 31,70 ± 4,99  | 24,21 ± 1,58  |              |         |

\*Valores resultantes de apenas uma repetição. Af: argila fina; Am: argila média; Ag: argila grossa; Sf: silte fino; Sg: silte grosso; Ar: areia.

#### 4.8 Relação entre a cristalinidade e a área superficial externa e a capacidade de troca catiônica

Os índices Hughes e Brown (1979), Bramão et al. (1952), Amigó et al. (1987) e Aparício-Galán-Ferrel (2006) se correlacionam bem entre si, provavelmente, devido a melhor correlação com o tamanho de partículas para o CCA (Tabelas 5 e 6). No entanto, o índice de Aparício-Galán-Ferrel (2006) apresenta uma menor correlação com a ASE<sub>e</sub>, CTC<sub>K</sub> e CTC<sub>Ca</sub> quando comparados aos índices de Hughes e Brown (1979), Amigó et al. (1987) e Bramão et al. (1952).

Entre as frações do CCA, seria mais recomendável usar o índice de Amigó et al. (1987) e o índice de Hughes e Brown (1979), devidos às melhores correlações com a ASE<sub>e</sub>, CTC<sub>K</sub> e CTC<sub>Ca</sub>. A temperatura de desidroxilação, apesar dos bons resultados encontrados, foi influenciada pela mica presente neste material e, portanto, não deve ser usada (Tabela 5). O índice de Bramão et al. (1952) apresenta altos valores de correlação com os outros índices, assim como com a ASE<sub>e</sub>, CTC<sub>Ca</sub> e CTC<sub>K</sub>; porém essas correlações não são significativas em p-valor < 0,10, provavelmente devido ao número reduzido de amostras avaliadas (Tabelas 6 e 9)

Entre as frações do CRA, o índice de Amigó et al. (1987) e o índice Bramão et al. (1952) são os mais adequados, pois a temperatura de desidroxilação não deve ser levada em consideração para avaliar a cristalinidade de caulins com diferentes quantidades na caulinita e/ou haloisita, apesar dos altos valores atribuídos ao coeficiente de determinação. O índice Hughes e Brown (1979) apresenta baixos valores de correlação com os outros índices, assim como com a ASE<sub>e</sub>, CTC<sub>Ca</sub> e CTC<sub>K</sub>.

Ao relacionar a cristalinidade de caulinitas e haloisitas às outras variáveis, é necessário encontrar um índice de cristalinidade adequado ao conjunto de amostras, pois, do contrário, será muito difícil encontrar coeficientes de determinação expressivos e significativos (Tabela 9).

O índice Bramão et al. (1952) e o índice de Amigó et al. (1987) apresentam melhores correlação com a ASE<sub>e</sub>, CTC<sub>K</sub> e CTC<sub>Ca</sub>, do que os outros índices; no entanto, com base nos coeficientes de determinação, o índice Bramão et al. (1952) parece ser o mais adequado para a análise do CCA e CRA simultaneamente. Porém, quando a correlação é feita simultaneamente nos dois materiais, o valor do coeficiente de determinação decresce; no entanto, é maior que aquele atribuído aos outros índices.

O decréscimo nos valores do coeficiente de determinação se deve à sobreposição de intervalos, ou seja, valores de cristalinidade distintos associados aos valores próximos de ASE<sub>e</sub>, CTC<sub>Ca</sub> ou CTC<sub>K</sub>; ou o contrário, que ocorre devido não só às diferenças mineralógicas existentes entre a caulinita e haloisita, mas também a natureza dos outros minerais identificados em cada que material que afetam de forma diferenciadas os valores de ASE<sub>e</sub>, CTC<sub>Ca</sub> ou CTC<sub>K</sub>.

Tabela 9. Matriz de correlação entre os índices de cristalinidade e as propriedades físicas e químicas de caulins para o CCA , CRA e para o CCA e CRA, simultaneamente.

| <b>Materiais</b> | <b>Atributos</b> | <b>ASE<sub>e</sub></b>      | <b>CTC<sub>Ca</sub></b>     | <b>CTC<sub>K</sub></b>      |
|------------------|------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| CCA e CRA        | HeB              | -0,1354 <sup>(0,266)*</sup> | -0,2479 <sup>(0,119)*</sup> | -0,2052 <sup>(0,162)*</sup> |
|                  | LMA              | 0,4484 <sup>(0,485)*</sup>  | 0,252 <sup>(0,169)*</sup>   | 0,3620 <sup>(0,087)*</sup>  |
|                  | α/β              | 0,7471 <sup>(0,003)*</sup>  | 0,2649 <sup>(0,156)*</sup>  | 0,6568 <sup>(0,008)*</sup>  |
|                  | TD               | -0,0026 <sup>(0,881)*</sup> | -0,0794 <sup>(0,401)*</sup> | -0,0293 <sup>(0,615)*</sup> |
| CCA              | HeB              | -0,8906 <sup>(0,016)*</sup> | -0,9397 <sup>(0,006)*</sup> | -0,895 <sup>(0,015)*</sup>  |
|                  | LMA              | 0,7906 <sup>(0,044)*</sup>  | 0,7499 <sup>(0,058)*</sup>  | 0,78319 <sup>(0,046)*</sup> |
|                  | α/β              | 0,8614 <sup>(0,243)*</sup>  | 0,966 <sup>(0,118)*</sup>   | 0,9800 <sup>(0,065)*</sup>  |
|                  | TD               | -0,8929 <sup>(0,014)*</sup> | -0,8605 <sup>(0,023)*</sup> | -0,8500 <sup>(0,026)*</sup> |
|                  | AGF              | -0,5637 <sup>(0,144)*</sup> | -0,4512 <sup>(0,214)*</sup> | -0,4871 <sup>(0,190)*</sup> |
| CRA              | HeB              | -0,3115 <sup>(0,248)*</sup> | -0,0000 <sup>(0,998)*</sup> | -0,3744 <sup>(0,197)*</sup> |
|                  | LMA              | 0,8526 <sup>(0,077)*</sup>  | 0,8825 <sup>(0,061)*</sup>  | 0,8299 <sup>(0,089)*</sup>  |
|                  | α/β              | 0,9829 <sup>(0,001)*</sup>  | 0,2100 <sup>(0,361)*</sup>  | 0,9200 <sup>(0,003)*</sup>  |
|                  | TD               | 0,8725 <sup>(0,006)*</sup>  | 0,3478 <sup>(0,218)*</sup>  | 0,8150 <sup>(0,014)*</sup>  |

