

*Geociências, Aveiro, 1987, vol. 2, fasc. 1-2*

## **EFEITO DAS VARIAÇÕES DE CRISTALINIDADE DOS MINERAIS ARGILOSOS NA RESPECTIVA QUANTIFICAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

**M. C. Carapito e C.S.F. Gomes**

*Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro  
3800 Aveiro*

### **RESUMO**

Dá-se conta através de resultados experimentais, da influência das variações de cristalinidade dos minerais argilosos na quantificação desses minerais por difração de raios x quando eles participam em misturas sintéticas de 3 componentes. A influência do referido factor é posta em evidência no caso da espécie caulinite onde as variações de cristalinidade são vulgares,

Palavras chave: minerais argilosos, cristalinidade, quantificação, difração de raios x

### **ABSTRACT**

Experimental data show as the crystallinity variations of clay minerals affect the quantification of these minerals in 3 - component synthetic mixtures. Crystallinity influence is shown up in the case of kaolinite minerals where the crystallinity variations are quite common.

Key words: clay minerals, crystallinity, quantification, x- ray diffraction

### **INTRODUÇÃO**

Em estudos que incidem sobre a componente argilosa de argilas e de algumas outras rochas ou ainda de solos não basta muitas vezes a mera identificação dos respectivos minerais argilosos importando também a sua quantificação, ainda que aproximada. Apontam-se a seguir alguns desses estudos: distribuição e evolução vertical ou lateral dos minerais argilosos de materiais sedimentares que revestem os fundos de estuários, lagos, mares e oceanos recentes ou antigos; evolução e génese de perfis pedogenéticos; comportamento geotécnico de sedimentos e rochas que contenham apreciável fracção argilosa e caracterização de matérias primas argilosas.

A difracção de raios x (DRX) tem sido frequentemente apontada como sendo o melhor método analítico disponível para a quantificação dos minerais argilosos. Porém, como quaisquer outros métodos, a DRX tem limitações devidas quer às características intrínsecas às amostras em análise tais como: cristalinidade, morfologia dos cristais, dimensão média dos cristais, distribuição dimensional do grão cristalino, ocorrência de minerais interestratificados, presença de materiais não cristalinos e complexidade das composições minerais, quer ainda às características extrínsecas às amostras em análise tais como: grau de orientação preferencial dos cristais o qual é fortemente dependente do método de preparação e de montagem dos espécimes e condições experimentais das análises.

É objectivo deste trabalho dar evidência do efeito da cristalinidade da caulinite na quantificação de misturas de minerais em que participe esta espécie.

### MATERIAIS E RESPECTIVA CARACTERIZAÇÃO

Os estudos realizados tiveram base em caulinites muito distintas do ponto de vista cristaloquímico. Seleccionou-se uma caulinite do caulino de St. Austell (Cornualha - Inglaterra) com boa ordem estrutural ou cristalinidade e uma caulinite do caulino de Pugu Hills (Tanzânia) com fraca ordem estrutural ou cristalinidade. Utilizou-se também uma montmorilonite da bentonite de Almeria (Espanha) e uma moscovite de Mangualde (Portugal). Só pelo facto de não se dispôr duma mica argilosa de elevado grau de pureza é que se recorreu à moscovite a qual foi finamente moída. Prepararam-se 8 sistemas sintéticos, cada qual com 3 componentes, metade contendo a caulinite com boa cristalinidade e outra metade contendo a caulinite com fraca cristalinidade (Quadro I).

QUADRO I - Composições ponderais (em %) dos sistemas sintéticos formados por caulinite, moscovite e montmorilonite

Sistemas Sintéticos	Caulinite (St. Austell)	Moscovite (Mangualde)	Montmorilonite (Almeria)	Caulinite (Pugu Hills)
1	5	20	75	-
2	20	75	5	-
3	75	5	20	-
4	60	25	15	-
5	-	20	75	5
6	-	75	5	20
7	-	5	20	75
8	-	25	15	60

O quadro II contém os resultados das análises químicas das fracções < 2 $\mu$ m dos materiais atrás referidos, separadas após moagem e sedimentação em água sendo os tempos de sedimentação determinados pela lei de Stokes. As análises químicas foram obtidas por espectrometria de fluorescência de raios x e por espectrometria de chama. As perdas ao rubro um pouco mais elevadas do que as teóricamente esperadas correspondem a espécimes secos à temperatura ambiente do laboratório, pelo que compreendem a  $H_2O^+$  e a  $H_2O^-$ . É evidente o elevado grau de pureza dos quatro minerais.

