

# COMPARAÇÃO DE PROCEDIMENTOS DE QUANTIFICAÇÃO DE CAULINITA E GIBBSITA NA FRAÇÃO ARGILA DESFERRIFICADA DE LATOSSOLOS<sup>(1)</sup>

Marcelo Eduardo Alves<sup>(2)</sup>, Yvonne Primerano Mascarenhas<sup>(3)</sup> & Carlos Manoel Pedro Vaz<sup>(4)</sup>

## RESUMO

A acurada determinação dos teores dos minerais que constituem a fração argila dos Latossolos pode contribuir para o aprimoramento de seu uso e manejo. Neste trabalho, teores de caulinita e gibbsita da fração argila desferrificada de Latossolos foram determinados por calorimetria exploratória diferencial (CED) e pela aplicação do método de Rietveld a dados de difratometria de raios X (DRX), e comparados com seus respectivos teores calculados pelo método da alocação. Possivelmente, diferenças cristalográficas entre a caulinita e a gibbsita utilizadas na calibração da CED e suas respectivas contrapartidas encontradas nas amostras analisadas tenham contribuído para a menor exatidão dos teores de caulinita e de gibbsita determinados pelo referido método térmico. Os teores de gibbsita das argilas desferrificadas quantificados com a abordagem DRX-Rietveld foram praticamente idênticos aos calculados por alocação, ao passo que os de caulinita foram similares aos respectivos teores determinados com o método de Rietveld.

**Termos de indexação:** análises térmicas, difratometria de raios X, método de Rietveld, minerais desordenados.

---

<sup>(1)</sup> Recebido para publicação em julho de 2007 e aprovado em novembro de 2007.

<sup>(2)</sup> Professor do Departamento de Ciências Exatas, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – ESALQ/USP. CEP 13418-900 Piracicaba (SP). E-mail: mealves@esalq.usp.br

<sup>(3)</sup> Professora do Departamento de Física e Informática, Instituto de Física de São Carlos – IFSC/USP. CEP 13560-970 São Carlos (SP). Bolsista do CNPq. E-mail: yvonne@ifsc.usp.br

<sup>(4)</sup> Pesquisador da Embrapa Instrumentação Agropecuária. CEP 13560-970 São Carlos (SP). Bolsista do CNPq. E-mail: vaz@cnpdia.embrapa.br

## SUMMARY: COMPARISON OF PROCEDURES FOR QUANTIFICATION OF KAOLINITE AND GIBBSITE IN IRON-FREE CLAY IN LATOSOLS

*The accurate determination of the clay component contents of Latosols can contribute for the improvement of both use and management of such soils. In this research, the kaolinite and gibbsite contents of iron-free clay in Latosols were determined by differential scanning calorimetry (DSC) and with the application of the Rietveld method to X-ray diffraction data for comparison with mineral contents calculated by the allocation method. It is likely that crystallographic differences between kaolinite and gibbsite used in the DSC calibrations and the kaolinites and gibbsites in the samples were responsible for the inaccuracy of the mineral contents evaluated by this thermal method. The Rietveld method determined gibbsite contents almost identical to those calculated by the allocation method and kaolinite contents with acceptable similarity to the ones calculated by the allocation of total SiO<sub>2</sub> iron-free clay contents.*

*Index terms: thermal analyses, X-ray diffraction, Rietveld method, disordered minerals.*

## INTRODUÇÃO

Os Latossolos constituem grande parte da cobertura pedológica brasileira e aproximadamente 40 % das unidades de mapeamento pedológico do Estado de São Paulo (Oliveira, 1999). A fração argila desses solos é constituída principalmente por teores variáveis de caulinita, gibbsita, hematita e goethita. Além desses minerais, outros como a vermiculita com hidróxi nas entrecamadas, ilita, anatásio e rutilo são também freqüentemente encontrados na referida fração desses solos, ainda que em menores proporções (Schwertmann & Herbillon, 1992). Em relação aos óxidos de Fe cristalinos menos abundantes, merece destaque a maghemita, que constitui o óxido ferrimagnético mais usualmente encontrado na fração argila de Latossolos avermelhados derivados de basalto (Fontes & Weed, 1991).

A quantificação mineralógica da fração argila dos Latossolos pode ser feita por meio da combinação de análises químicas e difratometria de raios X (DRX), como no método da alocação proposto por Resende et al. (1987). Do mesmo modo, métodos termais como a análise térmica diferencial (ATD), a calorimetria exploratória diferencial (CED) e a termogravimetria (TG) são usualmente recomendados para a quantificação de caulinita e gibbsita na fração argila desferificada de solos altamente intemperizados (Karathanasis & Harris, 1994). Uma alternativa potencialmente vantajosa em relação aos métodos quantitativos usuais consiste na aplicação do método de Rietveld no tratamento de dados de DRX, por ser este o principal método de identificação de minerais em amostras de solos e, ou, em suas frações granulométricas.

O método de Rietveld foi proposto pelo físico holandês H. Rietveld (Rietveld, 1969) para o refinamento de estruturas cristalinas a partir de dados de

difratometria de nêutrons. Posteriormente, o método passou também a ser utilizado a partir de dados de DRX tanto para refinamentos de estruturas (Young et al., 1977) quanto para a quantificação de fases cristalinas (Hill & Howard, 1987; Taylor & Matulis, 1991).