\* p- valor; HeB: índice de Hughes e Brown (1979); LMA: Índice de Amigó et al. (1987); α/β: Índice de Bramão et al. (1952); TD: temperatura de desidroxilação da caulinita e haloisita; AGF: índice de Aparício-Galán-Ferrel (2006). ASE<sub>e</sub>: área superficial específica externa; CTC<sub>Ca</sub>: capacidade de troca de cátions utilizando Ca como cátion índice; CTC<sub>K</sub>: capacidade de troca de cátions utilizando K como cátion índice.

## 5 CONCLUSÕES

O fracionamento físico contribuiu para a identificação de minerais que não puderam ser observados no material original. No CRA, foi identificado zircão na fração silte grosso e vermiculita na fração areia, assim como minerais de argila 2:1 nas frações argila fina, argila média e argila grossa. No CVA, foi identificada bassanita e a calcita na argila média e argila grossa. No CCB, foi identificado rutilo no silte grosso, caulinita e um outro silicato na fração argila média e grossa. No HC, foi identificada faialita na fração argila grossa.

No CVA, a glauconita foi concentrada na fração argila fina. No CCB, uma mica foi concentrada na fração areia (primária) e outra na fração argila fina (secundária). No HC, foi concentrada caulinita e esmectita na fração argila fina.

Os índices de cristalinidade da caulinita e da haloisita apresentam comportamentos distintos em função da mineralogia presente em cada material, sendo o índice mais adequado ao conjunto de amostras analisado o índice de Bramão et al. (1952), devido a melhor correlação encontrada com a  $ASE_e$ ,  $CTC_{Ca}$  e  $CTC_K$ , que indica um aumento dos valores destes atributos com o decréscimo da cristalinidade.

Os valores de  $ASE_e$  são relacionados ao diâmetro de partículas por uma função potencial, a qual também se aplica a  $CTC_{Ca}$  e  $CTC_K$ , devido à estreita relação entre estas variáveis e a  $ASE_e$ .

A fixação de potássio (FK) não apresenta correlações significativas ( $p < 77,76$ ) com o tamanho de partículas nos materiais estudados e pode ser melhor explicada pela mineralogia encontrada em cada fração. No entanto, existe uma relação linear positiva significativa ( $p < 0,001$ ) entre a quantidade de potássio fixado ( $cmol_c kg^{-1}$ ) e o tamanho de partículas, que ocorre devido à presença de minerais expansivos nas frações mais finas.

Uma grande parte dos valores atribuídos à  $CTC_{Ca}$  dos caulins é proveniente de cargas permanentes, devido à presença de minerais expansivos nos materiais estudados, que, depois de contabilizados, indicam valores de CTC entre 1,4 e 5,77  $cmol_c Kg^{-1}$  e 2,02 e 5,11  $cmol_c Kg^{-1}$ , respectivamente, para a caulinita e haloisita, conforme o tamanho das partículas.

## REFERÊNCIAS

- AIDE, M. T.; CWICK, G. J.; CUMMINGS, M. F. Clay mineralogy and potassium status of selected soils in the glacial Lake Agassiz region of central Manitoba. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 79, p. 141-148, 1999.
- ALEXIADES, C. A.; JACKSON, M. L. Quantitative determination of vermiculite in soils. **Soil Science Society of America**, v. 29, p. 522-527, 1965.
- ALLEN, B. L.; HAJEK, B. F. Mineral occurrence in soil environments. In: DIXON, J.B. ; WEED, S.B. (Ed.). **Mineral in soil environments**. 2.ed. Soil Science Society of America, Madison. 1989. p. 199-278.
- AMIGO, J. M.; BATISTA, J.; GARCÍA AGRAMUT, M. J.; SANZ, M.; GALVÁN, J. Crystallinity of lower Cretaceous kaolinite of Turuel. In: GALÁN, E.; PÉREZ RODRÍGUEZ, J. L.; CORNEJO, J. (Ed.). **EUROCLAY Conf.**; Sevilla 1987; Sevilla, Espanha, p. 74-75, 1987.
- CERATO, A. B.; LUTENEGGER, A. J. Determination of surface area of fine-grained soils by the ethylene glycol monoethyl ether (EGME) method. **Geotechnical Testing Journal**, v. 25, p. 315-312, 2002.
- APARÍCIO, P.; GALÁN, E. Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements. **Clays and Clay Minerals**, v. 47, p. 12-27, 1999.
- APARÍCIO, P.; GALÁN, E.; FERRELL, R. E. A new kaolinite order index based on XRD profile fitting. **Clay Minerals**, v. 41, p. 811-817, 2006.
- ASCE, Y. Y. M.; ASCE, A. K. P. E. Comparison of methods for determining specific surface area of soils. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, v. 132, p. 931-936, 2006.
- ASKEGAARD, M.; ERIKSEN, J.; OLESEN J. E. Exchangeable potassium and potassium balances in organic crop rotations on a coarse sand. **Soil Use Management**, v. 19, p. 96-103, 2003.
- BAJWA, M. I. Soil clay mineralogy in relation to fertility management: Effect of soil clay mineral composition on potassium fixation under conditions of upland rice soil. **Fertilizer Research**, v. 57, p. 93-197, 1986.
- BAILEY, S.W. Halloysite - A critical assessment. In: FARMER V. C.; TARDY, Y. (Ed.). **Proceedings of 9th International Clay Conference**, Strasbourg, France. Sciences Geologiques Memoire, 1990. p. 89-98.