QUADRO II - Composição química da fracção <2 $\mu$ m dos minerais componentes das misturas sintéticas

	Caulinite St. Austell	Caulinite Pugu Hills	Moscovite Mangualde	Montmorilonite Almeria
SiO <sub>2</sub>	45,91%	44,28%	47,76%	49,95%
TiO <sub>2</sub>	0,12	1,56	0,24	0,11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,25	35,65	26,65	22,31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	1,66	2,86	3,12
CaO	0,19	0,40	0,35	1,10
MgO	0,02	1,06	0,02	0,34
MnO	0,02	0,02	0,03	0,02
K <sub>2</sub> O	0,28	0,13	9,06	0,22
Na <sub>2</sub> O	0,10	0,17	0,92	1,40
P. R.	14,71	15,43	11,12	20,91
Total	98,65	100,36	99,01	99,48



O quadro III contém alguns dados de cristalochimica relativa às duas caulinites utilizadas.

QUADRO III - Algumas características cristalochimicas da caulinite de St. Austell e da caulinite de Pugu Hills.

	Capacidade de troca catiónica	Superfície específica	Distribuição dimensional do grão	Impurezas	Cristalinidade (índice de Hinckley)	Grau de Intercalação
Caulinite de St. Austell	4,9	18,6	2-1,5-10% 1,5-1-30 1-0,5-50 <0,5-10	4,5%	1,1	99%
Caulinite de Pugu Hills	7,6	36,7	2-1,5-0 1,5-1-5 1-0,5-30 <0,5-65	5,5%	0,0	45%

A capacidade total de troca catiónica foi determinada pelo método do acetato de amónio. Os espécimes depois de saturados e equilibrados em solução 1N  $\text{NH}_4\text{OAc}$ .

a pH=7 foram devidamente lavados com água e o amónio fixado foi libertado por destilação e titulado.

A superfície específica foi determinada pelo método BET, utilizando a absorção de  $\text{N}_2$  a temperatura próxima do respectivo ponto de ebulição ( $-195^\circ\text{C}$ ).

A distribuição dimensional do grão cristalino foi determinada através de medições sobre partículas individuais, em números adequados, em fotografias obtidas com o microscópio electrónico de transmissão. As mesmas fotografias mostram que ambas as caulinites são formadas por partículas lamelares, na caulinite de St. Austell com limites regulares (pseudo-hexagonais), semi-regulares ou irregulares e na caulinite de Pugu Hills com limites regulares (pseudo-hexagonais).

As impurezas foram determinadas qualitativamente por DRX (anatase, quartzo e mica ferro-magnesiana na caulinite de Pugu Hills e quartzo e moscovite na caulinite de St. Austell). Os teores globais das impurezas associadas a cada uma das caulinites foram estimadas através das análises químicas constantes no quadro II e utilizando o método de análise "aproximada ou racional" (Worrall, 1975).

A cristalinidade foi avaliada utilizando os perfis de DRX correspondentes a espécimes com mínima orientação preferencial do grão cristalino e o índice de Hinckley (1963).

A capacidade de intercalação que está relacionada com a cristalinidade (Gomes, 1979, 1982) foi avaliada utilizando os perfis de DRX de espécimes intercalados com hidrazina ( $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ ) e utilizando a expressão:

$\frac{IK}{IK+(IK+H)/8}$  (Tchoubar et al. 1982), que exprime a fracção de caulinite não intercalada.

## TRABALHOS E RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Para os estudos por DRX utilizaram-se dois tipos de espécimes:

- 1) espécimes desorientados - Para a montagem de cada espécime tomaram-se 300 mg de amostra em pó, retirados dos respectivos sistemas sintéticos, que se colocaram num porta-amostras standard de alumínio, cuja construção permite preparar espécimes desorientados. Em cada montagem foram observadas as mesmas condições de preparação e utilizado o mesmo porta-amostras.

- ii) *espécimes orientados* - Utilizaram-se esfregaços e para a elaboração das pastas necessárias foram tomados 150 mg de amostra em pó retirados dos respectivos sistemas sintéticos, aos quais se adicionou álcool etílico a 90% em quantidade adequada. Depois de homogeneizada a mistura num almofariz mecânico, foi a mesma espalhada sobre uma lâmina de vidro com o auxílio de uma espátula, proporcionando a formação duma película fina, contínua e uniforme. Em cada montagem foram observadas as mesmas condições de preparação.