O método de Rietveld baseia-se no cálculo de um difratograma a partir de dados estruturais dos minerais da amostra, e no seu posterior ajuste ao difratograma experimental dessa amostra. Tal ajuste é efetuado por meio de um procedimento não-linear de minimização dos quadrados das diferenças entre as intensidades de difração calculadas e observadas. Nesse processo, as dimensões das celas unitárias dos minerais e as larguras e os formatos de seus picos de difração são refinados ao mesmo tempo em que os efeitos instrumentais e aqueles decorrentes da orientação preferencial de planos de difração e dos processos de absorção e extinção de raios X são corrigidos, de modo a ser obtida a melhor sobreposição possível entre os dois difratogramas supracitados. Nessa condição, os difratogramas experimental e calculado de cada fase da amostra passam a estar relacionados por um fator de escala que possibilita o cálculo do seu teor relativo na mistura. Mais detalhes referentes ao método e ao seu emprego em quantificações mineralógicas de solos podem ser obtidos no trabalho de Fontes (2005).

Considerando-se que as quantificações efetuadas com método de Rietveld não requerem o estabelecimento de curvas de calibração, como as necessárias nas quantificações realizadas por meio de algumas análises térmicas, e que a difratometria de raios X se constitui no principal método de identificação dos minerais em uma amostra, a quantificação mineralógica baseada em difratogramas pode aumentar de modo significativo a versatilidade da DRX em estudos pedológicos. Neste trabalho, efetuou-se a

comparação dos teores de caulinita e de gibbsita determinados na fração argila desferrificada de Latossolos, pelo método de Rietveld, com aqueles calculados pelo método da alocação e determinados por calorimetria exploratória diferencial.

## MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de fração argila do horizonte B de doze Latossolos de diferentes regiões do Estado de São Paulo (Quadro 1) tiveram seus óxidos de Fe removidos por meio do emprego de uma adaptação do método usado por Inda Júnior & Kämpf (2003) que consistiu em cinco extrações sucessivas com solução de ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB) em temperatura ambiente. Em seguida, as amostras foram secas a 80 °C, moídas e armazenadas em frascos plásticos.

Os teores totais de Si e Al das amostras foram determinados por meio de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX). Para isso, após secagem a 105 °C, por 2 h, 2 g de argila desferrificada foram adicionados a 10 g de uma mistura contendo 80 % de metaborato de lítio e 20 % de tetraborato de lítio. A mistura obtida foi transferida para cadinho de platina de massa conhecida, aquecida até 1.000 °C, resfriada em temperatura ambiente e pesada para a determinação da perda de massa. Os sólidos resultantes foram prensados para formarem pastilhas com 40 mm de diâmetro e 4 mm de espessura, e analisadas por FRX em espectrômetro Philips PW 2400. A exatidão dos resultados foi aferida por meio da análise do padrão NIST 97B, efetuada nos mesmos

moldes adotados para as amostras. A partir dos teores de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foi calculado o índice de intemperismo Ki (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mol mol<sup>-1</sup>) (Embrapa, 1997).

Para as análises térmicas, as amostras de argila desferrificada foram saturadas com Mg<sup>2+</sup> por meio de sucessivos tratamentos com solução de MgCl<sub>2</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> (Tan et al., 1986), secas a 100 °C, moídas e misturadas com iguais quantidades de coríndon (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) calcinado. As misturas foram analisadas por calorimetria exploratória diferencial sob atmosfera de N<sub>2</sub> em equipamento TA Instruments DSC 2910, operado com velocidade de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> até 620 °C. As áreas dos picos de desidroxilação da caulinita (450–550 °C) e da gibbsita (250–350 °C) foram calculadas com o software do equipamento e utilizadas para o cálculo dos teores desses minerais a partir de suas respectivas curvas de calibração. Essas curvas foram preparadas a partir de misturas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado, com quantidades conhecidas de caulinita e gibbsita previamente saturadas com Mg<sup>2+</sup>.

Amostras não orientadas das argilas desferrificadas foram analisadas por DRX entre 5 e 80 ° 2θ, em varredura passo-a-passo (0,02 ° 2θ/5 s), em difratômetro Rigaku, modelo RU200B, provido de ânodo rotatório de Cu, filtro de Ni e cristal monocromador de grafite. Os difratogramas obtidos foram submetidos ao método de Rietveld com o software SIROQUANT<sup>TM</sup>, versão 3.0, para a quantificação dos minerais identificados. O ajuste dos difratogramas calculados aos experimentais foi realizado com a seguinte seqüência de procedimentos: escolha do modelo estrutural de caulinita mais bem adaptado aos dados; definição manual dos pontos da linha de base e seu ajuste a um modelo polinomial; ajuste inicial das posições

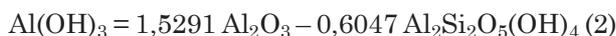
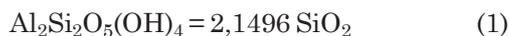
**Quadro 1. Classificação, localização, profundidade de amostragem e material de origem dos Latossolos estudados**

