

**DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DA MONTMORILONITA
POR COLORIMETRIA**

Wanderley José de Melo
Engenheiro Agrônomo

Dr. Antonio Carlos Teixeira Mendes.
Orientador

Dissertação apresentada à Escola
Superior de Agricultura "Luis de Queiroz",
da Universidade de São Paulo, para ob-
tenção do título de Mestre.

A meus pais

minha esposa

e minha filha.

A G R A D E C I M E N T O S

- Ao Dr. Antonio Carlos Teixeira Mendes pela orien
tação oferecida.
- Ao Dr. José Luiz Ioriatti Demattê pelas sugestões
apresentadas.
- À Eng^a Agr^a Sonia Carmela Falci pela colaboração
prestada no início deste trabalho e revisão de
parte do texto.
- Aos acadêmicos Jurandir Gimenez Marini^(*) e Eury-
dice Sacchi pela colaboração no preparo das amos
tras e cálculos.
- À FAPESP, de quem temos sido bolsista desde 1968,
sem a qual não haveria possibilidade de se reali
zar esta tese.
- Estendemos ainda nossos agradecimentos a todos
que, de uma forma ou de outra, tenham contribuí-
do para que este trabalho fosse levado a efeito.

(*) Bolsista da FAPESP.

C O N T E Ú D O

	Pág.
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3. CARACTERÍSTICAS DOS PERFIS DE SOLOS E DOS MINERAIS PADRÕES	10
3.1. Características das amostras de solo	10
3.2. Características dos minerais padrões	12
4. SELEÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA ADEQUADO	16
4.1. Considerações gerais	16
4.2. Material e método	16
4.2.1. Material	16
4.2.1.1. Solo	16
4.2.1.2. Minerais padrões	17
4.2.1.3. Reativos	17
4.2.1.4. Aparelhos	18
4.2.2. Método	18
4.2.2.1. Eliminação dos sais solúveis e cations divalentes trocáveis	18
4.2.2.2. Eliminação da matéria orgânica e óxido de manganês livre	18
4.2.2.3. Eliminação dos óxidos de ferro livres	19
4.2.2.4. Obtenção da fração argila	20
4.2.2.5. Eliminação dos cloretos	21
4.2.2.6. Determinação da concentração	21
4.2.2.7. Preparo da solução de benzidina	21
4.2.2.8. Desenvolvimento da cor	22
4.3. Resultados e discussão	23
4.4. Conclusão	24
5. QUANTIDADE DE BENZIDINA E TEMPO IDEAL DE REAÇÃO	27
5.1. Considerações gerais	27
5.2. Material e método	27
5.2.1. Material	27
5.2.1.1. Solo	27
5.2.1.2. Minerais	28

	Pág.
5.2.1.3. Reativos	28
5.2.1.4. Aparelhos	29
5.2.2. Método	29
5.2.2.1. Preparo inicial das amostras	29
5.2.2.2. Eliminação dos óxidos de ferro livres	29
5.2.2.2.1. Método do H-nascente	29
5.2.2.2.2. Método do bicarbonato- citrato-ditionito de sódio	29
5.2.2.3. Obtenção das suspensões	30
5.2.2.4. Desenvolvimento da cor	30
5.3. Resultados e discussão	31
5.4. Conclusão	37
6. INFLUÊNCIA DA ELIMINAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO LIVRES NA REAÇÃO DA MONTMORILONITA COM A BENZIDINA	38
6.1. Considerações gerais	38
6.2. Material e método	39
6.2.1. Material	39
6.2.1.1. Minerais padrões	39
6.2.1.2. Aparelhos	39
6.2.1.3. Reativos	39
6.2.2. Método	40
6.2.2.1. Preparo das amostras	40
6.2.2.2. Desenvolvimento da cor	41
6.3. Resultados e discussão	41
6.3.1. Resultados	41
6.3.2. Análise estatística	46
6.3.2.1. Montmorilonita X	46
6.3.2.2. Montmorilonita 22	47
6.3.2.3. Montmorilonita 22a	47
6.3.2.4. Montmorilonita 20	48
6.3.2.5. Montmorilonita 31	49
7. INFLUÊNCIA DO CATÍON SATURANTE NA REAÇÃO DA MONTMORILONITA COM A BENZIDINA	51

	<u>Pág.</u>
8.3. Resultados e discussão	70
8.3.1. Resultados	70
8.3.1.1. Difração do raio-X	70
8.3.1.2. Estabelecimento da curva padrão	70
8.3.1.3. Ensaio de recuperação	75
8.3.2. Discussão	81
8.3.3. Conclusão	83
9. CONCLUSÕES	84
10. RESUMO	88
11. SUMMARY	89
12. BIBLIOGRAFIA CITADA	90

1. INTRODUÇÃO

Cada dia mais os estudos que visam ao conhecimento do solo assumem maior importância no que tange à condução de uma agricultura racional, não mais puramente extrativa, mas que tenda a manter um equilíbrio ideal solo-planta-ambiente.

Assim sendo, os estudos sobre Gênese, Classificação e Fertilidade dos solos a cada dia se tornam mais intensos e indispensáveis, fornecendo subsídios incalculáveis para o uso e manejo ideais dos mais diferentes tipos de terra.

Devido à elevada importância de que se revestem, tais estudos vêm sofrendo uma evolução contínua, e hoje não se admite mais falar em solo sem se pensar em seu estudo mineralógico, principalmente da fração coloidal, que é a porção realmente ativa.

Quando se fala em Gênese, principalmente sob os modernos conceitos emitidos por SIMONSON (1959), vêm logo à mente os estágios de intemperismo propostos por JACKSON et al (1948), nos quais os diferentes minerais presentes na fração argila dos solos são relatados segundo uma sequência de estabilidade, iniciando-se pela gipsita e terminando pelo anatásio, passando, intermediariamente, por minerais como a caolinita e montmorilonita.

O próprio Índice Médio de Intemperismo proposto por JACKSON e SHERMAN (1953), e que permite a comparação de solos no que diz respeito ao seu grau de intemperização, assim como tirar conclusões sobre se um determinado solo é formado "in locu" ou sofreu transporte, exige uma análise quantitativa dos minerais presentes na fração argila do solo.

Sob o ponto de vista da fertilidade, os minerais de argila fazem parte do complexo coloidal do solo, sendo um dos responsáveis pela manifestação de muitas das propriedades físico-químicas exibidas pelo mesmo, pois apresentam fenômenos de superfície em alta escala, o que lhes garante elevada capacidade de fixação de colóides, líquidos, gases, sais e íons. E o uso racional de um solo depende em muito do conhecimento do nível com que estas propriedades estão se apresentando.

Saliênte-se ainda que os minerais de argila são um dos responsáveis pela estruturação do solo, e é de uma melhor ou pior estruturação que vai resultar maior ou menor capacidade de reter umidade, e não há quem ignore o que o binômio água-ar representa para a produtividade de um solo.

Muitos outros fatores, relacionando a importância do conhecimento do teor e tipo de minerais de argila que ocorrem

em um solo, poderiam aqui ser citados, como: aceleração ou retardamento das reações que ocorrem no corpo do solo, fixação de fertilizantes, herbicidas e outras substâncias aplicadas ao mesmo com a finalidade de lhe melhorar algumas de suas propriedades ou controlar algum agente responsável pelo abaixamento de sua produtividade.

Em síntese, a análise quali-quantitativa dos minerais de argila de um solo é de grande importância, não somente sob o ponto de vista de elucidar sua Gênese, mas também sob aspectos de sua classificação, tendo-se como objetivo principal destinar-lhe o uso mais compatível com suas atuais condições, assim como programar a recuperação do mesmo, caso isto seja necessário.

Dos minerais presentes na fração argila dos solos um dos mais importantes são os do grupo da montmorilonita, uma vez que, sendo de rede cristalina do tipo 2:1, apresentam elevada superfície específica ($808 \text{ m}^2/\text{g}$), elevada capacidade de troca de cátions (80-120 e.mg/100 g), sendo dotados da propriedade de contração e expansão.

Alicerçando-se no que se acabou de expor e no fato de que os métodos até então preconizados para a análise quantitativa dos minerais do grupo da montmorilonita pareceram não apresentar resultados satisfatórios, o presente trabalho é uma tentativa de se estabelecer um método colorimétrico para a determinação quantitativa deste grupo de minerais, baseando-se na sua reação com a benzidina.

Com vistas a tal objetivo uma série de experimentos, tentando descobrir quais as condições ideais para o desenvolvimento do método, tais como: escolha do comprimento de onda adequado, estudo da velocidade da reação, quantidade de benzidina a reagir com a montmorilonita, influência da eliminação dos óxidos de ferro livres e dos métodos usados com esta finalidade, influência do cátion saturante, estabelecimento da curva padrão, ensaios de recuperação na presença do solo, foram realizados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Pesquisas de muitos investigadores têm demonstrado que a adsorção de várias substâncias orgânicas por argilas podem produzir mudanças de cor características, dependendo da estrutura cristalina e da composição química dos minerais em pauta.

Um dos trabalhos pioneiros no sentido de aplicar os testes de coloração aos minerais de argila foi o de HENDRICKS e ALEXANDER (1940). Durante o estudo de alguns sais orgânicos de montmorilonita, observaram que certas aminas aromáticas davam reações coloridas características, as quais poderiam ser usadas para a identificação deste mineral de argila na presença de outros minerais e constituintes do solo, porém na ausência de matéria orgânica. Notaram que a forma colorida estava fortemente ligada à montmorilonita, provavelmente substituindo um íon trocável, e explicaram a formação da cor como sendo devida à oxidação de uma quantidade muito pequena da diamina para semiquinona, uma vez que substâncias deste tipo que não sofriam tal oxidação não davam reações de cor com a montmorilonita. Uma das diaminas que despertou a atenção foi a benzidina e seus hidrocloreto que, adicionados, em soluções diluídas, a suspensões de montmorilonita, davam formação a cores azuis intensas. Chegaram ainda à conclusão que a oxidação da benzidina provavelmente era realizada pelo ferro férrico ou outro agente oxidante em uma forma insolúvel junto à montmorilonita, pelo fato de fervuras prolongadas, em atmosfera de nitrogênio, com a finalidade de excluir o oxigênio, não terem evitado as oxidações, e de amostras muito puras darem cores azuis muito tênues. Por outro lado, a oxidação da benzidina deveria exigir a presença da montmorilonita, uma vez que soluções de hidróxido de ferro $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ recém preparadas e compostos de ferro presentes no solo não oxidavam a benzidina na ausência deste mineral de argila.

Outras observações destes autores foram que o dióxido de manganês interfere no teste devido a sua ação oxidante, sendo que a presença de ferro ferroso ou outro agente redutor impede a formação de semiquinonas na presença de montmorilonita. Além do mais, fator de grande importância, os minerais de argila do grupo da caolinita, bem como os demais constituintes inorgânicos do solo, davam resultados negativos com a benzidina. Finalizando o trabalho, usaram o referido teste para a identificação da montmorilonita na fração argila de diferentes amostras de solo, estudo este acompanhado pela aplicação da análise térmica diferencial, sendo que os resultados obtidos indicaram o teste como exa-

to, desde que na ausência de matéria orgânica.

HAUSER e LEGGETT (1940) estudaram uma série de reações de cor, usando para tal várias aminas e diferentes minerais de argila, evidenciando que a cor é específica para a amina, podendo ser obtida com todos os tipos de argilas reativas, tais como: bentonita, terra de fuller, caolinita. Discutindo a natureza da cor, optam, não pela ação de um agente oxidante adsorvido ou preso à estrutura da montmorilonita, mas sim pela hipótese de que esta é que atuaria como um oxidante, aceitando um elétron da amina adsorvida.

PAGE (1941), trabalhando com colóides de várias séries de solos e diversos outros materiais, chegou às conclusões:

a) Outro fator, além da montmorilonita, deveria reagir com a benzidina, uma vez que solos, onde a análise de difração do raio-X não revelou a presença deste mineral de argila, deram reações de moderada a forte com a benzidina, o mesmo ocorrendo com permutita comercial e halloysita hidratada. A cor obtida não era proporcional à quantidade de montmorilonita presente.

b) A montmorilonita, isoladamente, não foi suficiente para a produção da cor, sendo que o fator responsável pelo desenvolvimento desta pôde ser prontamente separado do colóide.

c) Não constatou efeito do cátion saturante (Ca, Ba, Mg, K, Na, NH_4), a não ser no caso de cátions facilmente reduzíveis, como no caso do Cu^{+2} .

d) A eliminação dos óxidos de ferro livres pelo método de Truog modificado, usando-se H_2S nascente como redutor, ou o método de Drosdoff, usando-se um solvente de ferro não redutor (ácido oxálico dissolvido em oxalato de sódio), destruiu o poder de produção de cor, quer dos colóides do solo ou de bentonitas anteriormente ativas. Porém, tais materiais, assim inativados, quando triturados, novamente deram o teste com a benzidina, explicando que isto se devia à liberação do ferro, ocluído ou como constituinte da grade cristalina.

e) A utilização de cloreto de benzidina (pH = 2,3) seria suficiente para solubilizar uma certa quantidade de compostos de ferro insolúveis associados aos colóides do solo, o que explicaria a reação com materiais isentos de montmorilonita.

f) Quase todos os materiais que deram o teste com a benzidina possuíam Fe^{+3} solúvel em água. Após tratamento com HCl diluído, de modo a elevar o pH da suspensão colóide-benzidina para 3,5, todos

os materiais testados apresentaram Fe^{+3} solúvel em água. Achou ainda uma estreita relação entre o teor de Fe^{+3} e a cor azul obtida com a benzidina.

Todavia o autor em questão não desprezou a hipótese de que os materiais, que não indicaram a presença de montmorilonita pelos métodos de diagnose então utilizados, e que reagiram com a benzidina, realmente fossem isentos deste mineral de argila.

HARADA (1942) cita vários métodos para a identificação da montmorilonita, sendo um deles a cor azul obtida com benzidina-HCl e NH_4OH .

Segundo SIEGL (1945) aquelas montmorilonitas que não reagiram com a benzidina dariam a cor esperada se algumas gotas de uma solução diluída de cloreto de ferro [$FeCl_3$] fossem adicionadas, e que também a caolinita daria a coloração azulada após a adição deste cloreto, embora, neste último caso, a cor obtida diferisse do azul ultramarino formado pela montmorilonita. Citou ainda que a Ca-montmorilonita dava um azul pulverulento, que se assentava rapidamente, enquanto as Na-bentonitas e argilas davam um volumoso gel azul.

VEDENEEVA (1947), realizando experimentos para ver da variação do comprimento de onda de máxima absorção das suspensões coloridas, encontrou que a adição de HCl não tinha nenhum efeito neste mister, enquanto que o KCl e NH_4Cl (mas não o NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$) mudavam o máximo de absorção de bentonitas coloridas com azul de metileno.

WEIL - MALHERB e WEISS (1948) chegaram à conclusão de que a reação da benzidina com a montmorilonita é uma oxidação-redução, sendo que um pré-tratamento destes argilo-minerais inibia a reação. A interpretação de isotermas revelou que a formação da cor estava ligada com a adsorção em centros de alta energia, provavelmente envolvendo uma interação química. A oxidação de aminas aromáticas seria devida a íons metálicos da rede cristalina.

Estudando o mecanismo da cor resultante da reação da benzidina com a montmorilonita, VEDENEEVA (1950) concluiu que o produto colorido tinha um máximo de absorção a 600 μ , quando úmido, enquanto que seco tornava-se amarelo-pálido. Argila de Chasov-Yar, úmida, colorida com benzidina, tinha um máximo de absorção próximo de 700 μ , sendo que a secagem determinava um abaixamento deste máximo. A caolinita e a sericita não eram coloridas pela benzidina. Aventou a hipótese de que os corantes eram presos a íons oxigênio da superfície do mineral, e como a distân-

cia entre os dois grupos NH_2 da benzidina é cerca de 10 \AA , somente as superfícies cristalinas que tivessem íons O com tal espaçamento adsorveriam-na. Assim sendo, os minerais fibrosos, embora tendo o mesmo tipo de rede da montmorilonita, não conseguiriam adsorver a benzidina.

Por outro lado, VEDENEEVA e RATEV (1950), contrariando as hipóteses de HENDRICKS e ALEXANDER (1940), concluíram que a coloração da benzidina e crisoidina com a montmorilonita não era específica. Explicaram a razão dos resultados negativos obtidos com as Mg-beidelitas como sendo devidos ao hábito acicular destes minerais. Somente na face (001), suprimida na Mg-beidelita, haveria uma analogia de dimensão estrutural como aquela entre a montmorilonita e a benzidina.