Os espécimes foram analisados num difractor Philips com detector proporcional sendo as condições de trabalho instrumental idênticas para todos os espécimes desorientados e para todos os espécimes orientados.

Foram obtidos difractogramas dos oito sistemas sintéticos para espécimes desorientados, espécimes orientados e espécimes orientados glicolados. A glicolação fez-se através da exposição dos esfregaços, dentro dum excicador, a vapores de etileno-glicol.

As áreas dos máximos de difracção correspondentes às primeiras reflexões basais (ool) foram estimadas através de medições da altura (h) dos picos e da respectiva largura (l) esta medida a meia altura. As áreas correspondentes aos produtos hxl foram corrigidas tendo em conta variações de altura do fundo dos perfis de DRX, considerando como base média a altura do fundo mais frequente.

O quadro IV contém as percentagens ponderais calculadas para as três espécies minerais - caulinite, moscovite e montmorilonite - em cada um dos oito sistemas sintéticos, tendo em conta os três tipos de espécimes: desorientados, orientados e orientados-glicolados.

Construíram-se as curvas de calibração para as três espécies minerais - caulinite, moscovite e montmorilonite - agrupadas duas a duas (fig. 1 e fig. 2, relativas a espécimes orientados - glicolados) e tendo-se em consideração as duas variedades de caulinite bem distintas quanto à sua cristalinidade. Os ajustes das rectas de regressão foram efectuados pelo método dos mínimos quadrados. Em ordenadas projectaram-se as razões ponderais (caulinite/montmorilonite e caulinite/moscovite) e em abcissas constam as razões das áreas das primeiras reflexões basais destes minerais ( 7,15A da caulinite/ 17,2A da montmorilonite) e (7,15A da caulinite/10A da moscovite). Foi utilizada uma escala logarítmica por permitir um melhor ajuste.

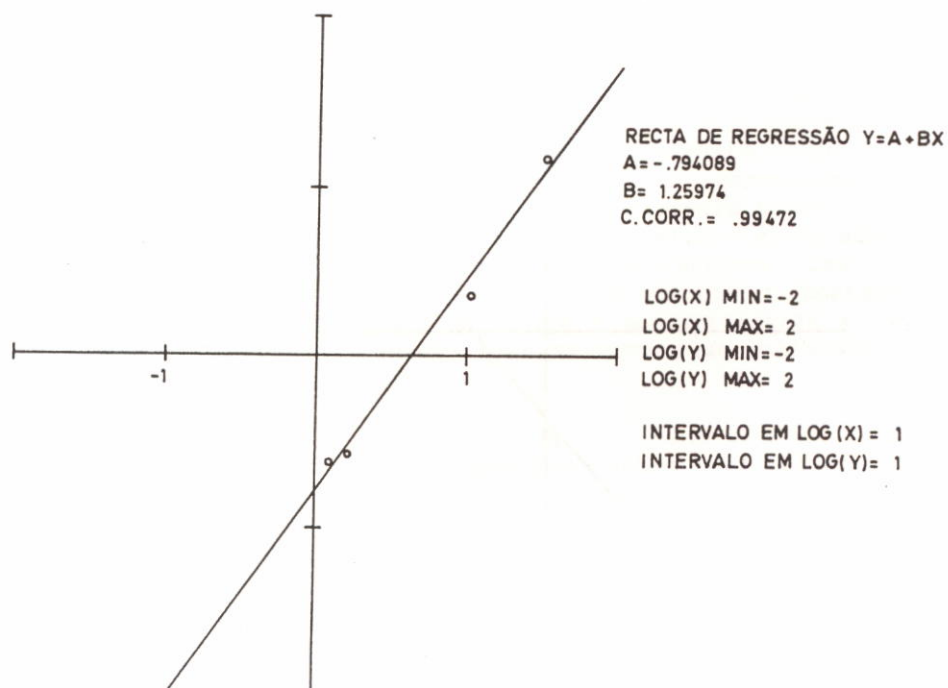
Os coeficientes de correlação obtidos (ver quadro V) são elevados, todavia são melhores para as misturas sintéticas em que participa o caulinite I, isto é a caulinite de elevada cristalinidade.

QUADRO IV - Percentagens ponderais calculadas para cada espécie mineral nos sistemas sintéticos.