BAILEY, S.W. Structures of layer silicates. in: Brindley G.W.; Brown, G. (Ed.). **Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification**. Mineralogical Society, London: 1980. p. 1-123.

BALDINELLI, C.; FRANCESCHELLI, M.; LEONI, L.; MEMMI, I. Ferrimuscovite and celadonite substitutions in muscovite from Fe<sup>3+</sup>-rich low-grade psammitic rocks (Northern Appennines, Italy). **Lithos**, v. 23, p. 201-208, 1989.

BAKER, L. L.; REMBER, W. C.; SPRENKE, K. F.; STRAWN, D. G. Celadonite in continental flood basalts of the Columbia River Basalt Group. **American Mineralogist**, v. 97, p. 1284-1290, 2012.

BARSHAD, I.; KISHK, F. M. Factors affecting potassium fixation and cation exchange capacities of soil vermiculite clays. **Clays and Clay Minerals**, v. 18, p. 127-137, 1970.

BATES, T. F.; HILDEBRAND, F.A.; SWINEFORD, A. Morphology and structure endelite and halloysite. **American Mineralogist**, v. 6, p. 237-248, 1950.

BESSON, G.; DRITS, V. A. Refined relationships between chemical composition of dioctahedral fine-grained mica minerals and their infrared spectra within the OH stretching region. Part I: Identification of the OH stretching bands. **Clays and Clay Minerals**, v. 45, p. 158-169, 1997a.

BESSON, G.; DRITS, V. A. Refined relationships between chemical composition of dioctahedral fine-grained mica minerals and their infrared spectrum within the OH stretching region. Part II: The main factors affecting OH vibrations and quantitative analysis. **Clays and Clay Minerals**, v. 45, p. 170-183, 1997b.

BOUABID, R.; BADRAOUI, M.; BLOOM, P. R. Potassium fixation and charge characteristics of soil clays. **Soil Science Society of America Journal**, v. 55, p. 1493-1498, 1991.

BOTINELLY, T. A review of the minerals of the alunite-jarosite, beudantite, and plumbogummite groups. **Journal of Research of the United States Geological Survey**, v. 4, p. 213-216, 1976.

BRAMÃO, L.; CADY, J. G.; HENDRICKS, S. B.; SWERDLOW, M. Criteria for the characterization of kaolinite, halloysite, and a related mineral in clays and soils, **Soil Science**, v. 73, p. 273-287, 1952.

BRINDLEY, G.W. Kaolin, serpentine, and kindred minerals. In: BROWN, G. (Ed.). **The X-ray Identification and Crystal Structure of Clay Minerals**. London: Mineralogical Society, 1961, p. 51-131.

BRINDLEY, G. W.; KAO, C. C.; HARRISON, J. L.; LIPSICAS, M.; RAYTHATHA, R. Relation between structural disorder and other characteristics of kaolinites and dickites. **Clays and Clay Minerals**, v. 34, p. 239-249, 1986.

BROWN, G.; NORRISH, M. L. Hydrous micas. **Mineralogical Magazine**, v. 29, p. 929-932, 1952.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multi-molecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

BUCKLEY, H. A.; BEVAN, J. C.; BROWN, K. M.; JOHNSON, L. R.; FARMER, V. C. Glauconite and celadonite: two separate mineral species. **Mineralogical Magazine**, v. 42, p. 373-382, 1978.

CARTHEW, A. R. The quantitative estimation of kaolinite by differential thermal analysis. **American Mineralogist**, v. 52, p. 293-298, 1955.

CARTER, D. L.; HEILMAN, M. D.; AND GONZALEZ, C. L. Ethylene Glycol Monoethyl Ether for Determining Surface Area of Silicate Minerals. **Soil Science**, v. 100, p. 356-360, 1965.

CARTER, D. L.; MORTLAND, M. M.; KEMPER, W. D. Specific surface. In: KLUTE, A. (Ed). **Methods of soil analysis. Part 1. Physical and mineralogical methods**. 2nd. Madison: American Society of Agronomy and Soil Science Society of America. 1986. p. 413-423.

CAVALHEIRO, E. T. G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; CHIERICE, G. O. Influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas, **Química Nova**, v. 18, p. 305-308, 1995.

CHURCHMAN, G. J.; WHITTON, J. S.; CLARIDGE, G. G. C; THENG, B. K. G. Intercalation method using formamide for differentiating halloysite from kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, v. 32, p. 241-248, 1984.