MIELENS, KING e SCHIELTZ (1950) citaram que a mudança de cor é leve ou ausente para argilas de baixa capacidade adsorptiva, como caolinita, porém tipicamente pronunciada para as altamente adsorptivas, como montmorilonita e beidelita. Aplicaram o teste da benzidina a 63 argilas padrões, sendo que a reação variou amplamente, dando cor característica para algumas espécies e não reagindo com outras. Quartzo, feldspatos, carbonatos, óxidos de ferro, sericita, moscovita, biotita, clorita, vidros vulcânicos, gipsita, cristobalita, opala e glauconita não produziram reação de cor com a benzidina. A caolinita pura não reagiu com a benzidina, mas a maioria das amostras de caolim utilizadas produziram reações de cor, fato que, segundo tais autores, seria devido à presença de certos compostos orgânicos, frisando ainda que todas estas amostras, quando analisadas pelo método de difração do raio-X, revelaram a presença de quantidades pequenas a moderadas de montmorilonita. Halloysita, diquita, nacrita também não reagiram com a benzidina e, quando o fizeram, as análises indicaram a presença de montmorilonita como contaminação. Todas as montmorilonitas estudadas, a exceção de duas, deram a cor azul com a solução de benzidina. Muitas amostras de illita deram o teste com a benzidina, o que aludiram à presença de certos compostos orgânicos, Fe^{+3} ou mesmo montmorilonita. Todas as amostras de minerais interestratificados analisados deram a cor azul, em muitos casos devido à presença da montmorilonita como um dos componentes, e em outros, por compostos orgânicos ou a presença de Fe^{+3} . Attapulgi-ta, palygorskita e pirofilita, quando puros, não deram o teste com a benzidina. Pelos resultados obtidos, concluíram que o teste, em materiais não tratados, era válido para a identificação de argilas em solos e rochas, sendo que o desenvolvimento de cores

distintas, em misturas, tornaria possível análises semi-quantitativas da fração argila. Tudo isto ajudado pelo fato de as reações anômalas serem muito pouco frequentes.

GRIM (1953) admitiu que a aplicação geral dos métodos de coloração para a identificação dos minerais de argila era restrita, pois o desenvolvimento da cor característica podia ser inibida, aumentada ou mascarada por muitos componentes comuns nos materiais argilosos, citando:

- a) O dióxido de manganês pode causar reação de oxi-redução mesmo na ausência de argilas que adsorvam a benzidina, enquanto o ferro ferroso e outros redutores podem impedir que a reação se desenvolva e a cor se forme.
- b) Nas técnicas que requerem o preparo de argilas hidrogenadas, o tratamento ácido pode destruir a estrutura dos minerais de argila.
- c) A forte cor original de uma amostra rica em ferro pode mascarar a mudança de cor.

É opinião deste autor que, no caso de minerais de argila relativamente puros, os testes de coloração seriam inteiramente satisfatórios.

BLOCH, CHARBONNELE e KAYSER (1955) mencionaram que as propriedades oxidantes da montmorilonita e outras argilas resultariam da presença de ferro férrico na rede cristalina, sendo que as reações de cor da benzidina com tais argilas poderiam ser atribuídas à oxidação deste composto orgânico na superfície do cristal de argila. Havia uma relação estequiométrica entre a quantidade de ferro férrico reduzido e o cátion colorido formado.

VEDENEEVA (1955), em continuação de seus estudos sobre coloração de minerais de argila, concluiu que suspensões de montmorilonita e beidelita coloridas pela benzidina mostravam uma dupla adsorção do grupo amino na face (001), o que, todavia, não ocorria com a montmorilonita de Chasov-Yar, especialmente quando em suspensões neutras ou ácidas. Quando havia a dupla fixação em (001) os cátions do complexo eram mais firmemente ligados à superfície do mineral. O efeito da acidificação era o mesmo da secagem, sendo o azul mais ou menos descolorido quando se adicionava excesso de HCl. A montmorilonita exhibe uma dupla fixação tipicamente instável.

TAKAHASHI (1955), estudou a relação entre a água interna (entre as camadas) e a coloração de alguns complexos entre várias montmorilonitas e benzidina ou outros compostos similares, correlacionando com a contração e expansão causadas pela

hidratação e desidratação, chegando às conclusões:

- a) A cor do complexo variava consideravelmente com o grau de hidratação da argila.
- b) No complexo com benzidina a reação de cor ocorria na presença da água.
- c) A presença de água entre as camadas era necessária para a reação de cor.

YAMAMOTO (1959), em seus trabalhos, foi levado a concluir que a benzidina apresentou coloração típica para as bentonitas japonesas ácidas. Em muitos testes a adição de NH_4OH ou outros agentes oxidantes determinou a intensificação da cor. Segundo este pesquisador, a água interlamelar dos minerais de argila parece ter importante papel na coloração, facilitando a translocação de elétrons da amina adsorvida para a argila.

Trabalhos de ȘTEFANESCU e TUCKEL (1960) permitiram a conclusão de que as reações coloridas da benzidina com a montmorilonita podiam ser usadas como um meio para a identificação deste mineral de argila. Concluíram ainda que a cor azul das suspensões aquosas de argila com a benzidina poderia ser explicada pela presença de O ou O_3 ativado. Outra descoberta foi que o espectro de absorção do composto azul resultante da reação da bentonita com a benzidina era idêntico ao do $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Segundo WHITE e COWAN (1960), as reações da montmorilonita com aminas aromáticas eram reações normais de troca de cátions.

TEIXEIRA MENDES e MELO (1970), trabalhando com suspensões de uma montmorilonita de procedência desconhecida e com misturas desta com quartzo e caolinita, chegaram às conclusões:

- a) Um método colorimétrico para a análise quantitativa da montmorilonita parece ser viável, uma vez que o complexo colorido montmorilonita-benzidina segue a lei de Lambert-Beer, pelo menos no intervalo de concentração de 7,35 a 36,75 μg de montmorilonita por mililitro.
- b) A dispersão dos resultados obtidos para uma mesma leitura foi considerada baixa, pelo fato de se trabalhar com suspensão, podendo ainda ser melhorada por meio de técnicas mais refinadas.
- c) A adição de quartzo e caolinita teve por efeito aumentar a absorbância do complexo colorido, embora não se notasse uma intensificação da cor azul a olho desarmado. Tal aumento foi maior quan

do se misturaram quartzo e caolinita, e menor nos casos em que so mente se adicionou o quartzo.

d) A reação entre a montmorilonita e a benzidina foi lenta, levando 48 horas para atingir seu máximo, que se manteve depois, estável por tempo relativamente longo. Isto veio evidenciar a necessidade de se pesquisar um catalisador, o que tornaria o possível método bem mais prático.

e) A solução de benzidina, nas condições utilizadas, não influenciou de modo algum na absorbância do sistema colorido.

Como se pode notar pois, a reação da montmorilonita com a benzidina vem sendo muito estudada sob o ponto de vista qualitativo, procurando-se explicar o mecanismo da reação, assim como descobrir se a mesma é universal ou não, se é específica para a montmorilonita ou apenas está associada à presença do ferro férrico, como pretende PAGE (1940). Sob o ângulo das determinações quantitativas, procurando usar esta capacidade de reagir com a benzidina para o estabelecimento de um método quantitativo para a determinação deste argilo-mineral, até o momento nada ainda foi feito. Isto vem evidenciar que existe muita coisa a ser explicada e pesquisada com vistas a um aproveitamento prático desta reação em problemas de Gênese e Classificação de solos, uma vez que as únicas citações são as de TEIXEIRA MENDES e MELO (1970).

3. CARACTERÍSTICAS DOS PERFIS DE SOLOS E DOS MINERAIS PADRÕES

Para a realização deste trabalho foram usados alguns perfis de solo, contendo ou não montmorilonita na fração argila, conforme os interesses do teste em execução. Todos eles foram classificados ao nível de Grande Grupo pela COMISSÃO DE SOLOS DO CNEPA (1960) e estudados por diversos autores como TEIXEIRA MENDES (1968), ESCOBAR (1969), DEMATTÊ et al (1971).

No estudo das principais características da reação da montmorilonita com a benzidina, no que tange ao desenvolvimento de um possível método colorimétrico, foram utilizadas montmorilonitas padrões, descritas por diversos autores (BASSET, 1950; LEWIS, 1950; MIELENZ et al, 1950; KERR et al, 1949 e 1950), além de uma montmorilonita de procedência desconhecida, amostras de quartzo e caolinita.

3.1. Características das amostras de solo

Para os estudos inseridos neste trabalho foram utilizadas amostras dos seguintes solos:

-- Podzolizado de Lins e Marília var. Lins

As amostras foram coletadas no Município de Pindorama, Estado de São Paulo, Brasil, sendo descritas e estudadas por TEIXEIRA MENDES (1968).

-- Latossol Roxo

As amostras foram coletadas no Município de Rio das Pedras, Estado de São Paulo, Brasil, sendo descritas e estudadas por ESCOBAR (1969).

-- Podzólico Vermelho Amarelo var. Laras

As amostras foram coletadas no Município de Piracicaba, Estado de São Paulo, Brasil, sendo descritas e estudadas por DEMATTÊ et al (1971) (trabalho em andamento).

As principais características das amostras utilizadas, assim como os símbolos pelos quais foram representadas no transcorrer dos estudos encontram-se indicados no Quadro 1.

Quadro 1 - Principais características das amostras de solo utilizadas.

HORIZ.	FRAÇÃO	SÍMBOLO	COR SECA	CTC (e.mg/100 g)			MINERAIS DA FRAÇÃO ARGILA	
				AG (*)	AF	SOLO	DOMINANTE	MONTEORILONITA
<u>PODZOLIZADO DE LINS e MARÍLIA var. LINS</u>								
A ₁	AT	171-T	5YR 3/2 (pardo averm. escuro)	16,8	14,4	---	halloysita	ausente
B ₂₁	AT	172-T	5YR 3/2 (pardo averm. escuro)	30,4	16,8	---	halloysita	ausente
<u>LATOSSOL ROXO</u>								
B ₂₂	AT	514-T	10R 3/4 (vermelho ferrugem)	---	---	5,60	caolinita	ausente
B ₃₂	AT	517-T	10R 3/4 (vermelho ferrugem)	---	---	4,16	caolinita	ausente
<u>PODZÓLICO VERMELHO AMARELO var. LARAS</u>								
A _P	AG	651-G	10YR 4/1 (cinza escuro)	---	---	---	?	presente
A ₂	AF	652-F	10YR 4/2 (pardo acinz. escuro)	---	---	---	?	presente
B ₃	AT	655-T	2,5YR 3/4 (pardo averm. escuro)	---	---	---	?	presente
C ₃	AT	658-T	2,5YR 4/3 (pardo-avermelhado)	---	---	---	?	presente

(*) AG (argila grossa), AF (argila fina), AT (argila total).

3.2. Características dos minerais padrões

As principais características dos minerais padrões empregados nos diversos testes que constituem este trabalho encontram-se resumidas nos Quadros 2, 3 e 4, os quais também contém os símbolos pelos quais tais materiais foram designados no transcorrer de suas diversas etapas.

Tais minerais foram caracterizados por vários autores, destacando-se: BASSET (1950), que fez o estudo do pH, LEWIS (1950), que fez o estudo da capacidade de troca de cátions, MIELENZ et al (1950), que realizaram os testes de coloração, KERR e HAMILTON (1950), que realizaram os estudos de difração do raio-X, KERR et al (1949), que fizeram a análise térmica diferencial. No caso, porém, da M31, Mx e M22a a descrição da cor da amostra foi feita por nós, utilizando-se, para tal, da carta de MUNSELL* sendo a tradução das cores feita segundo RANZANI (1963).

No caso das amostras de quartzo e caolinita não se procedeu tal descrição pelo fato de apresentarem coloração branca e não reagirem com a benzidina.

(*) Munsell soil color chart, 1954.

Quadro 2 - Principais características dos minerais padrões montmorilonita 22, montmorilonita 31 e montmorilonita 23

ORIGEM	SIMBOLO	COR ORIGINAL	CTC e.mg/100 g	%	IMPUREZAS		% Fe ₂ O ₃
					TIPO		
<u>MONTMORILONITA 22</u>							
Amory, Mississippi	M22	LOY 8/2 amarela es- verdeada	8,50	15%	vidros - 3% incluções carbonáceas - 4% quartzô - 2% limonita - 2% sericita - 2% ortoclase - 1% pirita - 1% calcita - traço		5,65
<u>MONTMORILONITA 31</u>							
Norte de Came- ron, Arizona	M31	2,5Y 7/0 cinza-claro	77,0	10%	quartzô - 4% glaucônita - 3% limonita - 2% plagioclásios sódicos - 1%		7,14
<u>MONTMORILONITA 23</u>							
Chambers, Ari- zona	M23	rosa pálido	147,5	4%(8)	quartzô - 1% sericita, limonita, ortocla- se, biotita, magnetita, zirconita, óxidos de Mn.		2,17

Quadro 3 - Principais características dos minerais padrões montmorilonita 25, montmorilonita 30 e montmorilonita de procedência desconhecida.

ORIGEM	SÍMBOLO	COR ORIGINAL	CTC e.mg/100 g	IMPUREZAS		% Fe ₂ O ₃
				%	TIPO	
<u>MONTMORILONITA 25</u>						
Upton, Wyoming	M25	cinza claro	95,0	8-12%	quartzo - 5% plagioclásio sódico - 3% ortoclase - 1-2% calcita - 5% limonita - traço	2,92
<u>MONTMORILONITA 30</u>						
Sta. Rita, New México	M30	rosa pálido	152,0	8%	quartzo - 1% plagioclásios - 3% limonita - 3% ortoclase - poucos grãos albita-oligoclásita - poucos grãos óxidos de Mn	0,94
<u>MONTMORILONITA DE PROCEDÊNCIA DESCONHECIDA</u>						
Desconhecida	Mx	2,5Y 8/0 branco				

Quadro 4 - Principais características dos minerais padrões montmorilonita 22a e montmorilonita 20

ORIGEM	SÍMBOLO	COR ORIGINAL	CTC e.mg/100 g	IMPUREZAS		% Fe ₂ O ₃
				%	TIPO	
<u>MONTMORILONITA 22a</u>						
Amory, Mississippi	M22a	2,5Y 8/0 branco	8,50	15%	incluções carbonáceas - 4% vidros - 3% ortoclase - 1% quartzo - 2% limonita - 2% sericita - 2% pirita - 1% calcita - traço	5,65
<u>MONTMORILONITA 20</u>						
Lorena, Mississippi	M20	pardo claro	117,0	---	fragmentos de quartzo, moscovita e feldspatos. traço de matéria orgânica e possivelmente glauconita e limonita.	3,35

4. SELEÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA ADEQUADO

4.1. Considerações Gerais

Segundo HARLEY e WIBERLEY (1954), o primeiro passo ao se tentar estabelecer um método colorimétrico é a obtenção do espectro de absorção do branco e de uma solução contendo quantidade conhecida do composto de interesse, juntamente com os reagentes responsáveis pelo desenvolvimento da cor. A situação ideal é aquele comprimento de onda no qual o branco não absorve luz, enquanto que o composto colorido absorve o máximo. Todavia, várias outras combinações podem ser adotadas, desde que o ideal não ocorra.

VEDENEEVA (1950) chegou à conclusão que o complexo colorido resultante da ação da montmorilonita sobre a benzidina tinha um máximo de absorção a 600 mμ, quando úmido. TEIXEIRA MENDES e MELO (1970), trabalhando com suspensões de Mx, usaram o comprimento de onda de 600 mμ para uma série de ensaios, tais como: evolução da reação, quantidade de benzidina a se usar, curva absorção-concentração, influência da presença do quartzo e da caolinita na absorbância do complexo colorido. Segundo tais autores, nas doses usadas, a solução de benzidina não apresentou absorção significativa.

Todavia, nos casos citados, a escolha do filtro foi feita levando-se em conta apenas o complexo colorido, e, na melhor das hipóteses, a solução de benzidina. Isto induziu a se fazer uma pesquisa mais completa, considerando-se outros tipos de montmorilonita, assim como amostras de solo que contenham este mineral de argila, já que o solo é a meta a ser atingida neste trabalho.

4.2. Material e método

4.2.1. Material

4.2.1.1. Solo

O solo escolhido, pelo fato de apresentar teor relativamente elevado de montmorilonita, foi um Podzólico Vermelho Amarelo var. Laras, da série Ibitiruna.

Utilizaram-se as amostras 651-G, 652-F, 655-T e 658-T, na concentração de 50 ug/ml e com tratamentos para elimina

ção dos sais solúveis, cátions divalentes trocáveis, matéria orgânica, óxido de manganês livre e óxidos de ferro livres (estes pelo método do H-nascente).