Sistemas Sintéticos	Espécimes Desorientados			Espécimes Orientados			Espécimes Orientados-Glicolados		
	Caulinite (%)	Moscovite (%)	Montmorilonite (%)	Caulinite (%)	Moscovite (%)	Montmorilonite (%)	Caulinite (%)	Moscovite (%)	Montmorilonite (%)
1	6,91	8,31	80,59	6,70	7,40	85,91	6,67	5,40	87,94
2	49,80	38,86	10,35	52,53	35,49	11,99	55,56	34,10	10,34
3	70,79	5,02	24,19	74,12	2,69	23,19	72,12	2,24	25,64
4	63,76	10,38	25,87	65,94	7,10	26,96	79,78	7,72	12,50
5	7,16	4,37	88,48	5,23	4,88	89,90	6,08	6,76	87,16
6	57,01	42,99	0,00	47,11	52,89	0,00	48,06	48,06	0,05
7	79,87	2,43	17,71	64,41	3,38	32,21	66,14	1,32	32,54
8	65,59	10,40	24,02	57,44	10,52	32,05	56,34	13,03	30,63



## CURVA DE CALIBRAÇÃO CAULINITE-MOSCOVITE E.O.G. (I)



## CURVA DE CALIBRAÇÃO CAULINITE-MONTMORILONITE E.O.G. (I)

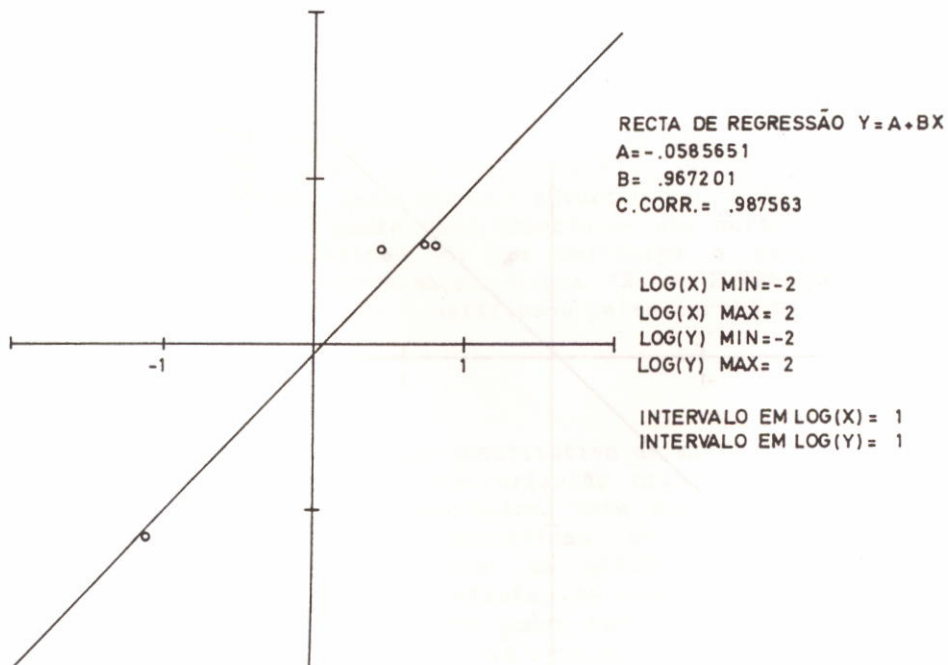
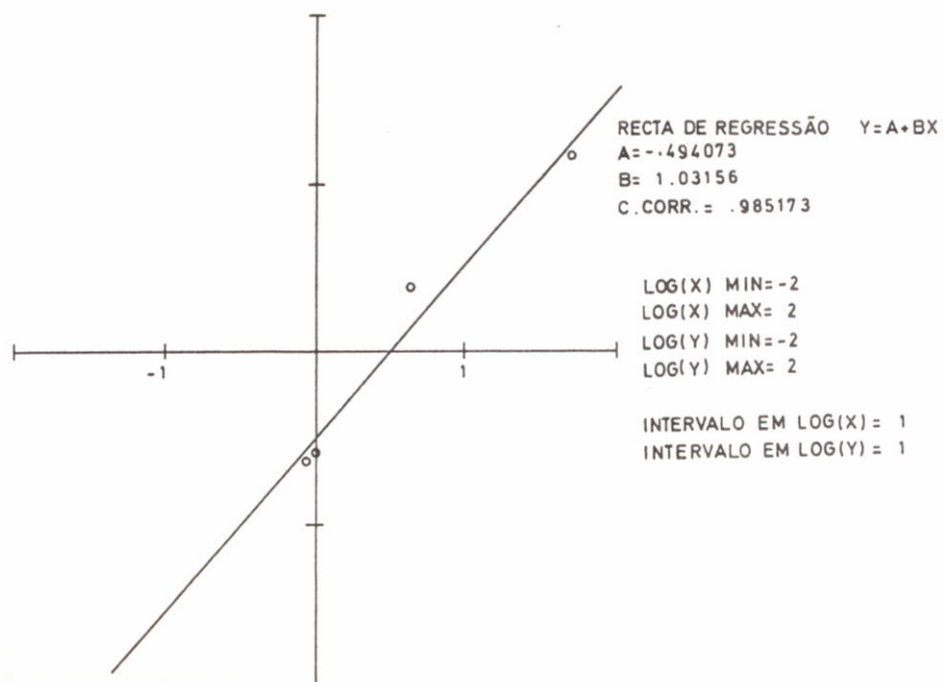