Amostra	Classe	Local de coleta	Profundidade	Material de origem
			cm	
LVA <sub>1</sub>	Latossolo Vermelho-Amarelo	Aguai	80–100	Arenitos <sup>(1)</sup>
LV <sub>2</sub>	Latossolo Vermelho	Piracicaba	80–100	Diversos <sup>(2)</sup>
LVA <sub>3</sub>	Latossolo Vermelho-Amarelo	Piracicaba	100–120	Sedimentos <sup>(3)</sup>
LV <sub>4</sub>	Latossolo Vermelho	Guaíra	15–35	Basalto
LV <sub>5</sub>	Latossolo Vermelho	Leme	70–80	Diabásio
LV <sub>6</sub>	Latossolo Vermelho	Cordeirópolis	50–60	Argilitos <sup>(4)</sup>
LVA <sub>7</sub>	Latossolo Vermelho-Amarelo	Ribeirão Preto	30–40	Basalto
LVA <sub>8</sub>	Latossolo Vermelho-Amarelo	Itirapina	30–50	Sedimentos <sup>(5)</sup>
LA <sub>9</sub>	Latossolo Amarelo	Guaíra	40–60	Basalto
LVA <sub>10</sub>	Latossolo Vermelho-Amarelo	Espírito Santo do Pinhal	130–150	Granito
LV <sub>11</sub>	Latossolo Vermelho	Miguelópolis	15–35	Basalto
LVA <sub>12</sub>	Latossolo Vermelho-Amarelo	Ribeirão Preto	40–70	Diabásio

<sup>(1)</sup> Arenitos da formação Tubarão. <sup>(2)</sup> Argilitos, siltitos e folhelhos da formação Corumbataí. <sup>(3)</sup> Sedimentos finos da formação Corumbataí. <sup>(4)</sup> Argilitos da formação Corumbataí. <sup>(5)</sup> Sedimentos argilosos da formação Itaqueri.

dos picos de difração de todas as fases via refinamento do zero instrumental; ajuste das posições dos picos de difração da caulinita via refinamento das dimensões da cela unitária e refinamento inicial da largura à meia altura de seus picos de difração; ajuste da intensidade dos picos da caulinita por meio da correção da orientação preferencial; ajuste das posições dos picos de difração da gibbsita via refinamentos das dimensões da cela unitária e da largura à meia altura de seus picos de difração; ajuste complementar da largura à meia altura dos picos da fase majoritária; correção do fator de assimetria dos picos de difração de todas as fases. Para as fases menos abundantes (anatásio e rutilo), as dimensões das celas unitárias e os valores das larguras à meia altura não foram alteradas.

Considerando-se que a caulinita e a gibbsita foram os únicos minerais que continham Si e Al identificados nos difratogramas e que as análises do padrão NIST 97B realizadas por FRX mostraram valores de  $\text{SiO}_2$  (41,47 %) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (40,37 %) similares aos seus respectivos teores nominais (42,38 %  $\text{SiO}_2$  e 39,23 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), procedeu-se também ao cálculo dos teores dos referidos minerais nas amostras por meio de relações estequiométricas derivadas de suas fórmulas químicas ideais, como proposto por Resende et al. (1987). Desse modo, as seguintes equações foram utilizadas:



em que  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  = teor de caulinita, %;  $\text{SiO}_2$  = teor total de  $\text{SiO}_2$  determinado por FRX, %;  $\text{Al}(\text{OH})_3$  = teor de gibbsita, %; e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  = teor total de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  determinado por FRX, %.

Os resultados dos diferentes procedimentos de quantificação de caulinita e de gibbsita foram comparados por meio de análise de regressão linear simples.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores totais de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtidos por FRX perfizeram, em média, 70,2 % da composição química das amostras, com valores que variaram de 6,0 a 38,2 % para o  $\text{SiO}_2$  e de 38,1 a 52,9 % para o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A

desestabilização da caulinita e o concomitante acúmulo de gibbsita decorrentes do intemperismo resultaram em valores de Ki que variaram entre 0,19 para o Latossolo Vermelho-Amarelo de Ribeirão Preto ( $\text{LVA}_{12}$ ) e 1,67 para o Latossolo Vermelho-Amarelo de Aguaí ( $\text{LVA}_1$ ) (Quadro 2).

Como os solos estudados neste trabalho foram ordenados em sentido aproximadamente crescente quanto ao grau de intemperismo, observou-se, nos termogramas diferenciais das amostras, uma tendência de aumento da área do pico de desidroxilação da gibbsita acompanhada de uma redução da área do pico de desidroxilação da caulinita do  $\text{LVA}_1$  ao  $\text{LVA}_{12}$  (Figura 1).

Os difratogramas de raios X (Figura 2) indicaram que, além de a caulinita e a gibbsita, todas as amostras eram constituídas por anatásio. Observou-se também rutilo em algumas delas ( $\text{LV}_4$ ,  $\text{LVA}_7$ ,  $\text{LA}_9$ ,  $\text{LV}_{11}$  e  $\text{LVA}_{12}$ ).

A análise dos ajustes realizados pelo método de Rietveld demonstra que, a exemplo do que ocorreu com a amostra  $\text{LV}_5$  (Figura 3), foram obtidas, em geral, razoáveis concordâncias entre os difratogramas calculados e experimentais das amostras estudadas.

A calorimetria exploratória diferencial consiste em um método termal em que são medidas as transferências de calor decorrentes das reações promovidas pelo aquecimento. Apesar de diferir da análise térmica diferencial, em que variações de temperatura são registradas, a CED fornece termogramas muito semelhantes aos obtidos na ATD (Karathanasis & Harris, 1994). Embora excelentes relações lineares tenham sido obtidas na calibração da CED entre os teores dos minerais (y) e suas respectivas entalpias de desidroxilação (x) ( $y = 12,7578 + 5,1879x$ ,  $R^2 = 0,9993$  para a caulinita e  $y = 4,8666 + 4,2816x$ ,  $R^2 = 0,9998$  para a gibbsita), pôde-se observar que os teores de caulinita determinados por CED foram menores que os calculados pela alocação, tendo o contrário ocorrido para a gibbsita (Quadro 3, Figura 4).