4.2.1.2. Minerais padrões

No que tange aos minerais padrões, fez-se uso dos seguintes, já descritos no capítulo 3.

-- Suspensão de M22 a 50 ug/ml, com tratamento para eliminação dos sais solúveis, cátions divalentes trocáveis, matéria orgânica, óxido de manganês livre e óxidos de ferro livres.

-- Suspensão de Mx na mesma concentração e com os mesmos tratamentos usados para a M22.

-- Suspensão de quartzo a 70 ug/ml e de caolinita a 52,5/ug/ml com os mesmos tratamentos indicados para a M22.

4.2.1.3. Reativos

-- Solução de acetato de sódio 1N, pH 5,0 (82 g de acetato de sódio e 27 ml de ácido acético glacial por litro, ajustando-se o pH para 5,0 com acetato de sódio ou ácido acético).

-- Solução de oxalato de potássio a 10%.

-- Solução de ácido oxálico a 9,5%.

-- Solução de cloreto de sódio a 2,5%.

-- Alcool etílico p.a.

-- Solução de nitrato de prata a 5%.

-- Solução aquosa de benzidina.

-- Solução de cloreto de sódio 1N.

-- Bicarbonato de sódio em pó.

-- Peróxido de hidrogênio a 30%.

4.2.1.4. Aparelhos

- Espectrômetro Beckman DB.
- Agitador mecânico Hamilton Beach.
- Balança analítica Mettler com precisão de 0,1 mg.
- Supercentrífuga de laboratório, tipo aberto, modelo T=1, impelida por turbina de ar, fabricada pela Sharples Co. (Filadélfia, U.S.A.).
- Centrífuga Internacional Nº 2, cabeça nº 240 e tubos de centrífuga de 100 ml.
- Estufa FABBE, modelo 119, dotada de termostato que permite a regulação da temperatura entre 20-120°C.

4.2.2. Método

4.2.2.1. Eliminação dos sais solúveis e cátions divalentes trocáveis

Amostras de 30 g de TFSa dos horizontes escolhidos para este estudo foram colocadas em boêmia de 1.000 ml, adicionando-se, a seguir, 300 ml da solução de acetato de sódio 1N, pH 5,0. O conjunto foi levado a um banho-maria de 70°C por 30 minutos, conforme indicação de JACKSON (1965). Após este tratamento fizeram-se mais duas lavagens com a mesma solução, porém a frio.

Para os minerais padrões o processo utilizado foi o mesmo acima descrito, apenas que se usou 0,5 g da amostra do mineral finamente pulverizado em mortár de ágata. A quantidade da solução de acetato de sódio 1N, pH 5,0 foi diminuída para 7,5 ml.

4.2.2.2. Eliminação da matéria orgânica e óxido de manganês livre

Procedeu-se a este tratamento por ser necessário à dispersão das amostras de solo e pelo fato de a maioria dos autores concordarem que tanto a matéria orgânica como o óxido de manganês influem na reação com a benzidina.

Às amostras de solo, isentas de sais solúveis e cátions divalentes trocáveis, adicionaram-se, a frio, 5 ml de pe-

peróxido de hidrogênio a 30%, deixando-se reagir por alguns minutos. Quando a reação era ou se tornava lenta, levava-se o boêmia para um banho-maria de 45-50°C. Uma vez que a reação, mesmo a quente, se atenuasse, adicionavam-se mais 5 ml de peróxido de hidrogênio, num total de duas vezes. Finalmente, adicionaram-se mais 10 ml de peróxido de hidrogênio, tapando-se então o boêmia com um vidro de relógio muito bem ajustado. O material foi conservado no banho por 4 horas, ou tempo suficiente para que não mais houvesse reação e que todo o peróxido fosse retirado do meio, tomando-se o cuidado de não deixar a amostra secar.

Após este tratamento o solo foi lavado tres vezes com a solução de acetato de sódio 1N, pH 5,0.

Para os minerais padrões utilizou-se o mesmo processo acima descrito para o solo, apenas que as quantidades de peróxido de hidrogênio foram diminuídas para 2 e 5 ml.

4.2.2.3. Eliminação dos óxidos de ferro livres

Este também é um tratamento necessário para a dispersão das amostras de solo. Portanto, nada mais ponderado do que se obter o espectro de absorção dos minerais padrões isentos de tais óxidos. Além do mais, a presença do Fe^{+3} é muito discutida sob o ponto de vista da reação da montmorilonita com a benzidina, sendo que a sua eliminação deveria concorrer para maior uniformização da reação.

Pela falta de dados a este respeito, optou-se pelo método do H-nascente, preconizado por JEFFRIES e JACKSON (1949).

As amostras de solo, isentas de sais solúveis, cations divalentes trocáveis, matéria orgânica e óxido de manganês livre, adicionaram-se 100 ml da solução de oxalato de potássio a 10%, levando-se a suspensão obtida para um banho-maria a 80°C por 10 minutos. A seguir adicionaram-se 25 ml da solução de ácido oxálico a 9,5%, aquecendo-se, então, a 90°C por 10 minutos, quando se adicionou ao meio 0,2 g de fita de magnésio elementar. Esta foi deixada reagir por 10 minutos na temperatura de 92-95°C. Após sua remoção adicionaram-se mais 15 ml da solução de ácido oxálico a 9,5%, continuando o aquecimento por mais 30 minutos. Depois disto retiraram-se as amostras do banho, deixando-se-as esfriar, quando então se completou o volume do boêmia a cerca de 400 ml com a solução de cloreto de sódio a 2,5%.

Após 24 horas de repouso o sobrenadante foi decan

tado, seguindo-se mais duas lavagens com a solução de cloreto de sódio a 2,5%.

O processo foi repetido tantas vezes quantas necessárias para que as amostras se tornassem brancas ou cinzentas (JACKSON, 1965).

Para os minerais padrões utilizou-se o mesmo processo acima descrito, apenas se fazendo uma adaptação para a quantidade de 0,5 g de mineral. Em assim sendo, usaram-se 10 ml da solução de oxalato de potássio a 10%, 2,5 e 1,2 ml da solução de ácido oxálico a 9,5% e 0,1 g da fita de magnésio elementar.

4.2.2.4. Obtenção da fração argila.

O material até então obtido foi transferido para o copo de um agitador de alta velocidade e agitado por 5 minutos, ao mesmo tempo que se elevava o pH para próximo de 9 com carbonato de sódio.

Finda esta operação, o material foi feito passar através de um tamis de 0,05 mm de malha, o qual estava montado sobre um funil, cuja haste se abria para uma proveta de 1.000 ml.

O material recebido na proveta teve seu volume completado a 1.000 ml com uma solução de carbonato de sódio a 2 g/18 litros, sendo muito bem agitado e deixado em repouso. A cada 8 horas sifonaram-se os 10 cm superiores, sendo o sifonado recebido em balão de 6 litros, constituindo a fração argila.

O tempo de deposição necessário para que as partículas com diâmetro superior a 2 micra ultrapassasse certa profundidade foi calculado pela fórmula de Stokes (PIPER, 1944).

Após cada sifonada o volume era completado com a solução de carbonato de sódio a 2 g/18 litros, procedendo-se assim até que, após 8 horas de repouso, o líquido sobrenadante fosse límpido.

No caso das amostras 651 e 652 procedeu-se a divisão da fração argila em duas sub-frações: argila grossa (2 - 0,2 u) e argila fina (menor que 0,2 u). Para isto fez-se uso da supercentrífuga Sharples, cujo tubo clarificador foi revestido por plástico de acetato de celulose de 0,013 cm de espessura, com uma rotação de 30.000 rpm e uma vazão de 470 ml/minuto.

As frações obtidas foram precipitadas com a solução de cloreto de sódio 1N, decantando-se o sobrenadante e guardando-se o precipitado em balões volumétricos de 500 ml, devidamente etiquetados.

No caso dos minerais padrões, uma vez concluída a eliminação dos óxidos de ferro livres, o material foi colocado em suspensão em água destilada, processo levado a efeito no próprio tubo de centrífuga. Seguiu-se a separação e armazenamento da fração argila, como descrito acima.

4.2.2.5. Eliminação dos cloretos

Usou-se uma modificação do método indicado por JACKSON (1965), procedendo-se da seguinte maneira: tomaram-se alíquotas, contendo aproximadamente 0,2 g de argila, as quais foram transferidas para tubo de centrífuga de 100 ml. Em seguida adicionou-se um volume de álcool etílico p.a. aproximadamente igual ao dobro do volume do material contido no tubo. Agitou-se muito bem em um agitador Super-Mixer, centrifugando-se a seguir por 5 minutos a 2.500 rpm, sendo o sobrenadante descartado. Repetiu-se o processo tantas vezes quantas necessárias para que o sobrenadante, quando tratado por solução de nitrato de prata a 5%, não desse a formação de precipitado branco de cloreto de prata. Quando isto ocorria, fazia-se uma lavagem final com água destilada.

O material assim preparado foi colocado em suspensão em água destilada.

4.2.2.6. Determinação da concentração

De cada uma das suspensões, após perfeita homogeneização do meio, tomaram-se, sob agitação contínua, alíquotas de 40 ml, em três repetições, as quais foram transferidas para pesa-filtros de 50 ml, previamente tarados. Em seguida levou-se à estufa a 105-110°C por um período de 24 horas, findo o qual o material foi deixado esfriar em dessecador, seguindo-se a pesagem. A média das três determinações foi usada como sendo a concentração da amostra, expressa em ug/ml.

4.2.2.7. Preparo da solução de benzidina

A solução aquosa de benzidina foi preparada da seguinte maneira: 0,2 g de benzidina ($H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2$ 4,4') foram colocados em copo de agitador de alta velocidade, ao qual se adicionou cerca de 500 ml de água destilada. Agitou-se por 15

minutos. Em seguida transferiu-se o material para tubos de centrifuga de 100 ml, centrifugando-se por 10 minutos a 2.500 rpm. O sobrenadante resultante era a solução de benzidina, que foi sifonada para frasco de cor âmbar, onde foi armazenada.

4.2.2.8. Desenvolvimento da cor

Tomaram-se 8 tubos de ensaio e em cada um colocaram-se os materiais indicados no Quadro 5.

Após a adição da solução de benzidina seguiu-se enérgica agitação e um período de repouso de 48 horas (TEIXEIRA MENDES e MELO, 1970), findo o qual o material de cada tubo, após nova agitação, foi transferido para a cubeta do espectrofotômetro. Então procedeu-se a determinação das curvas de absorção do complexo colorido no intervalo de comprimento de onda entre 400 e 780 mμ.

Quadro 5 - Materiais colocados nos tubos de ensaio para o estabelecimento das curvas de absorção.

TUBO	MATERIAL
1	10 ml AD ^(*) + 1 ml de B
2	10 ml de M22 + 1 ml de B
3	10 ml de Mx + 1 ml de B
4	1,6 ml de M22 + 3,0 ml de C + 5,4 ml de C + 1 ml de B
5	10 ml de 658-T
6	10 ml de 652-F
7	10 ml de 651-G
8	10 ml de 655-T + 1 ml de B

-
- (*) AD = água destilada
B = solução aquosa de benzidina
C = suspensão de caolinita
Q = suspensão de quartzo

4.3. Resultados e discussão

As curvas de absorção obtidas para os diferentes tratamentos encontram-se indicados nas Figuras 1 e 2.

A análise de tais Figuras permite que se destaquem as seguintes observações:

a) As suspensões de montmorilonita, quer a Mx ou a M22, apresentam um máximo de absorção em torno de 580 μ , o qual, todavia, não é um pico bem definido, mas sim um platô que se estende de 576 a 592 μ para a Mx e de 556 a 584 para a M22. Isto vem indicar que se pode, de fato, usar o comprimento de onda de 600 μ até então indicado.

b) A adição de quartzo e caolinita à suspensão de M22 não determina alteração na forma da curva obtida usando-se apenas a M22. Todavia, os valores obtidos para a absorbância são sempre maiores, o que determina o deslocamento da curva para cima. Isto provavelmente se deva a uma maior refração e reflexão dos raios luminosos, já que as suspensões de quartzo e caolinita são incolores. O que se pode inferir destes resultados é que dados mais precisos poderão ser obtidos usando-se o próprio solo como blanc.

c) As suspensões de solo usadas, e que não receberam benzidina, não apresentam um pico de absorção, embora sempre uma certa absorbância seja registrada, talvez pelo mesmo motivo que as misturas de M22, quartzo e caolinita dão uma absorbância maior que a M22 pura. Por outro lado, pelo menos nas concentrações utilizadas, as suspensões de solo foram praticamente isentas de turbidez, ou esta apareceu em grau muito leve.

d) A amostra 655-T, tratada com benzidina, apresentou uma curva de absorção semelhante a da suspensão de montmorilonita pura ou em mistura com quartzo e caolinita, exibindo um pico, embora não tão nítido quanto às anteriores, em torno de 580 μ . Todavia, a absorbância do complexo colorido foi mais baixa do que no caso da suspensão de montmorilonita pura, sendo esta diferença maior quando comparada com a Mx, e um pouco menor no caso da M22. Isto talvez se explique por uma menor quantidade de montmorilonita presente.

e) A Mx apresentou uma absorbância maior que a M22, não obstante os tratamentos utilizados, assim como as concentrações, fossem os mesmos nos dois casos.

4.4. Conclusão

O principal que se pode concluir no momento é que o trabalho pode continuar a ser executado com o filtro nº 60.

— 651-g
 - - - 658-T
 - - - 655-T + Benzidina
 - - - 652-P

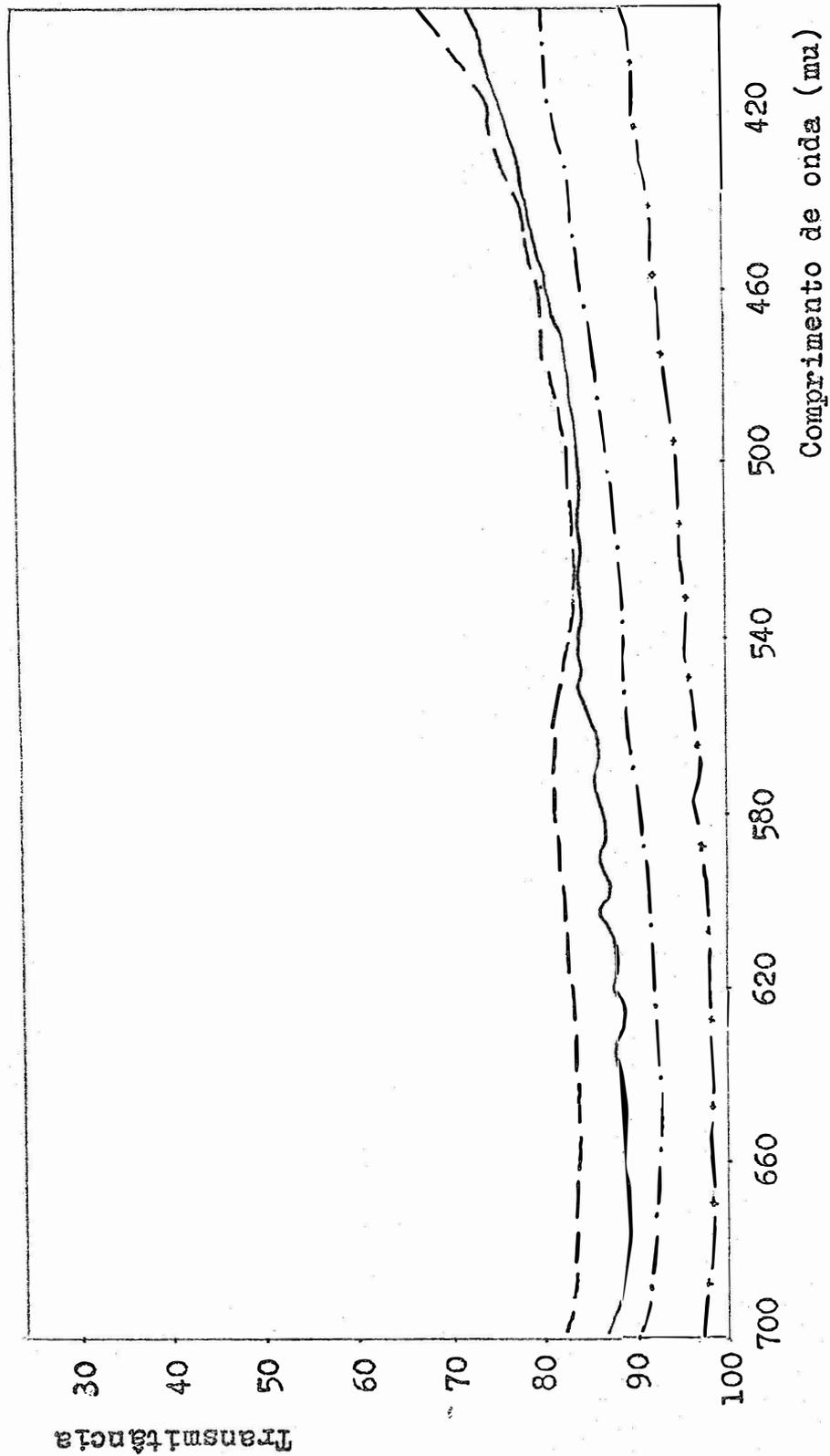


Fig. 1 - Curvas de absorção das amostras de solo, contendo montmorilonita na fração argila (P.V.A. var. Laras).