Fig.1 - Curvas de calibração correspondentes aos pares; caulinite-moscovite e caulinite-montmorillonite e a espécimes orientados-glicolados, O símbolo (I) refere-se à caulinite de St. Austell a qual possui elevada cristalinidade.

## CURVA DE CALIBRAÇÃO: CAULINITE-MOSCOVITE E.O.G. (I)



## CURVA DE CALIBRAÇÃO: CAULINITE-MONTMORILONITE E.O.G. (II)

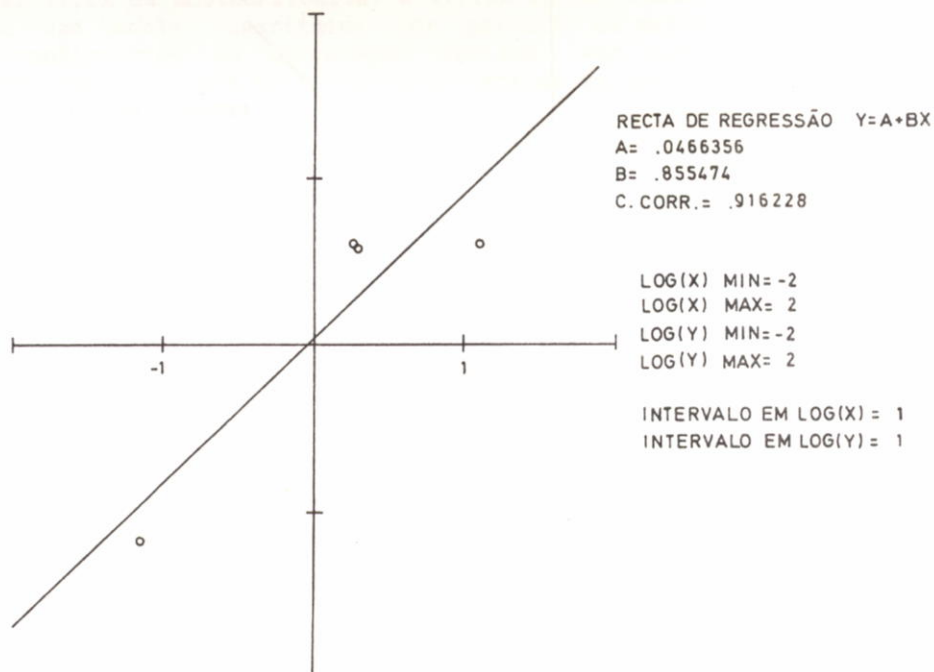


Fig.2 - Curvas de calibração correspondentes aos pares; caulinite-moscovite e caulinite-montmorillonite e a espécimes orientados-glicolados, O símbolo (II) refere-se à caulinite de Pugu Hills a qual possui fraca cristalinidade.

é vulgar utilizar-se na quantificação por DRX de minerais argilosos em misturas naturais os respectivos poderes reflectores em espécimes orientados - glicolados (Schultz, 1964; Biscaye, 1965; Carroll, 1970; Huertos e Monteros, 1974). Relativamente a misturas de caulinite, moscovite e montmorilonite, se o poder reflector do pico de 7Å da caulinite, para determinada quantidade deste mineral, for considerado como 1, os poderes reflectores, para quantidades iguais, dos reflexos de 10Å da moscovite e de 17.2 Å da montmorilonite serão 0.3 e 2, respectivamente. Em misturas destes minerais, as respectivas percentagens ponderais serão determinadas dividindo as áreas dos reflexos atrás referidos pelos correspondentes poderes reflectores e considerando-se que a soma dos quocientes equivale a 100.