CHURCHMAN, G.J.; THENG, B. K. G. Interactions of halloysites with amides: Mineralogical factors affecting complex formation. **Clay Minerals**, v. 19, p. 161-175, 1984.

CHURCHMAN, G. J.; GILKES R. J. Recognition of intermediates in the possible transformation of halloysite to kaolinite in weathering profiles. **Clay Minerals**, v. 24, p. 579-590, 1989.

CHURCHMAN, G. J. Relevance of different intercalation tests for distinguishing halloysite from kaolinite in soils. **Clays and Clay Minerals**, v. 38, p. 591-599, 1990.

COSTA, A. C. S. **Iron oxide mineralogy of soils derived from volcanic rocks in the Paraná River Basin, Brazil**. 1996. 243 f. Thesis (Ph. D)–The Ohio State University, Columbus, 1996.

COSTA, A. C. S. BIGHAM, J. M. ; RHOTON, F. E.; TRAINA, S. J. Quantification and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in southern Brazil. **Clays and Clay Minerals**, v. 47, p. 466-473, 1999.

COSTA, A. C. S.; BIGHAM, J. M. Óxidos de ferro. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo**: Conceitos básicos. Parte 1. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 505-572.

CORRÊA, M. M.; KER, J. C.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; FONTES, M. P. F.; CURTI, N. Propriedades cristalográficas de caulinitas de solos do ambiente Tabuleiros Costeiros, Amazônia e Recôncavo Baiano. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 1857-1872, 2008.

CRAIG, D. C.; LOUGHNAN, F. C. Chemical and mineralogical transformations accompanying the weathering of basic volcanic rocks from New South Wales. **Australian Journal of Soil Research**, v. 2, p. 218-34. 1964.

DELVAUX, B.; HERBILLON, A. J.; DUFEY, J. E.; VIELVOYE, L. Surface properties and clay mineralogy of hydrated halloysitic soil clays. I. Existence of interlayer  $K^+$  specific sites. **Clay Minerals**, v. 25, p. 129-130, 1990.

DIXON, J. B. Kaolin and serpentine group minerals. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Ed.). **Minerals in soil environments**. 2nd. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 467-525.

DOUGLAS, L. A. Vermiculites. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Ed.). **Minerals in soil environments**. 2 nd. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 635-674.

FAJNOR, V. S.; JESENÁK, K. Differential thermal analysis of montmorillonite. **Journal of Thermal Analysis**, v. 46, p. 489-493, 1996.

FANNING, D. S.; KERAMIDAS, V. Z.; EL-DESOKY, M. Micas. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (Ed.). **Minerals in soil environments**. Madison: Soil Science Society of America, p. 551-634, 1989.

FERREIRA, D. F. **Análise estatística por meio do SISVAR (Sistema para Análise de Variância) para Windows versão 4.0**. In: Reunião anual da região brasileira da sociedade internacional de biometria, 45 2000, São Carlos. Anais... São Carlos: UFSCar. p. 255-258, 2000.

FIORE, S.; HUERTAS F. J.; HUERTAS, F.; LINARES, J. Morphology of kaolinite crystals synthesized under hydrothermal conditions. **Clays and Clay Minerals**, v. 43, p. 353-360, 1995.

FIALIPS, C. I; PETIT S.; DECARREAU, A.; BEAUFORT, D. Influence of synthesis pH on kaolinite “crystallinity” and surface properties. **Clays and Clay Minerals**, v. 48, p. 173-184, 2000.

FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, v. 58, p. 627-646, 2001.

FOSTER, M. D. **Water content of micas and chlorites**. U.S. Geological Survey Professional Paper. 1964. 474 p.

FROST, R. L.; KRISTÓF, J.; HORVÁTH, E.; KLOPROGGE, J. T. Vibrational spectroscopy of formamide-intercalated kaolinites. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 56, p. 1191- 1204, 2000a.

FROST, R. L.; RUAN, H.; KLOPROGGE, J. T.; GATES, W.P. Dehydration and dehydroxylation of nontronites and ferruginous smectite. **Thermochemica Acta**, v. 346, p. 63-72, 2000b.

GALÁN, E.; APARICIO, P.; GONZÁLEZ, I.; MIRAS, A. Contribution of multivariate analysis to the correlation of some properties of kaolin with its mineralogical and chemical composition. **Clay Minerals**, v. 33, p. 65-75, 1998.

GILKES, R. J, PALMER, B. Synthesis, properties and dehydroxylation of members of the crandallite-goyazite series. **Mineralogical Magazine**, v. 47, p.221-227, 1983.

GRAMS 8.0, **Thermo Fisher Scientific**, 2007.

GRIM, R.E. **Clay mineralogy**. 2.ed. New York: McGraw-Hill, 1968. 596 p.

GUGGENHEIM, S.; ALIETTI, A.; BAIN, D. C.; DRITS, V. A.; FORMOSO, M. L. L.; GALAN, E.; HUDNALL, W.; KÖSTER, H. M.; PAQUET H.; WATANABE, T. **Report of the Association Internationale Pour l'Etude Des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 1996**. Clay Minerals, v. 32, p. 493-495, 1997.

HINCKLEY, D. Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the Coastal Plain of Georgia and South Carolina. **Clays and Clay Minerals**, v. 11, p. 229-235, 1963.

HIEMENZ, P.C. **Principles of colloid surface chemistry**. 2.ed. New York: Marcel Dekker, 1986. 650 p.