— Mx + Benzidina
 M22 + Quartzo + Caolinita + Benzidina
 655-T + Benzidina
 -·-·- M22 + Benzidina

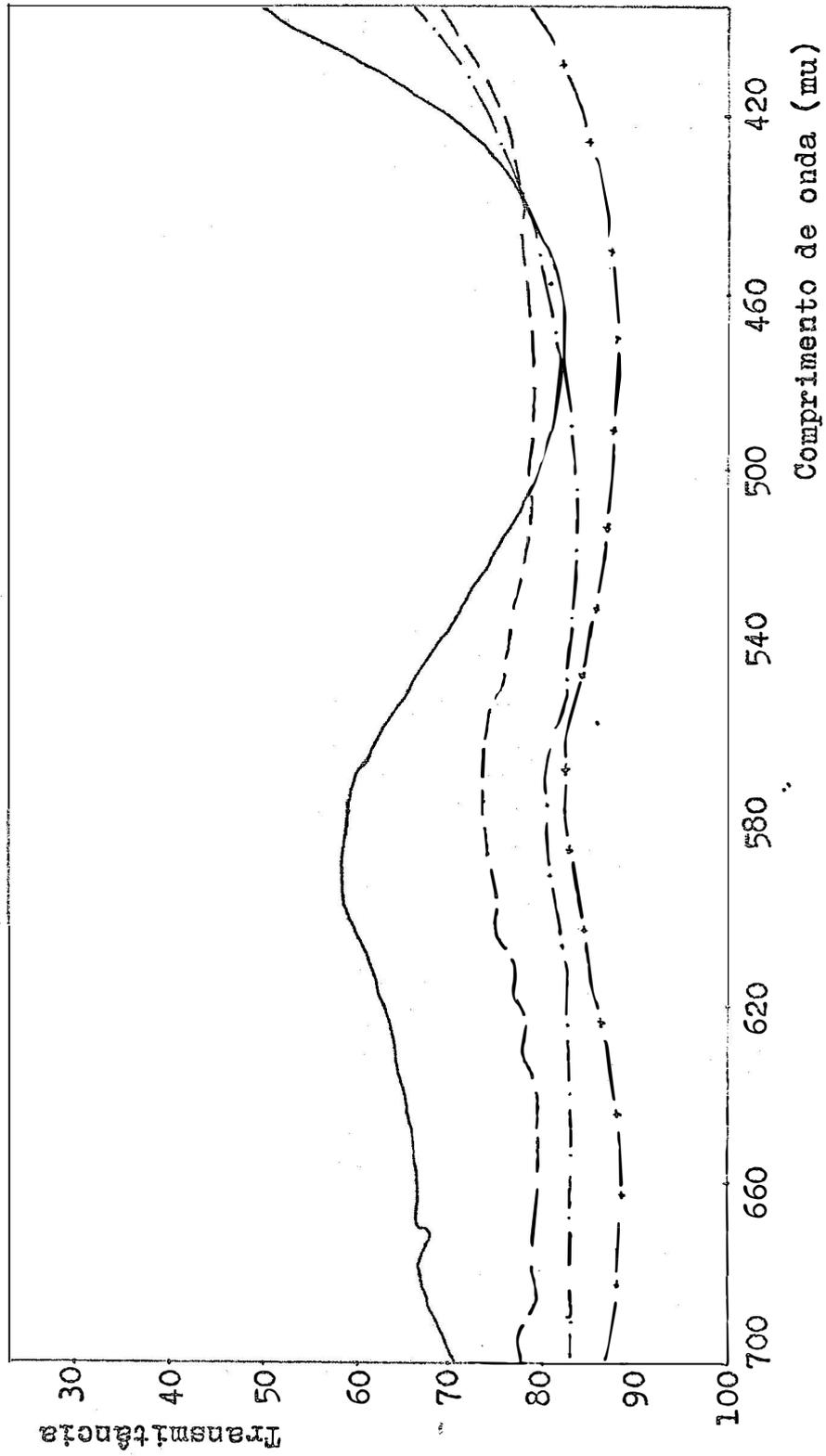


Fig. 2 - Curvas de absorção das amostras de montmorilonita (Mx e M22) e da amostra 655-T.

5. QUANTIDADE DE BENZIDINA E TEMPO IDEAL DE REAÇÃO

5.1. Considerações gerais

A única indicação encontrada sobre qual a quantidade de benzidina a ser usada para reagir quantitativamente com certa quantidade de montmorilonita, assim como qual o tempo necessário para a reação atingir seu equilíbrio, foi a de TEIXEIRA MENDES e MELO (1970). Estes autores, trabalhando com a Mx, chegaram à conclusão que 1 ml de uma solução aquosa de benzidina coloria até aproximadamente 584 ug de montmorilonita, sendo que o tempo necessário para que o complexo colorido apresentasse seu estado de equilíbrio era 48 horas.

Como tais dados se referem a apenas um tipo de montmorilonita, e ainda não padronizada, resolveu-se testar um outro tipo de montmorilonita (M22), padrão, e com características diferentes da Mx, bem como uma amostra de solo (655-T), contendo este mineral de argila.

Procurou-se observar também a influência da eliminação dos óxidos de ferro livres na velocidade da reação ou sobre a quantidade de benzidina a se usar. Assim, alguns tratamentos incluíram apenas a eliminação dos sais solúveis, cátions divalentes trocáveis, matéria orgânica e óxido de manganês livre, enquanto outros sofreram ainda um tratamento para eliminação dos óxidos de ferro livres.

Os métodos utilizados para a eliminação dos óxidos de ferro livres foram dois: o do H-nascente (JEFFRIES e JACKSON, 1949) e o do bicarbonato-citrato-ditionito de sódio (AGUILLEIRA e JACKSON, 1953; MEHRA e JACKSON, 1960).

5.2. Material e método

5.2.1. Material

5.2.1.1. Solo

Fez-se uso da amostra 655-T, isenta de sais solúveis, cátions divalentes trocáveis, matéria orgânica, óxido de manganês livre, óxidos de ferro livres e na concentração de 50 ug/ml. Os óxidos de ferro livres foram eliminados pelo método do H-nascente.

5.2.1.2. Minerais

-- Suspensão de Mx a 50 ug/ml e com tratamento para eliminação dos sais solúveis, cátions divalentes trocáveis, matéria orgânica e óxido de manganês livre.

-- Suspensão de Mx a 50 ug/ml e com tratamentos para eliminação dos sais solúveis, cátions divalentes trocáveis, matéria orgânica, óxido de manganês livre e óxidos de ferro livres, estes pelo processo do H-nascente.

-- Suspensão de Mx a 50 ug/ml e com tratamentos para eliminação dos sais solúveis, cátions divalentes trocáveis, matéria orgânica, óxido de manganês livre e óxidos de ferro livres, estes pelo método do bicarbonato-citrato-ditionito de sódio.

-- Suspensão de M22 a 50 ug/ml e com tratamentos para eliminação dos sais solúveis, cátions divalentes trocáveis, matéria orgânica e óxido de manganês livre.

-- Suspensão de M22 a 50 ug/ml com os mesmos tratamentos acima e mais a eliminação dos óxidos de ferro livres pelo método do H-nascente.

-- Suspensão de M22 a 50 ug/ml com os mesmos tratamentos acima e mais a eliminação dos óxidos de ferro livres pelo método do bicarbonato-citrato-ditionito de sódio.

5.2.1.3. Reativos

-- Solução de acetato de sódio 1N, pH 5,0.

-- Solução de cloreto de sódio a 2,5%.

-- Peróxido de hidrogênio a 30%.

-- Solução de oxalato de potássio a 10%.

-- Solução de ácido oxálico a 9,5%.

-- Fita de magnésio elementar.

-- Solução de citrato de sódio 0,3 M (88 g de citrato de sódio tribásico - $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - por litro).

-- Solução de bicarbonato de sódio 1 M (84 g de NaHCO_3 por litro).

-- Ditionito de sódio em pó ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).

- Álcool etílico p.a.
- Solução de nitrato de prata a 5%.
- Solução aquosa de benzidina.

5.2.1.4. Aparelhos

- Agitador mecânico LAB-LINE SUPER MIXER, fabricado por Arthur H. Thomas Co., Philadelphia, PA, U.S.A.
- Centrífuga Internacional, nº 2.
- Colorímetro "Klett Summerson" com filtro nº 60.

5.2.2. Método

5.2.2.1. Preparo inicial das amostras

O preparo inicial das amostras constou dos seguintes tratamentos: moagem (caso dos minerais) ou obtenção da TFSA (caso do solo), eliminação dos sais solúveis, cátions divalentes trocáveis, matéria orgânica e óxido de manganês livre.

Os métodos usados já foram descritos no capítulo 4.

No caso das amostras que não sofreram tratamento para eliminação dos óxidos de ferro livres, após o processamento supra mencionado, seguiu-se a eliminação dos cloretos, colocação do material em suspensão (em meio aquoso), determinação da concentração e preparo de suspensões a 50 ug/ml.

5.2.2.2. Eliminação dos óxidos de ferro livres

5.2.2.2.1. Método do H-nascente

Seguiu-se o processamento já descrito no capítulo 4.

5.2.2.2.2. Método do bicarbonato-citrato-ditionito de sódio

Às amostras de solo, após o preparo inicial, foram adicionados 40 ml da solução de citrato de sódio 0,3 M e 5 ml

da solução de bicarbonato de sódio 1M, seguindo-se aquecimento em banho-maria a 75-80°C por 15 minutos. Após este tempo adicionou-se 1 g de ditonito de sódio, agitando-se as amostras continuamente durante o primeiro minuto e, ocasionalmente, até os 15 minutos finais.

Depois disto as amostras foram retiradas do banho e deixadas esfriar por 30 minutos, completando-se, então, o volume do boêmia até os 500 ml com uma solução de cloreto de sódio a 2,5%.

Após 24 horas de repouso o sobrenadante foi decantado, seguindo-se outras lavagens, até que o mesmo não mais apresentasse uma coloração esverdeada.

O processo foi repetido tantas vezes quantas necessárias para que a amostra se apresentasse branca ou cinza (JACKSON, 1965).

No caso dos minerais padrões fez-se uso do mesmo processo acima descrito, apenas adaptando-o para a quantidade de 0,5 g de mineral com que se trabalhou. Em assim sendo, utilizou-se 2,5 ml da solução de citrato de sódio 0,3 M, 0,3 ml da solução de bicarbonato de sódio 1 M e \pm 0,1 g de ditonito de sódio.

5.2.2.3. Obtenção das suspensões

Após a eliminação dos óxidos de ferro livres procedeu-se a eliminação dos cloretos, colocação do material em suspensão, determinação da concentração e preparo de suspensões a 50 ug/ml.

5.2.2.4. Desenvolvimento da cor

Tomaram-se 10 tubos de ensaio, nos quais se colocaram 10 ml da suspensão de Mx a 50 ug/ml com tratamento para eliminação dos sais solúveis, cátions divalentes trocáveis, matéria orgânica e óxido de manganês livre e quantidades variáveis da solução aquosa de benzidina, a saber: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8 e 2,0 ml. O mesmo foi feito para as demais suspensões.

Após a adição da solução de benzidina seguiu-se forte agitação dos tubos, procedendo-se a leitura das absorbâncias após vários períodos de repouso, a saber: 5, 24, 48 e 54 horas.

5.3. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos para absorvância dos diferentes tratamentos encontram-se resumidos nos Quadros 6, 7 e 8.

Quadro 6 - Absorbâncias obtidas para a amostra 655-T, cujos óxidos de ferro livres foram eliminados pelo método do bicarbonato-citrato-ditionito de sódio.

VOL. DE BENZ. (ml)	PERIODO DE REPOUSO			
	5h	24h	48h	54h
0,2	26	32	20	10
0,4	30	32	18	10
0,6	28	34	28	4
0,8	29	33	20	16
1,0	32	15	23	16
1,2	33	36	30	24
1,4	37	39	30	24
1,6	35	38	32	25
1,8	33	38	29	25
2,0	13	35	27	20

Quadro 7 - Absorbâncias obtidas para os diversos tratamentos da Mx

VOL. DE BENZ. (ml)	PERÍODO DE REPOUSO			
	5h	24h	48h	54h
<u>COM OXIDOS DE FERRO</u>				
0,2	33	29	21	11
0,4	33	27	27	12
0,6	37	18	29	21
0,8	32	37	42	20
1,0	30	24	13	9
1,2	28	43	16	7
1,4	28	21	13	6
1,6	27	33	18	8
1,8	28	24	14	6
2,0	11	28	14	8
<u>H-NASCENTE</u>				
0,2	17	31	49	54
0,4	26	58	78	89
0,6	35	57	74	89
0,8	38	75	94	100
1,0	48	78	93	101
1,2	50	83	91	104
1,4	52	79	89	95
1,6	62	77	81	98
1,8	55	78	79	95
2,0	58	74	76	88
<u>DITIONITO DE SÓDIO</u>				
0,2	41	52	65	56
0,4	60	72	82	72
0,6	51	55	64	54
0,8	78	86	95	86
1,0	49	52	43	37
1,2	63	70	59	36
1,4	48	41	25	30
1,6	38	39	38	27
1,8	26	57	51	46
2,0	57	63	53	43

Quadro 8 - Absorbâncias obtidas para os diversos tratamentos da M22

VOL. DE BENZ. (ml)	PERÍODO DE REPOUSO			
	5h	24h	48h	54h
<u>COM ÓXIDOS DE FERRO</u>				
0,2	22	40	56	62
0,4	26	46	37	39
0,6	32	55	49	49
0,8	34	56	37	39
1,0	40	64	57	56
1,2	36	56	40	39
1,4	42	62	57	58
1,6	36	54	49	51
1,8	11	35	48	48
2,0	29	46	54	55
<u>H-NASCENTE</u>				
0,2	10	20	27	32
0,4	14	26	30	27
0,6	18	31	30	29
0,8	17	31	38	14
1,0	23	30	27	27
1,2	22	38	45	42
1,4	23	40	44	42
1,6	17	37	45	44
1,8	29	50	50	47
2,0	5	19	43	42
<u>DITIONITO DE SÓDIO</u>				
0,2	7	8	22	36
0,4	34	37	47	54
0,6	35	40	53	57
0,8	44	48	57	57
1,0	41	46	52	56
1,2	43	49	56	57
1,4	51	54	62	61
1,6	46	58	53	54
1,8	48	52	59	59
2,0	44	49	53	53

A figura 3 correlaciona os valores obtidos para absorvância (considerando-se as médias dos dois tipos de montmorilonita testadas) e o período de repouso para as seguintes doses da solução de benzidina: 0,8; 1,4 e 2,0 ml.

— Sem remoção dos óxidos de ferro livres.
 - - - Método do H-nascente.
 - . - . Método do bicarbonato-citrato-ditionito de sódio.