Discrepâncias entre os teores de caulinita e gibbsita quantificados por métodos térmicos e seus respectivos teores determinados por outros procedimentos foram também observadas nos trabalhos de Carthew (1955) e Fernandes (1999). Possivelmente, as discrepâncias

**Quadro 2.** Teores totais de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e valores do índice de intemperismo Ki das amostras estudadas

	Amostra											
	$\text{LVA}_1$	$\text{LV}_2$	$\text{LVA}_3$	$\text{LV}_4$	$\text{LV}_5$	$\text{LV}_6$	$\text{LVA}_7$	$\text{LVA}_8$	$\text{LA}_9$	$\text{LVA}_{10}$	$\text{LV}_{11}$	$\text{LVA}_{12}$
$\text{SiO}_2$ (%)	38,2	36,9	33,9	32,3	33,7	34,8	31,2	27,7	26,0	26,3	18,3	6,0
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	39,0	38,3	38,1	38,6	38,6	39,0	40,4	43,2	39,4	44,4	45,5	52,9
Ki	1,67	1,64	1,51	1,42	1,49	1,52	1,31	1,09	1,12	1,01	0,68	0,19

Ki =  $1,7 \text{ SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

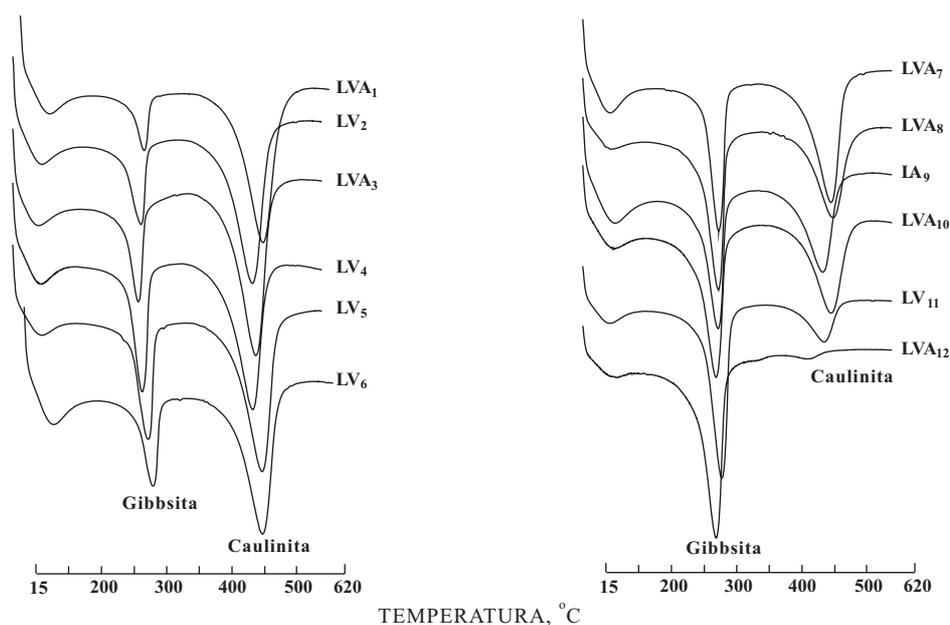


Figura 1. Termogramas diferenciais das amostras estudadas.