HOWER, J.; MOWATT, T. C. The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonites. **American Mineralogist**, v. 51, p. 825-854, 1966.

HUANG, P.M. Chemistry of potassium in soils. In: TABATABAI, M.A., SPARKS, D.L. (Ed.). **Chemical Processes in Soils**. Soil Science Society of America, Madison. 2005. p. 227-292.

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

IANOVICI, V.; NEACSU, G.; NEACSU, V. Pyrophyllite occurrences and their genetic relations with the kaolin minerals in Romama. **Bull. Mineral**, v. 104, p. 768-775, 1981

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **Informações e análises da economia mineral brasileira**. 6. ed. 2011. Disponível em: <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00000284.pdf>>. Acesso em: 24 mar. 2013.

ISHIDA, D. A. **Caracterização e gênese de solos e de depósitos de caulim associado, São Gabriel da Cachoeira - Am.** 2010. 170 f. Tese (Doutorado)–Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

JACKSON, M. L. **Soil Chemical Analysis – Advanced Course**. Madison: Wisconsin, 1975. 991p.

JAYNES, W. F.; BIGHAM, J. Multiple cation-exchange capacity measurements on standard clays using a commercial mechanical extractor. **Clays and Clays Minerals**, v. 34, p. 93-98, 1986.

JIANG, W.T.; PEACOR, D.R.; ESSENE, E.J. Clay minerals in the MacAdams sandstone, California: Implications for substitution of  $H_3O^+$  and  $H_2O$  and metastability of illite. **Clays and Clay Minerals**, v. 42, p. 35-45, 1994.

JOFFE, J. S.; LEVINE, A. K. The relation of potassium fixation to the exchange capacity of soils. **Soil Science Society of America**, v. 4, p. 157-161, 1939.

JONGMANS, A. G.; VAN OORT, F.; DENAIX, L.; JAUNET, A.M. Mineral micro- and nano-variability revealed by combined micromorphology and in situ sub-microscopy. **Catena**, v. 35, p. 259-279, 1999.

JOUSSEIN, E.; PETIT, S.; CHURCHMAN, J.; THENG, B.; RIGHI, D.; DELVAUX, B. Halloysite clay minerals - A review. **Clays and Clays Minerals**, v. 40, p. 383-426, 2005.

JOUSSEIN, E.; PETIT, S.; FIALIPS, C.; VIEILLARD, P.; RIGHI, D. Differences in the dehydration-rehydration behavior of halloysites: new evidences and interpretations. **Clays and Clays Minerals**, v. 54, p. 473-484, 2006.

KIM, W.; SUH, C. Y.; CHO, S.W.; ROH, K.M.; KWON, H.; SONG, K.; SHON, I.J. A new method for the identification and quantification of magnetite–maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique. **Talanta**, v. 94, p. 348– 352, 2012.

KARATHANASIS, A.D. Thermal analysis of soil minerals. IN: ULERY, A.L.; DREES, L.R. (Ed.). **Methods of Soil Analysis: Part 5. Mineralogical Methods**, Madison, Soil Science Society of America. 2008. p. 117-160.

KELLER, W. D. Scan electron micrographs of kaolins collected from diverse origins-III. Influence of parent material on flint clays and flint-like clays. **Clays and Clay Minerals**, v. 24, p. 262-264, 1976.

KODAMA, H.; BRYDON, J.E. Dehydroxilation of microcrystalline muscovite. **Transactions of the Faraday Society**, v. 64, p. 3112-3119, 1968.

KOHYAMA, N.; FUKUSHIMA K.; FUKAMI, A. Observation of the hydrated form of tubular halloysite by an electron microscope equipped with an environmental cell. **Clays and Clay Minerals**, v. 26, p. 25-40, 1978.

KOMADEL, P.; MADEJOVA, J.; STUCKI, J.W. Structural Fe(III) reduction in smectites. **Applied Clay Science**, v. 34, p. 88-94, 2006.

LIÈTARD, O. **Contribution a l'etude des proprietes physicochimiques, cristallographiques et morphologiques des kaolins**. 1977. 243 f. (Ph. D)–Nancy University, France, 1977.

LIM, C. H.; JACKSON, M. L.; KOONS, R. D.; HELMKE, P. A. Kaolins:sources of differences in cation-exchange capacities and cesium retention. **Clays and Clay Minerals**, v. 28, p. 223-229, 1980.

LOMBARDI, G. Compositional and structural variations in the size fractions of a sedimentary and a hydrothermal kaolin. **Clays and Clay Minerals**, v. 35, p. 321-335, 1987.

MA, C.; EGGLETON, R. A. Cation exchange capacity of kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, v. 47, p. 174-180, 1999.

MACKENZIE, K. J. D.; BROWN, I. W. M.; MEINHOLD, R. H.; BOWDEN, M. E. Thermal reactions of pyrophyllite studied by high-resolution solid state  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  nuclear magnetic resonances spectroscopy. **American Ceramic Society Journal**, v. 68, p. 266-272, 1985.

McKEAGUE, J.A. **Manual on soil sampling and methods of analysis**. 2 nd. Ottawa, Canadian Society of the Soil Science, 1978. 212 p.

MALLA, P.B. Vermiculites. In: DIXON, J.B. ; SCHULZE, D.G. (Ed.). **Soil mineralogy with environmental applications**. Madison: Soil Science Society of America, 2002. p. 501-529.

McRAE, S. G. Glauconite. **Eart-Science Reviews**, v. 8, p. 397-440, 1972.