I. 0,8ml
 II. 1,4ml
 III. 2,0ml

-35-

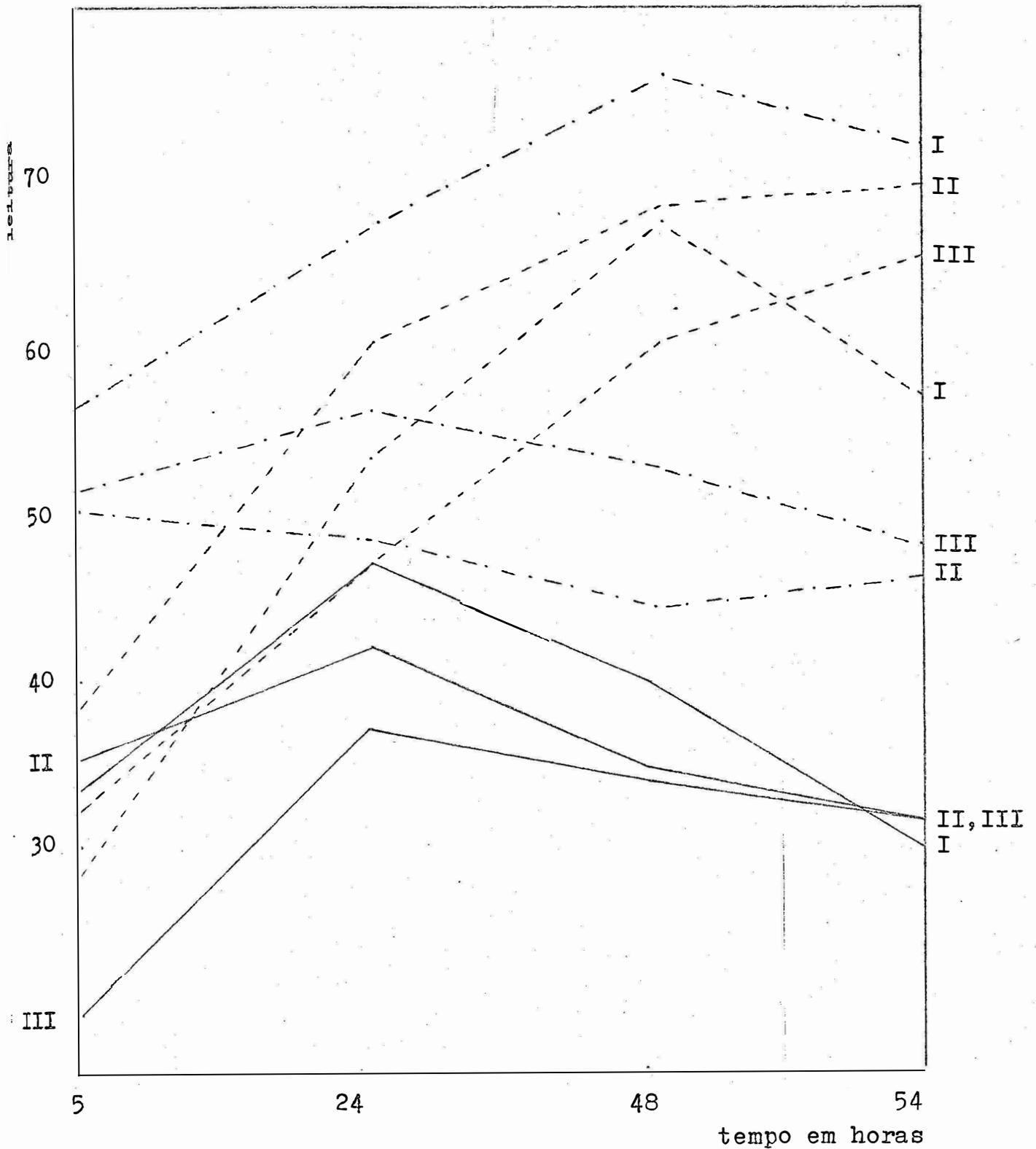


Fig. 3 : Velocidade de reação da montmorilonita com 0,8 ; 1,4 e 2,0 ml da solução aquosa de benzidina, considerando-se a média da Mx e M22.

A análise dos Quadros 6, 7 e 8, assim como da figura 3, permite as seguintes observações:

a) No caso das montmorilonitas que não sofreram tratamento para eliminação dos óxidos de ferro livres, a M22 deu valores maiores para absorvância do que a Mx, ocorrendo o contrário nos casos em que se fez eliminação dos referidos óxidos, quer pelo método do H-nascente ou do bicarbonato-citrato-ditionito de sódio.

Isto talvez se explique pela presença do Fe^{+3} .

b) Nos casos supra mencionados os valores máximos de absorvância foram obtidos por volta das 24 horas de repouso. Os tratamentos com menores volumes de solução de benzidina (0,2; 0,4; 0,6 ml) apresentaram absorvâncias mais baixas, levando um tempo maior para atingir o máximo. Os tratamentos com volumes mais altos (1,8 e 2,0 ml), embora atingissem o máximo mais rapidamente, também deram valores mais baixos para a absorvância.

Em resumo, para estes casos, o mais indicado parece ser um volume da solução de benzidina entre 0,8 e 1,6 ml, com um período de repouso de 24 horas, ou pouco mais.

c) As suspensões de Mx e M22 que foram tratadas pelo método do H-nascente com a finalidade de remover os óxidos de ferro livres comportaram-se de modo semelhante ao tratamento em que não houve remoção dos óxidos no que tange à velocidade da reação em função do volume de benzidina. No caso da Mx os melhores resultados foram obtidos para um volume de solução de benzidina entre 0,8 e 1,6 ml, com um período de repouso de 54 horas. Já a M22 exibiu os melhores resultados para um volume da solução de benzidina entre 1,2 e 1,8 ml, com um período de repouso de 48 horas (embora os resultados obtidos não fossem muito diferentes dos obtidos para um período de repouso de 54 horas).

d) As suspensões de Mx e M22 com os óxidos de ferro eliminados pelo método do bicarbonato-citrato-ditionito de sódio se comportaram de modo semelhante aos já descritos. No caso da Mx os melhores resultados foram obtidos com um volume da solução de benzidina de 0,8 ml e um período de repouso de 48 horas (porém sem diferir de modo acentuado dos períodos de repouso de 25 ou 54 horas). Por outro lado, a M22 exibiu os melhores valores de absorvância para 0,8-1,4 ml da solução de benzidina, sendo o período de repouso 48 horas, se bem que não houvesse muita diferença para com os períodos de 25 e 54 horas.

e) A amostra de solo teve suas absorvâncias máximas para um volume da solução de benzidina entre 1,2 e 1,6 ml, sendo o período de repouso 25 horas.

f) As montmorilonitas que receberam tratamento para eliminação dos óxidos de ferro livres levaram um tempo maior para atingir as absorvâncias máximas.

g) A análise geral dos dados parece indicar que o volume ideal da solução de benzidina é 1,4 ml, sendo que o período de repouso situa-se entre 24 e 48 horas. Todavia, considerando-se apenas as montmorilonitas que sofreram tratamento para eliminação dos óxidos de ferro livres, tal período parece tender para 48 horas.

5.4. Conclusão

Como, para maior uniformidade na velocidade da reação e eliminação da interferência da cor dos óxidos de ferro livres, parece ser necessária a eliminação de tais óxidos, ao que se alia a inconveniência de um repouso em torno das 36 horas, optar-se-á, para a continuidade deste trabalho, por um período de repouso de 48 horas, com uma quantidade da solução de benzidina de 1,4 ml (para cada 500 ug de montmorilonita).

6. INFLUÊNCIA DA ELIMINAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO LIVRES NA REAÇÃO DA MONTMORILONITA COM A BENZIDINA

6.1. Considerações gerais

HENDRICKS e ALEXANDER (1940) acharam que, provavelmente, a oxidação da benzidina pela montmorilonita se devia à presença do ferro férrico, sendo que o ferro ferroso impedia o desenvolvimento de semiquinonas. Por outro lado, a cor vermelha dos solos mascarava a cor azul da reação, tornando-a verde ou azul esverdeada.

PAGE (1941) mencionou que a eliminação dos óxidos de ferro livres dos colóides do solo ou de bentonitas destruía o poder dos mesmos de reagir com a benzidina.

TEIXEIRA MENDES e MELO (não publicado) observaram que a M22 (amarela devido à presença de óxidos de ferro-livres) reagia com uma solução aquosa de benzidina com velocidade maior que a Mx (branca, aparentemente isenta de tais óxidos). Porém, uma vez procedida a eliminação dos óxidos de ferro livres da M22, sua velocidade de reação diminuía, assemelhando-se a da Mx.

À luz destas informações, chegou-se à conclusão de que se deveria eliminar os óxidos de ferro livres, visando-se a:

- a) uniformizar a velocidade de reação.
- b) caso seja realmente o ferro férrico o responsável pela oxidação da benzidina, eliminar o desnível entre os diferentes tipos de solo.
- c) aumentar a pureza da cor obtida na reação com a benzidina pela eliminação da cor amarela ou vermelha dos óxidos de ferro livres.

Assim sendo, neste capítulo, pretendeu-se estudar a influência de 3 tratamentos: um, onde os materiais em estudo sofreram tratamento para eliminação dos sais solúveis, cátions divalentes trocáveis, matéria orgânica e óxido de manganês livre, e outros dois que, além destes tratamentos, tiveram também seus óxidos de ferro livres eliminados, ora pelo método do H-nascente (JEFFRIES e JACKSON, 1949), ora pelo método do bicarbonato-citrato-ditionito de sódio (AGUILLERA e JACKSON, 1953; MEHRA e JACKSON, 1960).

6.2. Material e método

6.2.1. Material

6.2.1.1. Minerais padrões

-- Suspensão de Mx a 50 ug/ml e com tratamentos para eliminação dos sais solúveis, cátions divalentes trocáveis, matéria orgânica e óxido de manganês livre.

-- Suspensão de Mx a 50 ug/ml com os mesmos tratamentos acima e mais a eliminação dos óxidos de ferro livres pelo método do H-nascente.

-- Suspensão de Mx a 50 ug/ml e com tratamentos para eliminação dos sais solúveis, cátions divalentes trocáveis, matéria orgânica, óxido de manganês livre e óxidos de ferro livres, estes pelo método do bicarbonato-citrato-ditionito de sódio.

-- Suspensões de M22, M20, M22a e M31 a 50 ug/ml e com os mesmos tratamentos indicados para a Mx.

6.2.1.2. Aparelhos

-- Centrífuga Internacional nº 2.

-- Colorímetro "Klett Summerson", com filtro nº 60.

-- Balança analítica Mettler com capacidade de 200 g e precisão de 0,1 mg.

-- Agitador mecânico LAB-LINE SUPER MIXER.

-- Estufa FABBE.

6.2.1.3. Reativos

-- Solução de acetato de sódio 1N, pH 5,0.

-- Solução de cloreto de sódio a 2,5%.

-- Peróxido de hidrogênio a 30%.

-- Solução de oxalato de potássio a 10%.

-- Solução de ácido oxálico a 9,5%.

- Fita de magnésio elementar.
- Solução de citrato de sódio 0,3 M.
- Solução de bicarbonato de sódio 1 M.
- Ditionito de sódio em pó.
- Álcool etílico p.a.
- Solução de nitrato de prata a 5%.
- Solução aquosa de benzidina.
- Solução de carbonato de sódio a 2,5%.

6.2.2. Método

6.2.2.1. Preparo das amostras

Tomou-se 0,5000 g de cada um dos minerais usados no teste (Mx, M22, M22a, M20 e M31), usando-se quatro repetições por tratamento.

Cada uma das amostras sofreu um preparo que consistiu das seguintes fases, já descritas nos capítulos 4 e 5.

- Moagem.
- Eliminação dos sais solúveis e cátions divalentes trocáveis.
- Eliminação da matéria orgânica e óxido de manganês livre.
- Eliminação dos óxidos de ferro livres. Usaram-se dois métodos: o do H-nascente e o do bicarbonato-citrato-ditionito de sódio.

No tratamento em que não houve remoção dos óxidos de ferro livres, após a eliminação da matéria orgânica e óxido de manganês livre o material seguiu para a fase seguinte, ou seja, eliminação dos cloretos.

Nos casos em que se procedeu a remoção dos óxidos de ferro livres foram feitos tantos tratamentos quantos necessários para a máxima remoção dos mesmos. E isto se constatava tratando-se o sobrenadante obtido, após o desenvolvimento do método, com a solução de carbonato de sódio a 2,5%: em havendo a formação de um precipitado ferruginoso o processo era repetido.

O número de tratamentos exigidos por amostra encontra-se indicado no Quadro 9.

Quadro 9 - Número de tratamentos exigidos para a máxima remoção dos óxidos de ferro livres das amostras de montmorilonita

AMOSTRA	NÚMERO DE TRATAMENTOS	
	H-NASCENTE	DITIONITO
Mx	1	1
M22	2	2
M22a	2	1
M20	2	2
M31	1	1

- Eliminação dos cloretos.
- Colocação do material em suspensão em água e separação da fração argila.
- Determinação da concentração.
- Preparo de suspensões a 50 ug/ml.

6.2.2.2. Desenvolvimento da cor

De cada uma das repetições tomaram-se três alíquotas de 10 ml, as quais foram colocadas em três tubos de ensaio, aos quais se adicionaram 1,4 ml da solução aquosa de benzidina, seguindo-se enérgica agitação e um repouso de 48 horas. Ao repouso seguiram-se as leituras das absorbâncias, tomando-se o cuidado de agitar os tubos antes do processamento destas.

A média das três leituras foi usada para representar a repetição.

6.3. Resultados e discussão

6.3.1. Resultados

Os resultados obtidos para absorbância das diversas repetições de que consistiu o teste encontram-se resumidos nos Quadros 10, 11 e 12.

Quadro 10 - Valores obtidos para absorbância das diversas montmorilonitas no tratamento em que não houve eliminação dos óxidos de ferro livres.

REPETIÇÃO	ABSORBÂNCIA	MEDIA
	INDIVIDUAL	
<u>MONTMORILONITA X</u>		
1	25-23-21	23
2	19-16-16	17
3	22-19-18	20
4	19-17-18	18
<u>MONTMORILONITA 22</u>		
1	39-33-32	35
2	37-34-40	38
3	47-47-41	45
4	46-46-44	45
<u>MONTMORILONITA 22a</u>		
1	21-19-22	21
2	21-21-20	21
3	20-18-19	19
4	15-17-17	16
<u>MONTMORILONITA 20</u>		
1	41-45-42	43
2	39-37-40	39
3	44-44-43	44
4	39-38-39	39
<u>MONTMORILONITA 31</u>		
1	25-25-26	25
2	27-27-24	26
3	23-23-28	25
4	19-18-19	19

Quadro 11 - Valores obtidos para absorvância das di
versas montmorilonitas no tratamento em
que os óxidos de ferro livres foram re-
movidos pelo método do H-nascente.

REPETIÇÃO	ABSORVÂNCIA	MÉDIA
	INDIVIDUAL	
<u>MONTMORILONITA X</u>		
1	36-36-37	37
2	35-37-38	36
3	36-39-40	38
4	30-30-31	30
<u>MONTMORILONITA 22</u>		
1	51-51-48	50
2	52-52-53	52
3	40-42-42	41
4	48-50-50	49
<u>MONTMORILONITA 22a</u>		
1	48-47-45	47
2	56-59-42	53
3	50-50-55	52
4	54-54-55	54
<u>MONTMORILONITA 20</u>		
1	30-33-42	35
2	31-31-27	30
3	33-33-42	36
4	33-33-33	33
<u>MONTMORILONITA 31</u>		
1	37-37-30	35
2	36-34-37	36
3	35-34-34	34
4	30-30-32	31

Quadro 12 - Valores obtidos para absorvância das diversas montmorilonitas no tratamento em que os óxidos de ferro livres foram removidos pelo método do bicarbonato-citrato ditionito de sódio.

REPETIÇÃO	ABSORVÂNCIA	MÉDIA
	INDIVIDUAL	
<u>MONTMORILONITA X</u>		
1	19-20-17	19
2	20-20-21	20
3	21-19-20	20
4	21-24-19	21
<u>MONTMORILONITA 22</u>		
1	18-18-18	18
2	15-14-23	17
3	16-19-18	18
4	21-21-17	20
<u>MONTMORILONITA 22a</u>		
1	42-42-49	44
2	38-38-37	38
3	43-45-45	44
4	41-41-40	41
<u>MONTMORILONITA 20</u>		
1	40-40-46	42
2	44-47-41	44
3	40-40-41	40
4	40-48-49	46
<u>MONTMORILONITA 31</u>		
1	26-26-30	27
2	24-28-26	26
3	21-24-25	23
4	24-24-23	24

Para melhor se poder analisar o efeito da eliminação dos óxidos de ferro livres na uniformização da cor azul obtida pela reação da montmorilonita com a benzidina, o Quadro 13 contém as diferenças entre os valores médios obtidos para a absorvância dos diversos tipos de montmorilonita (Mx, M22, M22a, M20 e M31) nos diferentes tratamentos utilizados.

Quadro 13 - Diferenças entre os valores médios obtidos para absorvância dos diferentes tratamentos da Mx, M22, M22a, M20 e M31.

COMPARAÇÃO	DIFERENÇAS			DM ^(***)
	CF ^(*)	H ^(*)	D ^(*)	
Mx x M22	21,3	12,7	1,7	D
Mx x M22a	0,2	20,2	21,8	CF
Mx x M20	21,8	1,8	23,0	H
Mx x M31	4,3	1,3	5,0	H
M22 x M22a	21,5	3,5	23,5	H
M22 x M20	0,5	14,5	24,7	CF
M22 x M31	17,0	14,0	6,7	D
M22a x M20	22,0	18,0	1,2	D
M22a x M31	4,5	17,5	16,8	CF
M20 x M31	17,5	0,5	18,0	H

(*) CF - tratamento em que não houve eliminação dos óxidos de ferro livres.