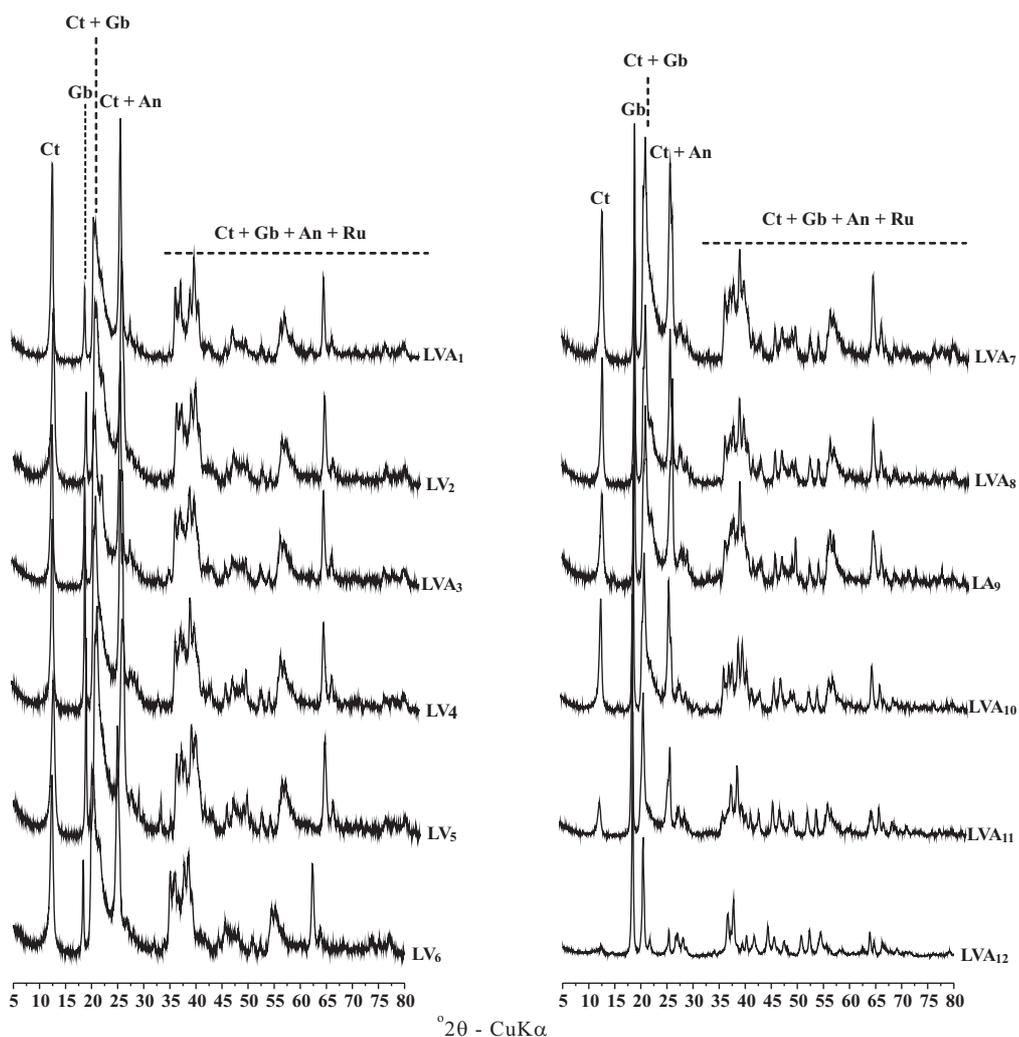
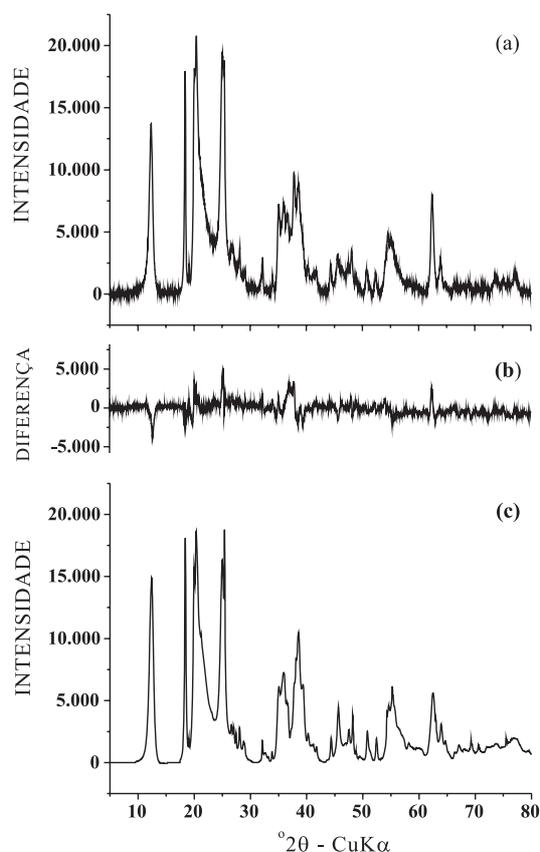


Figura 2. Difratomogramas de raios X das amostras estudadas. Ct: caulinita; Gb: gibbsita; An: anatásio; e Ru: rutilo.



**Figura 3.** Difratogramas experimental (a) e calculado (c), e diferença entre eles (b) obtida com a aplicação do método de Rietveld aos dados de difração da argila desferrificada isolada de amostra de Latossolo Vermelho (LV<sub>5</sub>).

observadas neste trabalho devem-se às diferenças cristalográficas entre as caulinitas e gibbsitas pedogênicas e as contrapartidas desses minerais utilizadas na calibração da CED. De acordo com Carthew (1955), a área do pico de desidroxilação da caulinita, situado entre 450 e 550 °C, diminui à medida que o tamanho das partículas e o grau de ordenação cristalina desse mineral também diminuem. Desse modo, apesar da influência de picos de difração da gibbsita impossibilitar a obtenção índices confiáveis de cristalinidade da caulinita por DRX em amostras que contêm o hidróxido de Al, verificou-se que a diminuição do grau de ordenação cristalina da caulinita decorrente do avanço do intemperismo contribui para que as caulinitas estudadas apresentem cristalinidades distintas daquela da caulinita utilizada no preparo da curva-padrão, fato que seria responsável pelas diferenças observadas entre os seus teores determinados por CED e aqueles calculados por alocação.