MEYERS, K. S.; SPEYER, R. F. Thermal analysis of clays. In: BROWN, M. E.; GALLAGHER, P. K. (Ed.). **Handbook of thermal analysis and calorimetry**, New York: Elsevier. 2003. p. 261-306.

MELO, V.F.; WYPYCH, F. Caulinita e haloisita. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo**. Conceitos básicos. Parte 1. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. v. 1, p. 427-504.

MELO, F. A. F. **Fertilidade do solo**. Piracicaba, Nobel: 1983. 400 p

MOORE, D. M.; REYNOLDS JR., R. C. **X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. 2nd. New York: Oxford University, 1997. 378 p.

MURASHKINA, M. A.; SOUTHARD, R. J.; PETTYGROVE, G. S.. Silt and fine sand fractions dominate K fixation in soils derived from granitic alluvium of the San Joaquin Valley, California. **Geoderma**, v. 141, p. 283–293, 2007.

MURRAY, H.H. **Applied Clay Mineralogy**, Elsevier, Developments in Clay Science 2, 2007. 180 p.

MURRAY, H. H.; KELLER, W. D. Kaolins, kaolins and kaolins. In: MURRAY, H. H.; BUNDY, W. M.; HARVEY, C. C. (Ed.). **Kaolin Genesis and Utilizations**. Boulder: Clay Minerals Society. 1993. p. 1-24.

MURRAY, H. H.; LYONS, S. C. Further correlation of kaolinite Crystallinity with chemical and physical properties. **Clays and Clays Minerals**, v. 6, p. 11-17, 1960.

NAGASAWA, K. Kaolin minerals: In SUDO, T.; SHIMODA S.(Ed.). **Developments in Sedimentology**, 26, New York: Clays and Clay Minerals of Japan. 1978. p.189-219.

NEUENDORF, K.K.E.; MEHL, J.P. JR.; JACKSON, J.A. (Ed.). **Glossary of geology**. 5 ed. Alexandria: American Geological Institute, 2008, 779 p.

NORO, H. Hexagonal platy halloysite in an altered tuff bed, Komaki city, Aichi prefecture, Central Japan. **Clay Minerals**, v. 21, p. 401-415, 1986.

OSBORNE, M.; HASZELD, R. S.; FALLICK, A. E. Variation in kaolinite morphology with growth temperature in isotopically mixed pore-fluids, Brent group, UK north sea. **Clay Minerals**, v. 29, p. 591-608, 1994.

ORMSBY, W. C.; SHARTSIS, J. M.; WOODSIDE, K. H. Exchange behavior of kaolins of varying degrees of crystallinity. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 45, p. 361-366, 1962.

PAGE, J. B.; BAVER, L. D. Ionic size in relation to fixation of cations by colloidal clay, **Soil Science Society of America**, v. 4, p. 150-155, 1940.

PIGA, L .Thermogravimetry of a kaolinite-alunite ore. **Thermochimica Acta**, 265, 177-187. 1995.

PAL, Y.; WONG, M.T.F.; GILKES, R.J.The forms of potassium and potassium adsorption in some virgin soils from southwestern Australia. **Australian Journal of Soil Research**, v.37, p.695-709. 1999.

PARADIS, S.; VELDE, B.; NICOT, E. Chloritoid-pyrophyllite-rectorite facies rocks from Brittany, France. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 83, p. 342-347, 1983.

PARFITT, R. L. Potassium-calcium exchange in some New Zealand soils. **Australian Journal of Soil Research**, v. 30, p. 145-158, 1992.

- RAJI, B. V.. **Avaliação da fertilidade do solo**. 3. ed. Piracicaba: Instituto Potassa - Fosfato, 1991. 142 p.
- RANGE, K.J.; WEISS, A. Uber das verhalten von kaolinitit bei hohen Drücken. **Ber Duet Keram Ges**, v. 46, p. 231-288, 1969.
- REID-SOUKUP, D.; ULREY, A.L. Smectites.. In: DIXON, J.B.; SCHULZE, D.G. (Ed.). **Soil Mineralogy with Environmental Applications**. Madison, Soil Science Society of America, 2002. p.467-499.
- RHOADES, J.D. Cation exchange capacity. In: PAGE, A.L.; MILLER, R.H.; KEENEY, D.R. (Ed.). **Methods of Soil Analysis: Part 2. Chemical and Microbiological Properties**. Madison: American Society of Agronomy. 1982. p. 149-157.
- ROSENBERG, P. E. The nature, formation, and stability of end-member illite: A hypothesis. **American Mineralogist**, v. 87, p. 103-107, 2002.
- SAHA, U.K.; INOUE, K. Hydroxy-interlayers in expansible layer silicates and their relation to potassium fixation. **Clays Clay Minerals**, v. 46, p. 556-566, 1998.
- SANTAMARINA, J.C.; KLEIN, K.A.; WANG, Y.H.; PRENCKE, E. Specific surface area: determination and relevance. **Canadian Geotechnical Journal**, v.39, p.233-241, 2002.
- SAWHNEY, B. L. Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: A review. **Clays and Clay Minerals**, v. 20, p. 93-100, 1972.
- SCHULZE, D. G. 2005. Clay Minerals. In: HILLEL, D. (Ed.). **Encyclopedia of soils in the environment**. Oxford: Elsevier, 2005. v.1, p. 22-28.
- SCHULZE, D. G. An Introduction to Soil Mineralogy. In: J.B. DIXON; D.G. SCHULZE. (Ed.). **Soil Mineralogy with Environmental Applications**. Madison, Soil Science Society of America, 2002, p. 1-35.
- SCHOMBURG, J.; ZWAHR, H. Thermal differential diagnosis of mica mineral group. **Journal of Thermal Analysis**, v.48, p.135-139, 1997.
- SHAHID, S. A.; JENKINS, D. A. ; GILL, K. H. Potassium fixation by the clay minerals of the Lyallpur soil series. **Pakistan Journal of Agricultural Sciences**. v. 28, p. 99-102, 1991.
- SMYKATZ-KLOSS, W. **Differential Thermal Analysis**. Berlin: Springer-Verlag, 1974, 185 p.
- SMYKATZ-KLOSS, W. Application of differential thermal analysis in mineralogy. **Journal of Thermal Analysis**, v. 23, p. 15- 44, 1982.