H - tratamento no qual os óxidos de ferro livres foram eliminados pelo método do H-nascente.

D - tratamento no qual os óxidos de ferro livres foram eliminados pelo método do bicarbonato-citrato-ditionito de sódio.

(***) DM - Tratamento responsável pela diferença mínima de absorvância, quando se comparam duas montmorilonitas diferentes, mas que foram sujeitas ao mesmo tipo de tratamento.

6.3.2. Análise estatística

Os resultados obtidos na análise da variância das diversas montmorilonitas nos vários tratamentos encontram-se resumidos nos Quadros 14, 15, 16, 17 e 18. Nos casos em que o teste F foi significativo aplicou-se o teste Tukey (PIMENTEL GOMES, 1966).

6.3.2.1. Montmorilonita X

-- Teste F

Quadro 14 - Análise da variância dos diversos tratamentos da Mx.

C. DE VARIAÇÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	S
TRATAMENTOS	2	641,17	320,59	46,73 ⁺⁺ (*)	
RESÍDUO	9	61,75	6,86		2,62
TOTAL	11	702,92			

C.V. = 10,51%

-- Teste Tukey

$$\begin{aligned} \hat{Y}_1 &= \hat{Y}_H - \hat{Y}_S = 15,75^{++} \quad (**) \\ \hat{Y}_2 &= \hat{Y}_H - \hat{Y}_D = 15,25^{++} \\ \hat{Y}_3 &= \hat{Y}_D - \hat{Y}_S = 0,50 \end{aligned}$$

Os valores de Δ (delta), calculados ao nível de 5 e 1%, respectivamente, foram 5,18 e 7,10.

(*) ++ - significativo ao nível de 1%.

(**) \hat{Y}_1 , \hat{Y}_2 e \hat{Y}_3 - estimativas dos contrastes testados.

\hat{Y}_S - estimativa da média do tratamento em que não houve eliminação dos óxidos de ferro livres.

\hat{Y}_H - estimativa da média do tratamento em que os óxidos de ferro livres foram eliminados-pelo método do H-nascente.

\hat{Y}_D - estimativa da média do tratamento em que os óxidos de ferro livres foram eliminados pelo método do bicarbonato-citrato-ditionito de sódio.

6.3.2.2. Montmorilonita 22

-- Teste F

Quadro 15 - Análise da variância dos diversos tratamentos da M22.

C. DE VARIAÇÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	s
TRATAMENTOS	2	1.925,17	962,59	57,19 ⁺⁺	
RESÍDUO	9	151,50	16,83		4,10
TOTAL	11	2.076,67			

C.V. = 11,49%

-- Teste Tukey

Os valores de Δ (delta), calculados ao nível de 5 e 1%, respectivamente, foram: 8,10 e 11,11.

$$\hat{Y}_1 = \hat{Y}_H - \hat{Y}_S = 7,25$$

$$\hat{Y}_2 = \hat{Y}_H - \hat{Y}_D = 29,75^{++}$$

$$\hat{Y}_3 = \hat{Y}_S - \hat{Y}_D = 22,50^{++}$$

6.3.2.3. Montmorilonita 22a

-- Teste F

Quadro 16 - Análise da variância dos diversos tratamentos da M22a.

C. DE VARIAÇÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	s
TRATAMENTOS	2	2.188,50	1.094,25	139,75 ⁺⁺	
RESÍDUO	9	70,50	7,83		2,79
TOTAL	11	2.259,00			

C.V. = 7,44%

-- Teste Tukey

Os valores de Δ (delta), calculados ao nível de 5 e 1%, respectivamente, foram: 5,51 e 7,56.

$$\hat{Y}_1 = \hat{Y}_H - \hat{Y}_S = 32,25^{++}$$

$$\hat{Y}_2 = \hat{Y}_H - \hat{Y}_D = 9,75^{++}$$

$$\hat{Y}_3 = \hat{Y}_D - \hat{Y}_S = 22,50^{++}$$

6.3.2.4. Montmorilonita 20

-- Teste F

Quadro 17 - Análise da variância dos diversos tratamentos da M20.

C. DE VARIAÇÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	s
TRATAMENTOS	2	204,50	102,25	14,91 ⁺⁺	
RESÍDUO	9	61,75	6,86		2,61
TOTAL	11	266,25			

$$C.V. = 6,65\%$$

-- Teste Tukey

Os valores de Δ (delta), calculados ao nível de 5 e 1%, respectivamente, foram: 5,16 e 7,07.

$$\hat{Y}_1 = \hat{Y}_S - \hat{Y}_H = 7,75^{++}$$

$$\hat{Y}_2 = \hat{Y}_D - \hat{Y}_H = 9,50^{++}$$

$$\hat{Y}_3 = \hat{Y}_D - \hat{Y}_S = 1,75$$

6.3.2.5. Montmorilonita 31

-- Teste F

Quadro 18 - Análise da variância dos diversos tratamentos da M31.

C. DE VARIAÇÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	s
TRATAMENTOS	2	250,17	125,09	20,57 ⁺⁺	
RESÍDUO	9	54,75	6,08		2,46
TOTAL	11	304,92			

$$C.V. = 8,92\%$$

-- Teste Tukey

Os valores de Δ (delta), calculados ac nível de 5 e 1%, respectivamente, foram: 4,86 e 6,67.

$$\hat{Y}_1 = \hat{Y}_H - \hat{Y}_S = 10,25^{++}$$

$$\hat{Y}_2 = \hat{Y}_H - \hat{Y}_D = 9,00^{++}$$

$$\hat{Y}_3 = \hat{Y}_D - Y_S = 1,25$$

A análise dos resultados obtidos permite as seguintes observações:

- Em tôdas as montmorilonitas testadas houve influência do tipo de tratamento, sendo o teste F significativo ao nível de 1%.
- Nos casos da Mx, M22 e M22a o tratamento com H-nascente foi o que propiciou valores mais elevados para absorbância.
- No caso da M20, porém, o tratamento em que não houve a eliminação dos óxidos de ferro livres e aquele em que tais óxidos foram eliminados pelo método do bicarbonato-citrato-ditionito de sódio

foram significativamente melhores, mas entre eles não se conseguiu constatar diferenças significativas.

d) Nos casos da Mx, M20 e M31 não se conseguiu constatar diferenças significativas entre o tratamento em que não houve remoção dos óxidos de ferro livres e aquele no qual tais óxidos foram removidos pelo método do bicarbonato-citrato-ditionito de sódio. Já no caso da M22 o tratamento sem remoção dos óxidos de ferro livres foi significativamente melhor do que aquele no qual os referidos óxidos foram eliminados pelo método do bicarbonato-citrato-ditionito de sódio, ocorrendo o contrário no caso da M22a.

e) A análise do Quadro 13 revela que, em 70% dos casos estudados (7 em 10), os tratamentos para eliminação dos óxidos de ferro livres concorreram para maior uniformidade na cor azul do complexo colorido formado, uma vez que determinaram uma diferença menor entre as absorbâncias quando se comparavam duas montmorilonitas diferentes, mas sujeitas ao mesmo tratamento. Nos casos em que seu efeito não se fez sentir as montmorilonitas em comparação não apresentavam (ou apresentavam em dose muito pequena) diferenças de cor devido à presença de óxidos de ferro livres.

f) Nos casos em que houve influência da eliminação dos óxidos de ferro livres o método do H-nascente apresentou ligeira vantagem sobre o método do bicarbonato-citrato-ditionito de sódio (4 casos em favor do H-nascente contra 3 em favor do ditionito). Todavia isto não nos parece suficiente para afirmar que o método do H-nascente seja melhor que o do bicarbonato-citrato-ditionito de sódio no que tange à uniformização da cor azul do complexo resultante da reação da montmorilonita com a benzidina.

A conclusão geral a que se pode chegar após este estudo é que a eliminação dos óxidos de ferro livres parece ser necessária para maior uniformidade da cor azul formada, sendo que, nos casos examinados, o método do H-nascente foi o que aparentou oferecer os melhores resultados, não apenas no que se refere à uniformização, mas também quanto à intensidade da cor azul formada.

Em função disto, para a continuidade dos estudos, adotar-se-à como norma a eliminação dos óxidos de ferro livres pelo método do H-nascente.

7. INFLUÊNCIA DO CATÍON SATURANTE NA REAÇÃO DA MONTMORILONITA COM A BENZIDINA

7.1. Considerações gerais

Muito pouca coisa existe, na literatura, referindo-se à influência do catíon que satura a montmorilonita na reação desta com uma solução aquosa de benzidina.

PAGE (1941), chegou à conclusão de que não havia efeito do catíon saturante nesta reação. Os catíons testados pelo citado autor foram: Ca^{++} , Ba^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ e NH_4^+ . Porém notou efeito, quando o catíon saturante era facilmente reduzível, caso do Cu^{++} .

Em VEDENEEVA (1947) encontrou-se menção de que a adição de HCl não tinha efeito na reação e não mudava o comprimento de onda de máxima absorção do complexo formado pela reação de bentonitas com azul de metileno. Porém o KCl e o NH_4Cl (mas não NaCl, MgCl_2 e CaCl_2) mudavam o máximo de absorção para um comprimento de onda maior.

Segundo GRIM (1953 e 1969) a presença de ferro ferroso ou outro agente redutor impediria que a reação se desenvolvesse e a cor se formasse.

Para esclarecer se há ou não influência do catíon saturante e, em havendo, qual o melhor sob o aspecto do estabelecimento de um método colorimétrico para a montmorilonita, vários destes minerais (Mx, M22, M22a, M20 e M31) foram saturados com diferentes catíons (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{++} e Mg^{++}) e feitas reagir com uma solução aquosa de benzidina, seguindo-se as técnicas já preconizadas por ocasião do desenvolvimento dos capítulos anteriores. Preocupou-se principalmente com a intensidade da cor azul resultante.

7.2. Material e método

7.2.1. Material

7.2.1.1. Minerais padrões

Para este estudo foram utilizadas suspensões de Mx, M22, M22a, M20 e M31 na concentração de 50 $\mu\text{g/ml}$ e com os tratamentos então preconizados, quais sejam: eliminação dos sais solúveis e catíons divalentes trocáveis, eliminação da matéria orgâ

nica e óxido de manganês livre, eliminação dos óxidos de ferro livres (pelo método do H-nascente).

7.2.1.2. Reativos

Reativos necessários ao preparo inicial das amostras, de modo a obtê-las isentas de óxidos de ferro livres, já mencionados no capítulo 6.

- Solução de cloreto de potássio 1 N.
- Solução de cloreto de sódio 1 N.
- Solução de cloreto de amônio 1 N.
- Solução de cloreto de cálcio 1 N.
- Solução de cloreto de magnésio 1 N.
- Alcool etílico p.a.
- Solução de nitrato de prata a 5%.
- Solução aquosa de benzidina.

7.2.1.3. Aparelhos

A aparelhagem usada no desenvolvimento deste teste foi a mesma já descrita no capítulo 6.

7.2.2. Método

7.2.2.1. Preparo inicial das amostras

O preparo inicial das amostras constou das seguintes fases, já descritas no capítulo 6.

- Moagem dos minerais (2 g de cada mineral testado).
- Eliminação dos sais solúveis e cátions divalentes trocáveis.
- Eliminação da matéria orgânica e óxido de manganês livre.
- Eliminação dos óxidos de ferro livres pelo método do H-nascente.
- Obtenção da fração argila em suspensão.

7.2.2.2. Saturação das amostras

Cada uma das suspensões obtidas foi agitada muito bem e dividida em quatro porções com volumes mais ou menos iguais, as quais foram armazenadas em vidros de cor âmbar de 500 ml da capacidade (num total de 20 unidades). Logo, cada tratamento foi repetido quatro vezes.

Em seguida adicionou-se, a cada recipiente, cerca de 20 ml da solução de NaCl 1 N. Após a sedimentação do material argiloso, sifonou-se o sobrenadante, que foi descartado. O resíduo mineral foi transferido para tubos de centrífuga de 100 ml com a ajuda da solução de NaCl 1 N. O material de cada tubo foi centrifugado por três minutos a 1.200 rpm (ou o suficiente para a sedimentação do material). Novamente o sobrenadante foi descartado.

Seguiram-se mais cinco lavagens semelhantes a esta, sendo que, após a adição da solução de NaCl 1 N, o conteúdo dos tubos de centrífuga era muito bem agitado em um agitador SUPER-MIXER. Em cada lavagem usou-se cerca de 10 ml da solução de NaCl 1 N.

Concluída a última lavagem, procedeu-se a eliminação dos cloretos e, para tal, usou-se o método já descrito no capítulo 4.

Uma vez isento de cloretos, o material foi colocado em suspensão, e nesta operação apenas se usou água destilada. Neste momento tinham-se as amostras de montmorilonita Na-saturadas.

Das suspensões de montmorilonita Na-saturadas tiraram-se duas alíquotas de 40 ml para a determinação da concentração, a qual, uma vez conhecida, permitiu que se preparassem suspensões a 50 ug/ml (através de alíquotas tiradas de cada uma das repetições, as quais eram colocadas em balões volumétricos de 100 ml, sendo o volume completado com água destilada).

O material restante foi tratado com cerca de 20 ml da solução de KCl 1 N, iniciando-se a obtenção das suspensões de montmorilonita K-saturadas, cuja marcha foi a mesma acima descrita.

Procedeu-se de modo semelhante para a saturação com NH_4^+ , Ca^{++} e Mg^{++} , usando-se, respectivamente, soluções de 1 N de NH_4Cl , CaCl_2 e MgCl_2 .

7.2.2.3. Determinação da concentração

Para a determinação da concentração seguiu-se o

método já descrito no capítulo 4, usando-se duas repetições por suspensão.

7.2.2.4. Desenvolvimento da cor

De cada suspensão a 50 ug/ml tiraram-se quatro alíquotas de 10 ml, transferindo-se-as para tubos de ensaio, ao que se seguiu a adição de 1,4 ml da solução aquosa de benziidina. Cada tubo foi então energicamente agitado e deixado em repouso por 48 horas. Depois disto procedeu-se a leitura das absorbâncias, sendo que antes os tubos foram novamente agitados.

A média das quatro leituras de cada repetição foi usada para representá-la.

7.3. Resultados e discussão

7.3.1. Resultados

Os valores obtidos para absorbância encontram-se resumidos nos Quadros 19, 20, 21, 22 e 23.

Quadro 19 - Resultados obtidos para absorvância das suspensões de montmorilonita Na-saturadas.

REPETIÇÃO	ABSORVÂNCIA	MEDIA
<u>MONTMORILONITA X</u>		
1	51-43-46-47	47
2	32-31-25-28	29
3	25-25-27-31	27
4	39-34-41-36	38
<u>MONTMORILONITA 22</u>		
1	57-56-50-49	53
2	57-53-60-57	57
3	37-29-34-31	33
4	52-45-50-50	49
<u>MONTMORILONITA 22a</u>		
1	45-46-46-47	46
2	55-51-53-52	53
3	53-50-52-53	52
4	55-57-57-50	55
<u>MONTMORILONITA 20</u>		
1	25-30-20-22	24
2	43-40-44-38	41
3	33-35-39-36	36
4	42-31-27-32	33
<u>MONTMORILONITA 31</u>		
1	32-38-34-36	35
2	36-34-38-36	36
3	50-41-41-44	44
4	23-21-21-18	21

Quadro 20 - Resultados obtidos para absorvância das suspensões de montmorilonita Ca-saturadas.

REPETIÇÃO	ABSORVÂNCIA	MÉDIA
<u>MONTMORILONITA X</u>		
1	12-11-13-11	12
2	26-23-24-22	24
3	26-25-25-29	26
4	39-32-33-32	34
<u>MONTMORILONITA 22</u>		
1	50-49-50-50	50
2	55-56-54-54	55
3	60-61-60-62	61
4	72-73-73-74	73
<u>MONTMORILONITA 22a</u>		
1	66-66-66-66	66
2	68-68-68-67	68
3	62-62-64-63	63
4	70-72-67-67	69
<u>MONTMORILONITA 20</u>		
1	41-43-55-47	47
2	59-58-54-61	58
3	34-35-36-39	36
4	16-15-16-16	16
<u>MONTMORILONITA 31</u>		
1	41-41-41-41	41
2	55-60-58-50	56
3	38-36-40-34	37
4	49-50-55-50	51

Quadro 21 - Resultados obtidos para absorvância das suspensões de montmorilonita Mg-saturadas.