O quadro VI contém, relativamente a espécimes orientados - glicolados, os erros médios e os desvios padrões (valores observados-valores teóricos) das percentagens ponderais para cada espécie mineral das misturas moscovite + montmorilonite + caulinite de elevada cristalinidade (I) e moscovite + montmorilonite + caulinite de fraca cristalinidade (II), estimadas usando quer as curvas de calibração (X1 e  $\tau_1$ ) quer os poderes reflectores (X2 e  $\tau_2$ ).

QUADRO VI - Erros médios e desvios padrões entre percentagens ponderais calculadas e teóricas, utilizando curvas de calibração (X1 e  $\tau_1$ ) e poderes reflectores (X2 e  $\tau_2$ )

Curvas de calibração	Tipo de caulinite	A	B	Coefficiente Correlação	$\frac{1}{A}$
Caulinite	I	0.87	0.9667201	0.987563	1.15
montmorilonite	II	1.11	0.855474	0.016228	0.90
Caulinite	I	0.16	1.25974	0.99472	6.22
moscovite	II	0.32	1.03156	0.985173	3.12

Verifica-se uma melhor aproximação para as espécies das misturas sintéticas em que participa a caulinite com elevada cristalinidade (I), quando a correcção é feita através das curvas de calibração. Esta relação inverte-se quando são utilizados os respectivos poderes reflectores; neste caso observa-se uma melhor aproximação para as espécies das misturas sintéticas em que participa a caulinite com baixa cristalinidade (II). Todavia, a aproximação é boa ( $X_1 = 2.79$ ) para a moscovite pertencente às misturas sintéticas (II) quantificada pelas curvas de calibração.

## CONCLUSÕES

1. Na análise quantitativa ou mesmo semi-quantitativa de minerais argilosos por DRX é da maior importância a prévia caracterização cristalquímica das espécies minerais presentes nos materiais analisados. Este desiderato fundamenta-se em estudos efectuados com misturas sintéticas de caulinite, moscovite e montmorilonite. Quando nessas misturas se utilizaram duas variedades de caulinite com cristalinidade muito distinta, os resultados obtidos na análise semi-quantitativa baseada na área e no poder reflector calculado da primeira reflexão basal das referidas espécies foram igualmente distintos.
2. Os resultados experimentais evidenciam que para a caulinite de boa cristalinidade os coeficientes de correlação respeitantes às curvas de calibração são mais elevados do que para a caulinite de fraca cristalinidade. Esta diferença reflecte-se igualmente nos parâmetros A e  $1/A$  (ordenada na origem e o seu inverso, respectivamente). Verifica-se um melhor ajuste na quantificação

das misturas sintéticas que contêm a caulinite de boa cristalinidade comparativamente com as misturas que contêm a caulinite de fraca cristalinidade.

3. Admite-se que o facto da caulinite de boa cristalinidade possuir grão de calibre médio superior ao da caulinite de fraca cristalinidade pode explicar a maior constância do erro verificado nas misturas que a contêm. Nas misturas de que faz parte a caulinite de fraca cristalinidade, a moscovite, por ser o mineral cujo grão médio é maior, sobressai relativamente aos outros minerais das misturas, verificando-se por isso um melhor ajuste para a moscovite na quantificação das misturas que a contêm.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Biscaye, P. E. (1965) - Mineralogy and sedimentation of recent deep sea clay in the Atlantic ocean and adjacent seas and oceans. Geol. Soc. Amer. Bull., 76, 803-831.
- Carroll, D. (1970) - Clay Minerals: a guide to their x-ray identification. The Geol. Soc. Amer., Special paper 126, 80 pág.
- Gomes, C.S.F. (1979) - Characterization of structural defects in kaolinite minerals, Ph. D. Thesis, Univ. Leeds.
- (1982) - Relação entre capacidade de intercalação de caulinites e defeitos estruturais. Bol. Soc. Geol. Port., vol. 23, pág. 55 - 64.
- Hinckley, D. N. (1963) - Variability in crystallinity values along the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. 11th Nath Clay conference.
- Huertos, E.G. e Monteros, J. E. (1974) - El caolin en España. Soc. Esp. Cerámica (ed.).
- Schultz, L.G. (1964) - Quantitative interpretation of mineralogical composition from x-ray and chemical data for the Pierre Shale. U.S. Geol. Survey, Prof. paper, 391-C, 31 pág.
- Tchoubar, C. et al. (1982) - Caracteristiques structurales des kaolinites désordonnées. Bull. Minéral., 105, 477-491.
- Worrall, W.E. (1975) - Clays and Ceramic Raw Materials. Applied Science Publishers (ed.), 203 pág.