SMYKATZ-KLOSS, W.; HEIDE, K.; KLINKE, W. Applications of thermal methods in the geosciences. In: BROWN, M.E.; GALLAGHER, P.K. (Ed.). **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Volume 2. Applications to Inorganic and Miscellaneous Materials.** Elsevier, p. 451- 593, 2003.

SPARKS, D.L. **Environmental Soil Chemistry.** 2.nd. San Diego: Academic Press, 2003. 352 p.

SPOSITO, G. **The Chemistry of Soils.** 2 ed. New York: Oxford University Press. 2008. 321 p.

STOCH, L. **Mineraly Ilaste (“Clay Minerals”).** Warsaw: Geological Publishersp, p. 186-193, 1974.

STUCKI, J.W.; LEE, K.; ZHANG, L.Z.; LARSON, R.A. Effects of iron oxidation state on the surface and structural properties of smectites. **Pure and Applied Chemistry**, v.74, p. 2145-2158, 2002.

SUDO, T.; SHIMODA, S.; YOTSUMOTO, H.; AITA, S. **Developments in Sedimentology: Electron micrographs of Clay minerals.** Tokyo, Kodansha LTD e Elsevier Scientific Publishing Company, 1981.v. 31. 203 p.

TAN, K.R.; HAJEK, B.F.; BARSHAD, I. Thermal Analysis Techniques. In: KLUTE, A. (Ed.) **Methods of soil analysis: Part 1. Physical and mineralogical methods.** Madison: American Society of Agronomy and Soil Science Society of America. 1986. p. 151-183.

TISDALE, S. L.; NELSON, W. L.; BEATON, J. D.; HAVLIN, J. L. **Soil fertility and fertilizers.** 5 th. New York: Macmillan, 1985. 634 p.

TOLEDO, M.C.M. Os fosfatos aluminosos da serie da crandalita: uma revisão. **Revista do Instituto Geologico.** São Paulo, v. 20, p. 49-63, 1999.

TOMURA, S.; SHIBASAKI, Y.; MIZUTA, H. Spherical kaolinite: synthesis and mineralogical properties. **Clays and Clay Minerals**, v. 31, p. 413-421, 1983.

TROEH, F. R.; THOMPSON, L. M. Potassium . In\_\_\_\_\_: **Soils and Fertility.** New York: Oxford. 1993. p. 235-252.

VELHO, J.A.; GOMES, C. Characterization of portuguese kaolins for the paper industry: Beneficiation through new delamination techniques. **Applied Clay Science**, v. 6, p. 155-170, 1991.

WEIR, A. H. Potassium retention in montmorillonites, **Clay Minerals**, v. 6, p. 17-22, 1965.

WILSON, I. R.; SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P. Kaolin and halloysite deposits of Brazil clay minerals, **Clay Minerals**, v. 4, p. 697-716, 2006.

WHITTING, L.D.; ALLARDICE, W.R. X-ray diffraction techniques. In: KLUTE, A. (Ed.). **Methods of soil analysis. Part 1. Physical and mineralogical methods**. 2 ed. Madison: American Society of Agronomy, p. 331-359, 1986.

WHITE, G.N.; DIXON, J.B. Kaolin-serpentine mineral. In: DIXON, J.B.; SCHULZE, D.G.. (Ed.). **Soil Mineralogy with Environmental Applications**. Madison. Soil Science Society of America, 2002, p. 389-414.