REPETIÇÃO	ABSORVÂNCIA	MÉDIA
<u>MONTMORILONITA X</u>		
1	58-58-60-60	59
2	40-47-37-39	41
3	44-46-41-40	43
4	30-38-36-32	34
<u>MONTMORILONITA 22</u>		
1	55-57-53-56	55
2	54-54-42-52	51
3	50-50-40-48	47
4	35-40-36-40	38
<u>MONTMORILONITA 22a</u>		
1	29-30-31-30	30
2	37-34-34-35	35
3	35-34-30-33	33
4	28-28-30-26	28
<u>MONTMORILONITA 20</u>		
1	52-55-60-64	58
2	68-71-70-66	69
3	68-79-76-74	74
4	84-75-81-87	82
<u>MONTMORILONITA 31</u>		
1	46-47-55-42	48
2	42-39-47-40	42
3	40-40-43-47	43
4	45-39-45-39	42

Quadro 22 - Resultados obtidos para absorvância das suspensões de montmorilonita NH_4 -saturada.

REPETIÇÃO	ABSORVÂNCIA	MÉDIA
<u>MONTMORILONITA X</u>		
1	84-87-95-97	91
2	103-106-99-107	104
3	82-88-80-84	84
4	91-98-90-108	95
<u>MONTMORILONITA 22</u>		
1	54-61-54-56	56
2	53-55-54-52	54
3	53-53-53-60	55
4	53-53-53-46	51
<u>MONTMORILONITA 22a</u>		
1	61-62-55-60	60
2	47-54-54-55	53
3	48-54-54-54	53
4	53-55-56-56	55
<u>MONTMORILONITA 20</u>		
1	94-89-99-90	93
2	106-99-105-95	101
3	88-80-82-84	84
4	88-88-91-92	90
<u>MONTMORILONITA 31</u>		
1	40-40-46-47	43
2	29-33-30-30	31
3	42-47-43-44	44
4	35-37-39-37	37

Quadro 23 - Resultados obtidos para absorvância das suspensões de montmorilonita K-saturadas.

REPETIÇÃO	ABSORVÂNCIA	MÉDIA
<u>MONTMORILONITA X</u>		
1	12-14-16-10	13
2	13-16-15-14	15
3	14-18-15-15	16
4	16-12-14-10	13
<u>MONTMORILONITA 22</u>		
1	46-43-43-43	44
2	38-38-37-37	38
3	49-47-47-46	47
4	44-41-43-43	43
<u>MONTMORILONITA 22a</u>		
1	46-45-44-42	44
2	49-50-51-50	50
3	46-44-46-46	46
4	44-44-46-42	44
<u>MONTMORILONITA 20</u>		
1	22-27-29-31	27
2	24-23-15-20	21
3	32-31-34-31	32
4	25-22-20-29	24
<u>MONTMORILONITA 31</u>		
1	26-27-25-18	24
2	31-32-31-27	30
3	18-18-15-20	18
4	14-15-15-14	15

7.3.2. Análise estatística

Os resultados obtidos na análise da variância das diversas montmorilonitas, nos seus vários tratamentos, encontram-se resumidos nos Quadros 24, 25, 26, 27 e 28.

Nos casos em que o teste F se mostrou significativo, aplicou-se o teste Tukey para se saber qual o melhor tratamento (PIMENTEL GOMES, 1966).

7.3.2.1. Montmorilonita X

-- Teste F

Quadro 24 - Análise da variância dos diversos tratamentos da Mx.

C. DE VARIAÇÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	s
TRATAMENTOS	4	15.289,2	3.822,3	54,35 ⁺⁺	
RESÍDUO	15	1.055,0	70,33		8,39
TOTAL	19	16.344,2			

C.V. = 19,83%

-- Teste Tukey

Os valores de Δ (delta), calculados ao nível de 5 e 1% foram, respectivamente, 18,33 e 23,32.

Sejam os contrastes:

$$\begin{aligned} \hat{Y}_1 &= \hat{Y}_{Na} - \hat{Y}_K = 21,00^+ \\ \hat{Y}_2 &= \hat{Y}_{Na} - \hat{Y}_{NH_4} = 58,50^{++} \\ \hat{Y}_3 &= \hat{Y}_{Na} - \hat{Y}_{Ca} = 11,25 \\ \hat{Y}_4 &= \hat{Y}_{Na} - \hat{Y}_{Mg} = 9,00 \\ \hat{Y}_5 &= \hat{Y}_K - \hat{Y}_{NH_4} = 79,50^{++} \\ \hat{Y}_6 &= \hat{Y}_K - \hat{Y}_{Ca} = 9,75 \\ \hat{Y}_7 &= \hat{Y}_K - \hat{Y}_{Mg} = 30,00^{++} \end{aligned}$$

$$\hat{Y}_8 = \hat{Y}_{\text{NH}_4} - \hat{Y}_{\text{Ca}} = 69,75^{++}$$

$$\hat{Y}_9 = \hat{Y}_{\text{NH}_4} - \hat{Y}_{\text{Mg}} = 49,50^{++}$$

$$\hat{Y}_{10} = \hat{Y}_{\text{Ca}} - \hat{Y}_{\text{Mg}} = 20,25^+$$

7.3.2.2. Montmorilonita 20

-- Teste F

Quadro 25 - Análise da variância dos diversos tratamentos da M20.

C. DE VARIAÇÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	s
TRATAMENTOS	4	12.527,70	3.131,93	28,74 ⁺⁺	
RESIDUO	15	1.634,50	108,97		10,44
TOTAL	19	14.162,20			

$$C.V. = 19,97\%$$

-- Teste Tukey

Os valores de Δ (delta), calculados ao nível de 5 e 1% foram, respectivamente, 22,81 e 29,02.

Sejam os contrastes:

$$\hat{Y}_1 = \hat{Y}_{\text{Na}} - \hat{Y}_{\text{K}} = 7,50$$

$$\hat{Y}_2 = \hat{Y}_{\text{Na}} - \hat{Y}_{\text{NH}_4} = 58,50^{++}$$

$$\hat{Y}_3 = \hat{Y}_{\text{Na}} - \hat{Y}_{\text{Ca}} = 5,75$$

$$\hat{Y}_4 = \hat{Y}_{\text{Na}} - \hat{Y}_{\text{Mg}} = 37,25^{++}$$

$$\hat{Y}_5 = \hat{Y}_{\text{K}} - \hat{Y}_{\text{NH}_4} = 66,00^{++}$$

$$\hat{Y}_6 = \hat{Y}_{\text{K}} - \hat{Y}_{\text{Ca}} = 13,25$$

$$\hat{Y}_7 = \hat{Y}_{\text{K}} - \hat{Y}_{\text{Mg}} = 44,75^{++}$$

$$\hat{Y}_8 = \hat{Y}_{\text{NH}_4} - \hat{Y}_{\text{Ca}} = 52,75^{++}$$

$$\hat{Y}_9 = \hat{Y}_{\text{NH}_4} - \hat{Y}_{\text{Mg}} = 21,25$$

$$\hat{Y}_{10} = \hat{Y}_{\text{Ca}} - \hat{Y}_{\text{Mg}} = 31,50^{++}$$

7.3.2.3. Montmorilonita 31

-- Teste F

Quadro 26 - Análise da variância dos diversos tratamentos da M31.

C. DE VARIAÇÃO	G.L.	S.Q.	Q.M	F	s
TRATAMENTOS	4	1.502,80	375,70	7,31 ⁺⁺	
RESÍDUO	15	771,00	51,40		7,17
TOTAL	19	2.273,80			

C.V. = 19,43%

-- Teste Tukey

Os valores de Δ (delta), calculados ao nível de 5 e 1% foram, respectivamente, 15,67 e 19,93.

Sejam os contrastes:

$$\begin{aligned} \hat{Y}_1 &= \hat{Y}_{Na} - \hat{Y}_{NH_4} = 4,75 \\ \hat{Y}_2 &= \hat{Y}_{Na} - \hat{Y}_K = 12,25 \\ \hat{Y}_3 &= \hat{Y}_{Na} - \hat{Y}_{Ca} = 12,25 \\ \hat{Y}_4 &= \hat{Y}_{Na} - \hat{Y}_{Mg} = 9,75 \\ \hat{Y}_5 &= \hat{Y}_{NH_4} - \hat{Y}_K = 17,00 \\ \hat{Y}_6 &= \hat{Y}_{NH_4} - \hat{Y}_{Ca} = 7,50 \\ \hat{Y}_7 &= \hat{Y}_{NH_4} - \hat{Y}_{Mg} = 5,00 \\ \hat{Y}_8 &= \hat{Y}_K - \hat{Y}_{Ca} = 24,50^{++} \\ \hat{Y}_9 &= \hat{Y}_K - \hat{Y}_{Mg} = 22,00^{++} \\ \hat{Y}_{10} &= \hat{Y}_{Ca} - \hat{Y}_{Mg} = 2,50 \end{aligned}$$

7.3.2.4. Montmorilonita 22

-- Teste F

Quadro 27 - Análise da variância dos diversos tratamentos da M22.

C. DE VARIAÇÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	s
TRATAMENTOS	4	671,00	167,75	2,82	
RESIDUO	15	842,00	59,46		7,71
TOTAL	19	1.513,00			

C.V. = 15,27%

7.3.2.5. Montmorilonita 22a

-- Teste F

Quadro 28 - Análise da variância dos diversos tratamentos da M22a.

C. DE VARIAÇÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	s
TRATAMENTOS	4	2.640,80	660,20	65,24 ⁺⁺	
RESIDUO	15	151,75	10,12		3,18
TOTAL	19	2.792,55			

C.V. = 6,34%

-- Teste Tukey

Os valores de Δ (delta), calculados ao nível de 5 e 1% foram, respectivamente, 6,95 e 8,84.

Sejam os contrastes:

$$\hat{Y}_1 = \hat{Y}_{Na} - \hat{Y}_{NH_4} = 3,75$$

$$\begin{aligned} \hat{Y}_2 &= \hat{Y}_{Na} - \hat{Y}_K = 5,50 \\ \hat{Y}_3 &= \hat{Y}_{Na} - \hat{Y}_{Ca} = 15,00^{++} \\ \hat{Y}_4 &= \hat{Y}_{Na} - \hat{Y}_{Mg} = 20,00^{++} \\ \hat{Y}_5 &= \hat{Y}_{NH_4} - \hat{Y}_K = 9,25^{++} \\ \hat{Y}_6 &= \hat{Y}_{NH_4} - \hat{Y}_{Ca} = 11,25^{++} \\ \hat{Y}_7 &= \hat{Y}_{NH_4} - \hat{Y}_{Mg} = 23,75^{++} \\ \hat{Y}_8 &= \hat{Y}_K - \hat{Y}_{Ca} = 20,50^{++} \\ \hat{Y}_9 &= \hat{Y}_K - \hat{Y}_{Mg} = 14,50^{++} \\ \hat{Y}_{10} &= \hat{Y}_{Ca} - \hat{Y}_{Mg} = 35,00^{++} \end{aligned}$$

7.3.3. Discussão

A análise dos dados obtidos permite as seguintes observações:

- a) Ao contrário das conclusões de PAGE (1941), constatou-se influência do catión saturante em todas as montmorilonitas testadas, a exceção de uma, a M22, na qual não se conseguiu constatar diferenças significativas entre os diversos tratamentos utilizados.
- b) No caso da Mx o tratamento com NH_4^+ foi significativamente melhor que os demais. O pior foi a saturação com K^+ , que apenas não diferiu de modo significativo dos casos em que as amostras eram saturadas com Ca^{++} . Também não se conseguiu constatar diferenças significativas entre as saturações Na^+ e Ca^{++} , Na^+ e Mg^{++} .
- c) No caso da M20 o melhor tratamento também foi a saturação com NH_4^+ , sendo que apenas não se conseguiu constatar diferenças significativas com aquele em que as amostras foram saturadas com Mg^{++} . O pior resultado ainda foi a saturação com K^+ , a qual, todavia, não evidenciou ser diferente da saturação com Na^+ ou Ca^{++} . Também não se conseguiu constatar diferenças significativas quando se comparou os tratamentos com Na^+ e Ca^{++} .
- d) No caso da M31 as absorbâncias mais elevadas foram oferecidas pela saturação com Ca^{++} . Todavia não se detectaram diferenças significativas entre o referido tratamento e aqueles em que as amostras foram saturadas com NH_4^+ , Mg^{++} e Na^+ , constatando-se diferenças significativas apenas em relação ao tratamento com K^+ , que

foi, mais uma vez, o que evidenciou valores de absorvência mais baixos.

De um modo geral, conseguiu-se constatar diferenças significativas apenas nos contrastes comparando K^+ com Mg^{++} e K^+ com Ca^{++} .

e) Quando se analisam os dados obtidos para a M22, nota-se que não houve significância para o teste F. Todavia, considerando-se os valores médios obtidos para os diversos tratamentos, as amostras saturadas com Ca^{++} são as que apresentam valores mais elevados para absorvência, sendo seguidas daquelas saturadas com NH_4^+ . Neste sentido foi novamente a saturação com K^+ quem apresentou os piores resultados.

f) A análise dos resultados obtidos para a M22a evidencia que o melhor comportamento foi o da saturação com Ca^{++} , a qual difere significativamente das demais. Logo a seguir vem a saturação com NH_4^+ , a qual difere significativamente dos tratamentos com K^+ ou Mg^{++} , não se conseguindo, porém, constatar diferenças significativas quando se a compara com o Na^+ . Novamente foi o K^+ quem determinou valores mais baixos para a absorvência, contudo, sem diferir de modo significativo do tratamento com Na^+ .

7.4. Conclusão

A conclusão geral a que se pôde chegar por meio deste teste foi que pareceu ter havido uma influência do tipo de cation saturante, quando se considerou a reação da montmorilonita com a benzidina sob o ângulo da intensidade da cor azul formada. Neste mister, pelo menos sob as condições com que se trabalhou, o cation que se mostrou menos eficiente foi o K^+ , enquanto que os valores de absorvência mais elevados foram ocasionados, ora pela saturação com NH_4^+ , ora pela saturação com Ca^{++} , parecendo haver uma ligeira vantagem para o tratamento no qual a saturação foi feita com NH_4^+ .

Por esta razão, para a continuidade dos experimentos, optar-se-à por trabalhar com amostras NH_4 -saturadas.

8. ESTABELECIMENTO DA RETA PADRÃO E ENSAIOS DE RECUPERAÇÃO

8.1. Considerações gerais

Uma vez estabelecidas algumas das condições sob as quais se deveria desenvolver um método colorimétrico para a montmorilonita com base na reação desta com a benzidina, restaria determinar os limites de concentração para os quais o complexo colorido seguisse a lei de Lambert-Beer.

Segundo TEIXEIRA MENDES e MELO (1970) a lei é seguida pelo menos no intervalo de concentração entre 7,35 e 36,75 ug de montmorilonita por ml.

Para tal estudo foram selecionados dois tipos de montmorilonita: a M22 e a M31. A primeira, pela cor amarela e alto teor em óxidos de ferro livres e a segunda, pelo fato de ser praticamente isenta destes óxidos, com coloração acinzentada.

As concentrações testadas foram: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 e 50 ug de montmorilonita por ml, as quais englobam os limites indicados por TEIXEIRA MENDES e MELO (1970).

De posse da reta padrão restaria saber como esta se comportaria em relação a outros tipos de montmorilonita e na presença do solo. Com esta finalidade, tomaram-se amostras de solo sabidamente isentas de montmorilonita (171-T, 172-T e 514-T), às quais se adicionaram quantidades conhecidas de montmorilonitas não usadas nos testes anteriores ou das utilizadas no estabelecimento da reta padrão (M25, M23, M30a, M31 e M22).

A tais estudos acompanharam-se outros, de difração dos raios-X, com a finalidade de se saber da pureza dos minerais padrões usados.

8.2. Material e método

8.2.1. Material

8.2.1.1. Minerais padrões

-- Suspensão de M22 na concentração de 500 ug/ml e com tratamentos para eliminação dos sais solúveis, cátions divalentes trocáveis, matéria orgânica, óxido de manganês livre, óxidos de ferro livres (pelo método do H-nascente) e saturação com NH_4^+ .

-- Suspensões de M31, M23, M25 e M30a na mesma concentração e com os mesmos tratamentos acima especificados para a M22.

8.2.1.2. Solos

No desenvolvimento deste capítulo fez-se uso das amostras 514-T, 171-T e 172-T, na concentração de 500 ug/ml e com os mesmos tratamentos já especificados para a M22.

8.2.1.3. Misturas de minerais padrões e solos

Utilizaram-se as misturas apresentadas no Quadro 29.

Quadro 29 - Misturas de montmorilonitas padrões e solos usadas nos ensaios de recuperação.