Superestimativas dos teores de gibbsita nas análises por CED podem, ao menos em parte, ser atribuídas à goethita recalcitrante ao tratamento com DCB, todavia, não foram observados teores de goethita detectáveis por DRX nas argilas desferrificadas neste trabalho (Figura 2). À semelhança do que foi sugerido para a caulinita, as diferenças observadas entre os teores de gibbsita determinados por CED e os calculados por alocação devem ter ocorrido em razão das diferenças cristalográficas entre a gibbsita utilizada como padrão de calibração na análise termal e as gibbsitas pedogênicas. Além das discrepâncias quantitativas, duas amostras ricas em gibbsita (LVA<sub>10</sub> e LV<sub>11</sub>) apresentaram valores maiores que 100 % para a soma dos teores de caulinita e gibbsita determinados

**Quadro 3.** Teores de caulinita e gibbsita das amostras determinados com diferentes procedimentos analíticos

Amostra	Caulinita			Gibbsita		
	FRX <sup>(1)</sup>	DRX-Rietveld <sup>(2)</sup>	CED <sup>(3)</sup>	FRX	DRX-Rietveld	CED
	%					
LVA <sub>1</sub>	82,1	87,1	63,4	10,0	10,9	12,1
LV <sub>2</sub>	79,3	86,6	53,3	10,7	10,9	19,4
LVA <sub>3</sub>	72,9	83,9	59,8	14,2	14,3	25,4
LV <sub>4</sub>	69,4	78,0	50,7	17,1	16,9	33,4
LV <sub>5</sub>	72,4	81,6	58,6	15,3	15,0	32,8
LV <sub>6</sub>	74,8	83,1	50,2	14,5	14,6	21,2
LVA <sub>7</sub>	67,1	76,2	50,6	21,3	20,0	41,6
LVA <sub>8</sub>	59,5	66,7	37,6	30,1	30,0	61,7
LA <sub>9</sub>	55,9	64,9	30,4	26,5	27,0	41,6
LVA <sub>10</sub>	56,5	63,9	36,7	33,7	33,8	66,7
LV <sub>11</sub>	39,3	48,0	15,5	45,8	46,4	89,4
LVA <sub>12</sub>	12,9	23,3	0,0	73,1	73,6	97,8

<sup>(1)</sup> Alocação a partir de teores totais determinados por espectroscopia de fluorescência de raios X. <sup>(2)</sup> Difractometria de raios X + método de Rietveld. <sup>(3)</sup> Calorimetria exploratória diferencial.

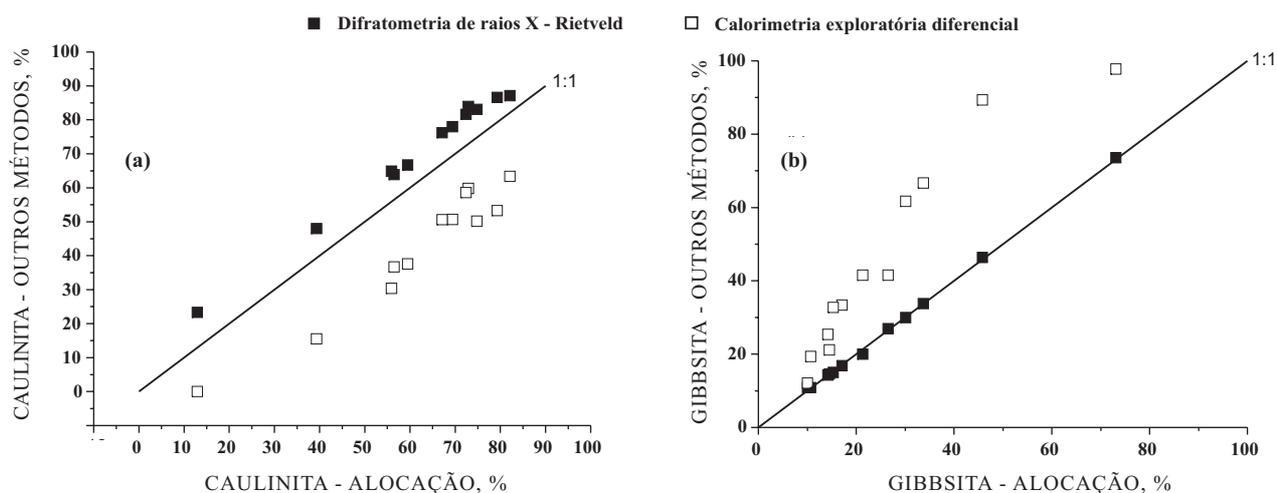


Figura 4. Diagramas de dispersão dos teores de caulinita (a) e gibbsita (b) das amostras determinados por diferentes procedimentos.

por CED. Possivelmente, tal fato também se deva às diferenças de cristalinidade entre os minerais utilizados na calibração da CED e suas contrapartidas nas amostras analisadas.

Considerando-se que, na comparação de dois procedimentos por meio do modelo de regressão linear simples, a similaridade entre eles será maior à medida que o coeficiente linear ( $b$ ) tender a 0, o coeficiente angular ( $a$ ) tender a 1, os valores dos coeficiente de determinação  $R^2$  e da variável  $F$  forem máximos e a soma de quadrado dos desvios for mínima, observou-se que os teores de gibbsita calculados com o método de Rietveld apresentaram correspondência quase perfeita com seus respectivos teores calculados por alocação (Figura 4b). De fato, os intervalos de confiança das estimativas dos parâmetros  $a$  e  $b$  incluíram respectivamente e para a mesma equação, a 95 %, os valores 0 e 1 apenas para a equação que relacionou os teores de gibbsita determinados com o método de Rietveld com aqueles calculados por alocação (Quadro 4). Embora para a caulinita os pontos de comparação relativos ao método de Rietveld tenham sido paralelos e próximos à reta de igualdade (Figura 4a), os teores por ele determinados foram, em média, 8,4 % maiores que os calculados por alocação, que, por sua vez, apresentaram uma superioridade média de 19,6 % em relação aos teores determinados por CED. Tanto para a abordagem DRX-Rietveld quanto para a CED, os intervalos de confiança para os coeficientes lineares das equações de regressão ajustadas para a comparação dos teores de caulinita calculados com o método da alocação não incluíram o valor 0. Todavia, nas duas comparações, o intervalo de confiança do coeficiente angular incluiu o valor 1 a 95 %. Apesar de não incluir o valor 0, o intervalo de confiança do coeficiente linear apresentou amplitude menor na comparação dos teores de caulinita determinados pelo método de Rietveld com os

calculados por alocação, o que ocorreu também para a amplitude do intervalo de confiança do coeficiente angular (Quadro 4).