## **ANEXOS**

**Anexo A.** Atributos cristalográficas dos minerais identificados nos materiais estudados.

| Mineral                     | Código de Referência | Fórmula Química   | Dimensões da célula unitária (nm) |        |        | Eixos Cristalográficos |         |          | Sistema Cristalográfico | Grupo espacial |
|-----------------------------|----------------------|---|-----------------------------------|--------|--------|------------------------|---------|----------|-------------------------|----------------|
|                             |                      |   | a                                 | b      | c      | $\alpha$               | $\beta$ | $\gamma$ |                         |                |
| Caulinita 1A                | 01-078-1996          | Al <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub>  | 0,5155                            | 0,8945 | 0,7405 | 91,700                 | 104,862 | 89,822   | Triclínico              | C1             |
| Caulinita 1A                | 01-080-0885          | Al <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub>  | 0,5156                            | 0,8944 | 0,7405 | 91,700                 | 104,840 | 89,830   | Triclínico              | C1             |
| Haloisita-7A                | 00-009-0453          | Al <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub>  | 0,5125                            | 0,5125 | 0,7300 | 90,000                 | 90,0000 | 120,000  | Hexagonal               | P              |
| Muscovite 2M <sub>1</sub>   | 01-086-1384          | K <sub>0,932</sub> Al <sub>2</sub> (Al <sub>0,932</sub> Si <sub>3,068</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>1,744</sub> F <sub>0,256</sub> | 0,5180                            | 0,8993 | 2,0069 | 90,000                 | 95,690  | 90,000   | Monoclínico             | C2/c           |
| Muscovita-1M                | 00-007-0025          | KAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>  | 0,5208                            | 0,8995 | 1,0275 | 90,000                 | 101,600 | 90,000   | Monoclínico             | C2/m           |
| Glauconita-1M               | 00-009-0439          | K(Fe, Al) <sub>2</sub> (Si, Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>  | 0,5234                            | 0,9066 | 1,0160 | 90,000                 | 100,500 | 90,000   | Monoclínico             | C2/m           |
| Illite-2M <sub>1</sub> [NR] | 00-026-0911          | (K, H <sub>3</sub> O)Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>  | 0,5190                            | 0,9000 | 2,0160 | 90,000                 | 95,180  | 90,000   | Monoclínico             | C2/m           |
| Pirofilita-2M               | 00-046-1308          | Al <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>   | 0,5175                            | 0,8902 | 1,8673 | 90,000                 | 100,100 | 90,000   | Monoclínico             | C2/m           |
| Montmorilonita-             | 00-029-1498          | Na <sub>0,3</sub> (Al, Mg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O                          | 0,5165                            | 0,5165 | 1,5540 | 90,000                 | 90,000  | 120,000  | Hexagonal               | P              |
| Montmorillonite-            | 00-012-0219          | Na <sub>0,3</sub> (Al, Mg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> OH <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O                            | 0,5195                            | 0,5195 | 1,7930 | 90,000                 | 90,000  | 120,000  | Hexagonal               | P              |
| Nontronite-15A              | 00-029-1497          | Na <sub>0,3</sub> Fe <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O                                | 0,5210                            | 0,5210 | 1,4880 | 90,000                 | 90,000  | 120,000  | Hexagonal               | P              |
| Diaspora                    | 01-074-1879          | AlO(OH)   | 0,4400                            | 0,9390 | 0,2840 | 90,000                 | 90,000  | 90,000   | Ortorombico             | Pbnm           |
| Alunita                     | 00-014-0136          | KAl <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>  | 0,6982                            | 0,6820 | 1,7320 | 90,000                 | 90,000  | 120,000  | Romboedral              | R3m            |
| Andesine                    | 01-083-1938          | Na <sub>0,622</sub> Ca <sub>0,368</sub> Al <sub>1,29</sub> Si <sub>2,71</sub> O <sub>8</sub>  | 0,8178                            | 1,2865 | 0,7109 | 93,530                 | 116,210 | 89,920   | Triclínico              | C-1            |
| Anorthite                   | 01-073-0265          | Ca(Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )   | 0,8223                            | 1,2915 | 1,4204 | 92,750                 | 115,800 | 91,020   | Triclínico              | P-1            |
| Albite                      | 01-083-1613          | Na(AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )   | 0,8270                            | 1,2978 | 0,7154 | 90,220                 | 116,050 | 89,960   | Triclínico              | C-1            |
| Microcline                  | 01-083-1604          | KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>   | 0,8481                            | 0,2930 | 0,7178 | 90,436                 | 116,163 | 87,970   | Triclínico              | C-1            |
| Faialita                    | 01-087-0316          | Fe <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> )   | 0,4793                            | 1,0310 | 6,0410 | 90,000                 | 90,000  | 90,000   | Ortorombico             | Pbnm           |
| Quartz                      | 01-086-1630          | SiO <sub>2</sub>  | 0,4914                            | 0,4914 | 0,5406 | 90,000                 | 90,000  | 120,000  | Hexagonal               | P3121          |
| Zircão                      | 01-083-1374          | ZrSiO <sub>4</sub>  | 0,6604                            | 0,6604 | 0,5979 | 90,000                 | 90,000  | 90,000   | Tetragonal              | I41/amd        |
| Rutilo                      | 01-071-0650          | TiO <sub>2</sub>  | 0,4594                            | 0,4594 | 0,2959 | 90,000                 | 90,000  | 90,000   | Tetragonal              | P42/mnm        |
| Magnetita                   | 00-072,2303          | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>  | 0,8400                            | 0,8400 | 0,8400 | 90,000                 | 90,000  | 90,000   | Cubico                  | Fd-3m          |
| Maghemita                   | 00-039-1346          | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,8352                            | 0,8351 | 0,8351 | 90,000                 | 90,000  | 90,000   | Cubico                  | P4132          |
| Hematite                    | 01-089-8104          | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,5023                            | 0,5023 | 1,3708 | 90,000                 | 90,00   | 120,000  | Romboedral              | R-3c           |
| Bassanita                   | 00-041-0224          | CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O  | 1,2028                            | 0,6932 | 1,2691 | 90,000                 | 90,1830 | 90,000   | Monoclínico             | I2             |
| Calcita                     | 00-003-0596          | CaCO <sub>3</sub>   | 0,4983                            | 0,4983 | 1,7020 | 90,000                 | 90,000  | 120,000  | Romboedral              | R-3c           |
| Crandalita                  | 01-070-2069          | CaAl <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub> (PO <sub>3</sub> (O <sub>0,5</sub> (OH  | 0,7005                            | 0,0    | 1,6192 | 90,000                 | 90,000  | 120,000  | Romboedral              | R3m            |