Como as fases amorfas não geram picos de difração e o método de Rietveld trata a amostra como se fosse composta apenas pelas fases cuja ordenação cristalina e teor permitem a ocorrência de picos de difração detectáveis, verifica-se que teores apreciáveis de amorfos em uma mistura resultam na superestimativa dos teores de todas as fases cujos picos de difração foram considerados na análise. Tal fato não foi o responsável pela superestimativa dos teores de caulinita neste trabalho em virtude de o tratamento com DCB promover a remoção de amorfos e também pelo fato de os teores de gibbsita não terem sido superestimados. O uso da fórmula química ideal da caulinita na alocação do  $\text{SiO}_2$  determinado por FRX também não explica essa superestimativa pelo fato de os teores de gibbsita calculados com a equação (2) serem dependentes dos teores de caulinita calculados com a equação (1).

No método de Rietveld, a similaridade entre os difratogramas teórico e experimental de um mineral deve ser a maior possível para que sejam ajustados corretamente pelo método dos mínimos-quadrados. Tal fato faz com que a aplicação da versão clássica desse método à quantificação mineralógica de solos dificilmente forneça resultados com exatidão satisfatória, considerando os variados graus de desordem estrutural exibidos pela maioria dos minerais pedogênicos. Tal dificuldade pode ser diminuída por meio do uso de modelos cristalográficos adaptados para minerais desordenados, desenvolvidos a partir de dados cristalográficos de suas contrapartidas mais bem cristalizadas (Taylor & Rui, 1992; Scarlett & Madsen, 2006). Por essa razão, optou-se, neste trabalho, pelo uso do software SIROQUANT™ (Taylor, 1991), que contempla modelos estruturais mais bem adequados

**Quadro 4. Equações de regressão ajustadas para a comparação dos diferentes procedimentos de quantificação de caulinita e gibbsita**

Equação <sup>(1)</sup>	IC-a <sup>(2)</sup>	IC-b <sup>(3)</sup>	R <sup>2</sup>	SQD <sup>(4)</sup>	F
Caulinita-DRX <sup>(5)</sup> = 10.6117 + 0.9648 Caulinita-FRX <sup>(6)</sup>	7,5456– 13,6789	0,9218–1,0077	0,9945	22,4	1734,1
Caulinita-CED <sup>(7)</sup> = -16.7373 + 0.9536 Caulinita-FRX	-27,7397– -5,7349	0,7790–1,1281	0,9390	246,8	153,8
Gibbsita-DRX = -0.1024 + 1.0075 Gibbsita-FRX	-0,3817– 0,1769	0,9936–1,0213	0,9991	3,3	11389,0
Gibbsita-CED = 7.8093 + 1.4390 Gibbsita-FRX	-3,2350– 18,8535	1,0866–1,7913	0,8923	916,0	82,8

<sup>(1)</sup>  $y = a + bx$ . <sup>(2)</sup> Intervalo de confiança calculado a 95 % para o coeficiente linear  $a$ . <sup>(3)</sup> Intervalo de confiança calculado a 95 % para coeficiente angular  $b$ . <sup>(4)</sup> Soma de quadrados das diferenças entre os valores experimentais e seus respectivos valores estimados pela equação de regressão. <sup>(5)</sup> Difractometria de raios X + método de Rietveld. <sup>(6)</sup> Alocação a partir de teores totais determinados por espectroscopia de fluorescência de raios X. <sup>(7)</sup> Calorimetria exploratória diferencial.

a minerais pedogênicos. Todavia, os resultados indicam que possivelmente haja a necessidade da inclusão, no software utilizado, de arquivos de dados cristalográficos de caulinita ainda mais desordenadas do que os já disponíveis. A deficiência de ajuste observada na região compreendida entre 35 e 40 °2 $\theta$  CuK $\alpha$  (Figura 3) indica que o modelo cristalográfico para caulinita desordenada, disponível no software SIROQUANT<sup>TM</sup> mais bem adaptado às caulinitas das amostras, é ainda deficiente para prover melhor ajuste dos difratogramas calculado e experimental. Apesar das diferenças, os teores de caulinita obtidos com o método de Rietveld foram mais próximos aos calculados por alocação que os determinados por calorimetria exploratória diferencial.

A análise dos resultados deste trabalho demonstra que o método da alocação seria suficiente para a correta quantificação dos teores de caulinita e gibbsita das amostras. Porém, a DRX seria ainda necessária como ferramenta de identificação das fases “difratáveis” presentes nas amostras em teores suficientes para serem detectadas por esse método. Além disso, os resultados indicam que o método de Rietveld é potencialmente útil na quantificação de óxidos de um mesmo cátion que apresenta mesma fórmula química, como anatásio (TiO<sub>2</sub>) e rutilo (TiO<sub>2</sub>), e hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de uma mesma amostra, ou de diferentes silicatos que também possam estar conjuntamente em uma mesma amostra, casos em que o método da alocação pode ser de difícil ou, até mesmo, de impossível aplicação.

Embora existam vários softwares comerciais e gratuitos dedicados ao método de Rietveld, muitos deles possuem interface pouco amigável e requerem do usuário substancial conhecimento de cristalografia estrutural, em especial nos casos de tratamento de dados de difração de minerais desordenados, para que os refinamentos possam ser bem sucedidos. Nesse sentido, estudos visando à inclusão de melhores modelos estruturais de caulinitas de solos brasileiros no software SIROQUANT<sup>TM</sup> ou em outros similares poderão contribuir para o aumento da exatidão dos

resultados quantitativos fornecidos pela abordagem DRX-Rietveld.

Finalmente, os resultados deste trabalho corroboram a observação de Carthew (1955) acerca da menor exatidão que os resultados quantitativos de técnicas termais, como a CED e a ATD, possam apresentar devido ao fato de seus sinais analíticos serem dependentes não apenas do teor do mineral na amostra, mas também de suas características cristalográficas.

## CONCLUSÕES

1. Os teores de caulinita e gibbsita da fração argila desferrificada dos Latossolos estudados, determinados por calorimetria exploratória diferencial, apresentaram grandes discrepâncias em relação aos respectivos teores desses minerais calculados pelo método da alocação.

2. Os teores de gibbsita da fração argila desferrificada determinados pelo método de Rietveld foram praticamente idênticos aos calculados por alocação, ao passo que os teores de caulinita calculados por esse método mostraram-se mais próximos de seus respectivos teores determinados pela abordagem DRX-Rietveld do que aqueles determinados por calorimetria exploratória diferencial.

3. Apesar de adequações serem ainda necessárias, o método de Rietveld mostrou bom potencial como alternativa de quantificação mineralógica nos casos em que o método da alocação não pode ser utilizado.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, pelo suporte financeiro concedido, e aos revisores, pelos comentários construtivos que muito colaboraram para a melhoria do manuscrito.

## LITERATURA CITADA

- CARTHEW, A.R. The quantitative estimation of kaolinite by differential thermal analysis. *Am. Miner.*, 52:293-298, 1955.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, Embrapa/CNPQ, 1997. 212p.
- FERNANDES, R.A.B. Atributos mineralógicos, cor, adsorção e desorção de fosfatos em Latossolos do sudeste brasileiro. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 1999. 265p. (Tese de Doutorado)
- FONTES, M.P.F. Aplicação do método de Rietveld na determinação quantitativa de minerais de solos brasileiros. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 30., Recife, 2005. Anais. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. CD-ROM.
- FONTES, M.P.F. & WEED, S.B. Iron oxides in selected Brazilian Oxisols: I. Mineralogy. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55:1143-1149, 1991.
- HILL, R.J. & HOWARD, C.J. Quantitative phase analysis from neutron diffraction data using the Rietveld method. *J. Appl. Crystallogr.*, 20:467-474, 1987.
- INDA JÚNIOR, A.V. & KÄMPF, N. Avaliação de procedimentos de extração dos óxidos de ferro pedogênicos com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. *R. Bras. Ci. Solo*, 27:1139-1147, 2003.
- KARATHANASIS, A.D. & HARRIS, W.G. Quantitative thermal analysis of soil materials. In: AMONETTE, J.E. & ZELAZNY, L.W., eds. Quantitative methods in soil mineralogy. Madison, Soil Science Society of America, 1994. p.360-411.
- OLIVEIRA, J.B. Solos do Estado de São Paulo: Descrição das classes registradas no mapa pedológico. Campinas, Instituto Agrônomo, 1999. 108p.
- RESENDE, M.; BAHIA FILHO, A.F.C. & BRAGA, J.M. Mineralogia da argila de Latossolos estimada por alocação a partir do teor total de óxidos do ataque sulfúrico. *R. Bras. Ci. Solo*, 11:17-23, 1987.
- RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.*, 2:65-71, 1969.
- SCARLETT, N.V.Y & MADSEN, I.C. Quantification of phases with partial or no known crystal structures. *Powder Diffr.*, 21:278-284, 2006.
- SCHWERTMANN, U. & HERBILLON, A.J. Some aspects of fertility associated to the mineralogy of highly weathered tropical soils. In: LAL, R. & SANCHEZ, P.A., eds. Myths and science of soils of the tropics. Madison, Soil Science Society of America e Agronomy Society of America, 1992. p.47-59.
- TAYLOR, J.C. Computer programs for standardless quantitative XRD analysis of minerals using the full diffraction profile. *Powder Diffr.*, 6:2-9, 1991.
- 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.
- TAYLOR, J.C. & MATULIS, C.E. Absorption contrast effects in the quantitative XRD analysis of powders by full multiphase profile refinement. *J. Appl. Crystallogr.*, 24:14-17, 1991.
- TAYLOR, J.C. & RUI, Z. Simultaneous use of observed and calculated standard profiles in quantitative analysis by multiphase Rietveld method: The determination of pseudorutile in sand minerals products. *Powder Diffr.*, 7:152-161, 1992.
- YOUNG, R.A.; MACKIE, P.E. & von DREELE, R.B. Application of pattern-fitting structure-refinement method to X ray powder diffractometer patterns. *J. Appl. Crystallogr.*, 10:262-269, 1977.