MISTURA	CONCENTRAÇÃO (ug/ml)	
	MONTMORILONITA	SOLO
M25 x 514-T	20	30
M25 x 171-T	20	30
M25 x 172-T	20	30
M23 x 514-T	20	30
M30a x 514-T	20	30
M31 x 171-T	20	30
M31 x 172-T	20	30
M22 x 171-T	20	30
M22 x 172-T	20	30
M25 pura	20	--
M23 pura	20	--
M30a pura	20	--

8.2.1.4. Reativos

-- Reativos já citados nos capítulos anteriores e necessários para eliminação dos sais solúveis, cátions divalentes trocáveis, matéria orgânica, óxido de manganês livre, óxidos de ferro livres (método do H-nascente).

- Solução de hidróxido de amônio (1+9).
- Solução aquosa de benzidina.
- Solução de cloreto de amônio 1 N.

8.2.1.5. Aparelhos

- Centrífuga Internacional nº 2.
- Agitador mecânico Super-Mixer.
- Colorímetro "Klett Summerson" com filtro nº 60.
- Balança analítica Mettler.
- Estufa Fabbe.
- Aparelho de difração dos raios-X Norelco, fabricado pela Philips Eletronic Instruments, N.Y., U.S.A.

8.2.2. Método

8.2.2.1. Preparo das amostras

O preparo das amostras constou das seguintes fases, já descritas nos capítulos anteriores:

- Moagem (para os minerais) ou obtenção da TFSA (para os solos). Usou-se 0,5 g de mineral e 5,0 g de solo.
- Eliminação dos sais solúveis e cátions divalentes trocáveis.
- Eliminação da matéria orgânica e óxido de manganês livre.
- Eliminação dos óxidos de ferro livres pelo método do H-nascente.
- Separação da fração argila.
- Saturação com NH_4^+ .
- Eliminação dos cloretos e colocação do material em suspensão.

Após a eliminação dos cloretos, as amostras de solo NH_4 -saturadas não entraram em suspensão em meio aquoso, como acontecia com as suspensões de montmorilonitas padrões. Por este

motivo, adicionou-se ao meio algumas gotas da solução de NH_4OH (1+9). O mesmo foi feito com as suspensões de montmorilonita, a fim de evitar possíveis influências do pH.

Em virtude disto o pH das suspensões passou a oscilar em torno de 8,0, enquanto que, nos estudos anteriores, o pH das suspensões de montmorilonita oscilava em torno de 6,0.

-- Determinação da concentração.

-- Preparo de suspensões a 500 ug/ml.

8.2.2.2. Análise de difração do raio-X

De cada uma das suspensões de montmorilonita NH_4 -saturada a 500 ug/ml (M22, M31, M23, M25 e M30a) tomaram-se alíquotas suficientes para conter aproximadamente 20 mg de argila, as quais foram transferidas para tubos de centrífuga de 100 ml e centrifugadas por cinco minutos a 2.500 rpm (ou o suficiente para a sedimentação).

Após a centrifugação o sobrenadante foi decantado, adicionando-se, a cada tubo, 5 ml de água destilada. O material foi então muito bem homogeneizado.

A seguir retiraram-se, de cada tubo, com ajuda de um bastonete de vidro, algumas gotas das suspensões obtidas (2-3 gotas), as quais foram transferidas para lâminas de vidro de 2,6 x 4,6 cm (semelhantes às usadas em microscopia) e que jaziam sobre o prato de um dessecador muito bem nivelado. Deixou-se em repouso por 24 horas (suficiente para a secagem do material contido nas lâminas).

As lâminas assim obtidas, cujas argilas estavam orientadas, foram levadas ao aparelho de raio-X e irradiadas no intervalo de $2^\circ - 28^\circ 2\theta$.

A unidade de força do aparelho trabalhou com 35 KW e 20 mA, sendo a velocidade de varredura $2^\circ/\text{minuto}$ e a do papel, 4 mm/minuto. O contador Geiger operou com 1.500 V. A fonte de radiação foi um tubo de cobre com filtro de níquel.

8.2.2.3. Obtenção da curva padrão

Das suspensões de M22 e M31 NH_4 -saturadas a 500 ug/ml, tomaram-se alíquotas suficientes para obtenção de sus-

pensões nas concentrações de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 e 50 ug/ml. Tais alíquotas foram colocadas em balões volumétricos de 100 ml, usando-se cinco repetições para cada montmorilonita, em cada uma das concentrações.

A cada balão adicionaram-se 14 ml da solução aquosa de benzidina, seguindo-se enérgica agitação. Então completou-se o volume com água destilada, repetindo-se a agitação.

Tal material foi deixado em repouso por 48 horas, findo o qual se processaram as leituras das absorbâncias, sendo que antes disto foi feita nova agitação.

O aparelho foi zerado com água destilada, sendo que o blanc consistiu-se das mesmas suspensões usadas para obtenção da curva, porém sem adição da solução aquosa de benzidina.

8.2.2.4. Ensaio de recuperação

Tomaram-se alíquotas das suspensões de montmorilonita e solos testados suficientes para a obtenção de suspensões contendo 20 ug de montmorilonita por ml e 30 ug de solo por ml. Estas foram colocadas em balões volumétricos de 100 ml, seguindo-se adição de 14 ml da solução de benzidina e enérgica agitação. Então completou-se o volume com água destilada e procedeu-se nova agitação.

A zeragem do colorímetro e o blanc seguiram as especificações citadas no ítem anterior.

8.3. Resultados e discussão

8.3.1. Resultados

8.3.1.1. Difração do Raio-X

Os difratogramas obtidos para as amostras de montmorilonita usadas neste capítulo são apresentados nas Figuras 4 e 5.

8.3.1.2. Estabelecimento da curva padrão

Os resultados obtidos na determinação da curva padrão encontram-se resumidos nos Quadros 30, 31 e 32.

Aos dados se aplicou uma regressão linear, de acordo com as recomendações encontradas em PIMENTEL GOMES (1966), sendo que as retas obtidas são apresentadas nas Figuras 6, 7 e 8.

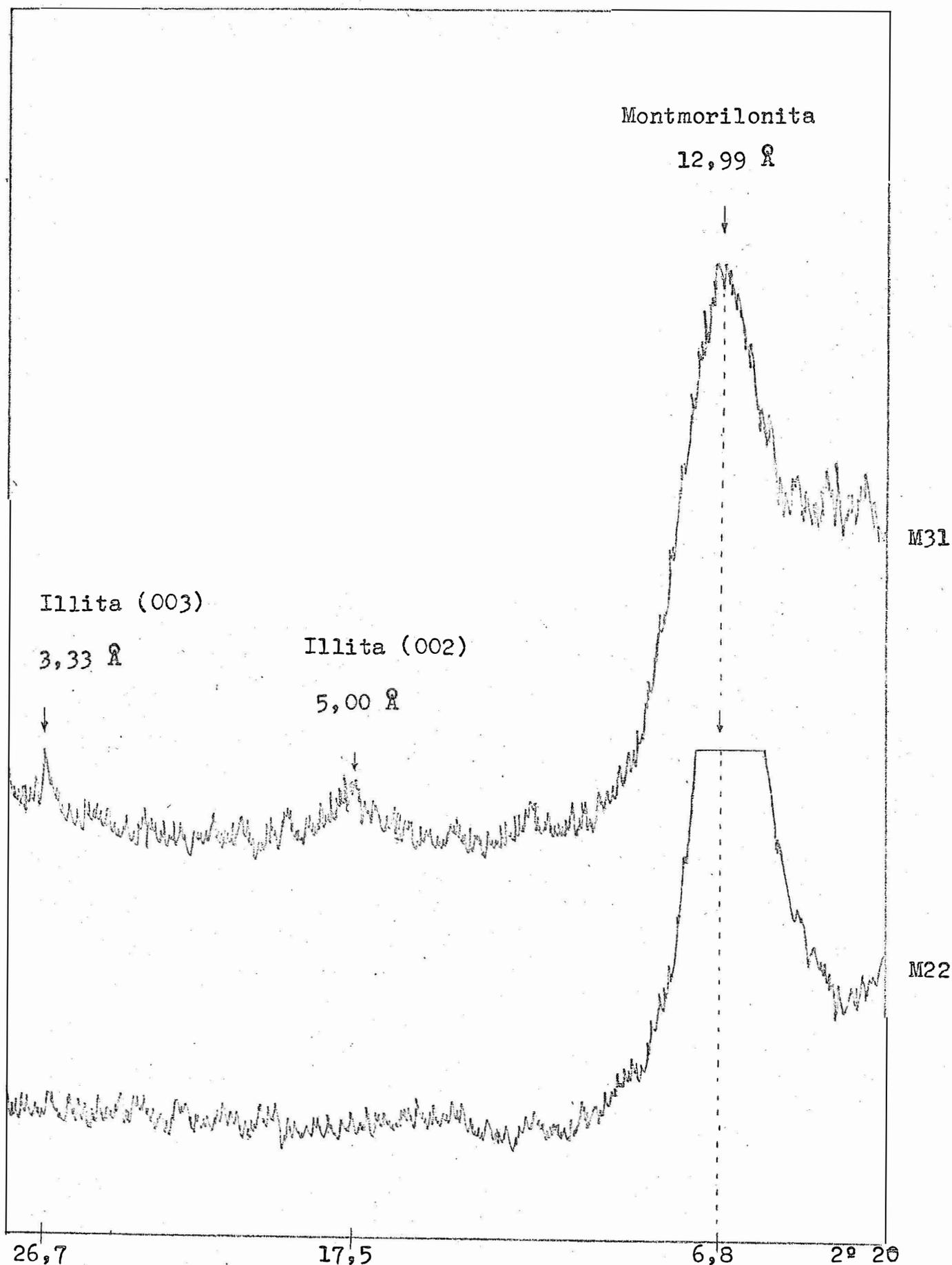


Fig. 4 : Difractogramas da fração argila das amostras de M22 e M31 NH₄-saturadas.

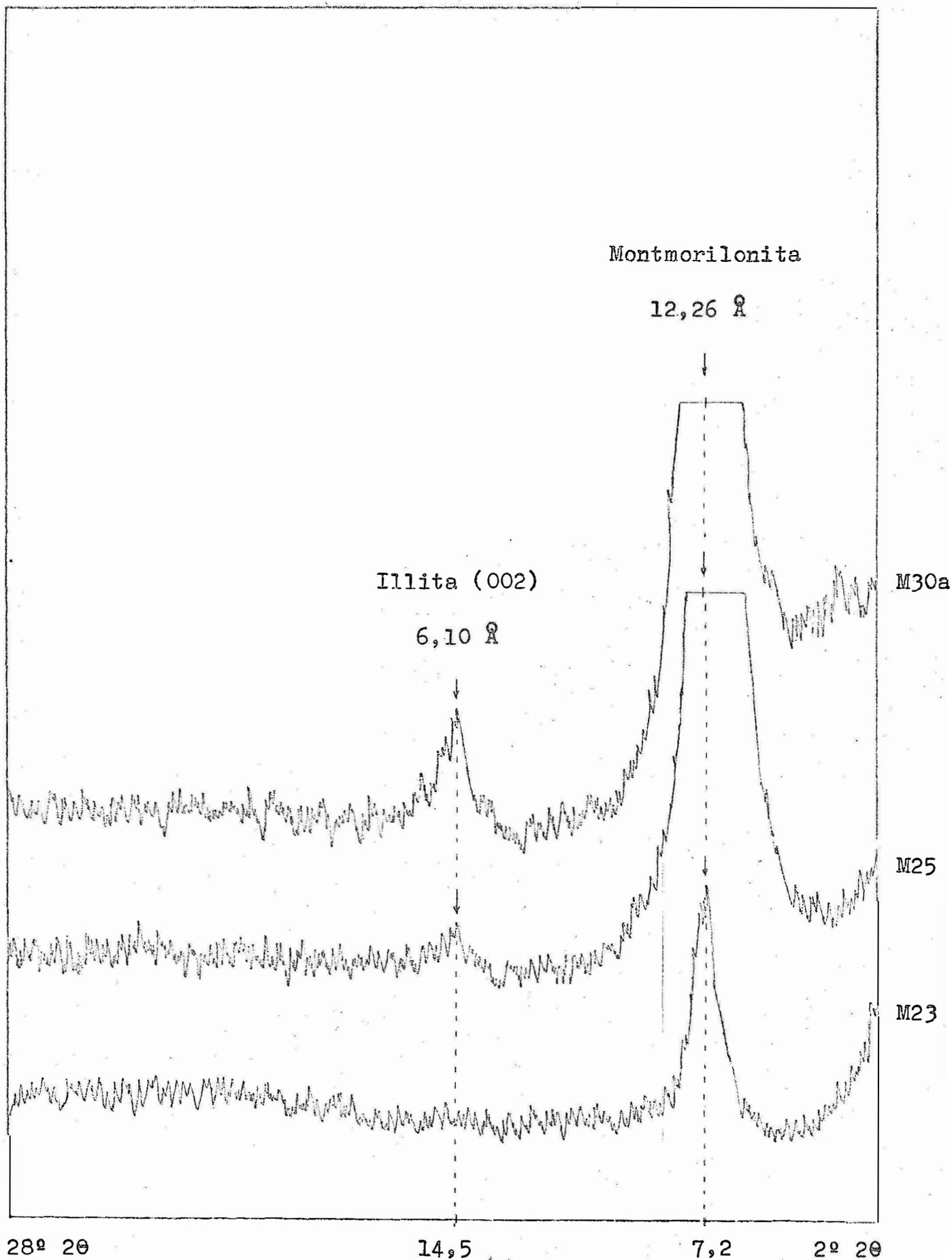


Fig. 5 : Difratogramas da fração argila das amostras de M23 M25 e M30a. NH_4 -saturadas.

Quadro 30 - Resultados obtidos no estabelecimento da curva padrão, tomando-se por base a M22.

REPET.	CONCENTRAÇÃO (ug/ml)									
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
	<u>BLANC</u> (*)									
	3	5	4	4	5	6	7	7	7	8
	<u>ABSORBÂNCIA</u>									
1	14	24	29	33	36	43	51	60	59	66
2	16	24	29	31	36	44	51	58	64	58
3	10	25	25	34	38	40	46	55	60	63
4	10	25	25	34	38	40	46	54	62	62
5	10	18	31	39	41	48	47	43	50	66
	<u>ABSORBÂNCIA MÉDIA</u>									
	12	23	28	34	38	43	48	54	59	63
	<u>ABSORBÂNCIA MÉDIA - BLANC</u>									
	9	18	24	30	33	37	41	47	52	55

Reta adaptada:

$$X = 1,10 L - 11,02^{(**)}$$

(*) O branco indicado representa a média das cinco repetições.

(**) X - indica ug de montmorilonita.

L - Leitura obtida no colorímetro "Klett Summerson".

Quadro 31 - Resultados obtidos no estabelecimento da curva padrão, tomando-se por base a M31.

REPET.	CONCENTRAÇÃO (ug/ml)									
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
	<u>BLANC</u>									
	3	4	6	8	12	13	15	17	18	19
	<u>ABSORBÂNCIA</u>									
1	5	13	25	32	39	45	57	63	71	78
2	4	13	25	31	38	46	57	62	72	78
3	4	12	25	32	40	44	53	60	70	74
4	5	12	27	32	42	40	50	61	71	77
5	3	11	24	33	37	50	59	65	71	78
	<u>ABSORBÂNCIA MÉDIA</u>									
	4	13	25	32	39	45	55	62	71	77
	<u>ABSORBÂNCIA MÉDIA - BLANC</u>									
	1	9	19	24	27	32	40	45	53	58

Reta adaptada:

$$X = 0,85 L + 0,99$$

Na obtenção da equação da reta, tanto no caso da M22 como no da M31 e M22 x M31, desprezaram-se os pontos de concentração 5 ug/ml, os quais se encontravam bem distantes da reta que mais se adaptava aos demais pontos.

Quadro 32 - Resultados obtidos no estabelecimento da curva padrão, tomando-se como a base a M22 e a M31.

AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO (ug/ml)								
	10	15	20	25	30	35	40	45	50
M22	18	24	30	33	37	41	47	52	55
M31	9	19	24	27	32	40	45	53	58
MÉDIA	14	22	27	30	35	41	46	53	57

Reta adaptada:

$$X = 0,95 L - 4,39$$

8.3.1.3. Ensaio de recuperação

Os resultados obtidos para as várias misturas testadas, em suas várias repetições, assim como para as novas montmorilonitas utilizadas, encontram-se resumidos nos Quadros 33, 34 e 35.

Para melhor avaliar a precisão das três retas, calculou-se a porcentagem de erro, tomando-se por base a porcentagem de montmorilonita colocada e a que se conseguiu recuperar pela aplicação das retas estabelecidas.

Por outro lado, para se ter uma idéia da reprodutibilidade dos valores conseguidos, calculou-se o coeficiente de variação (C.V.), conforme indicado por PIMENTEL GOMES (1966).

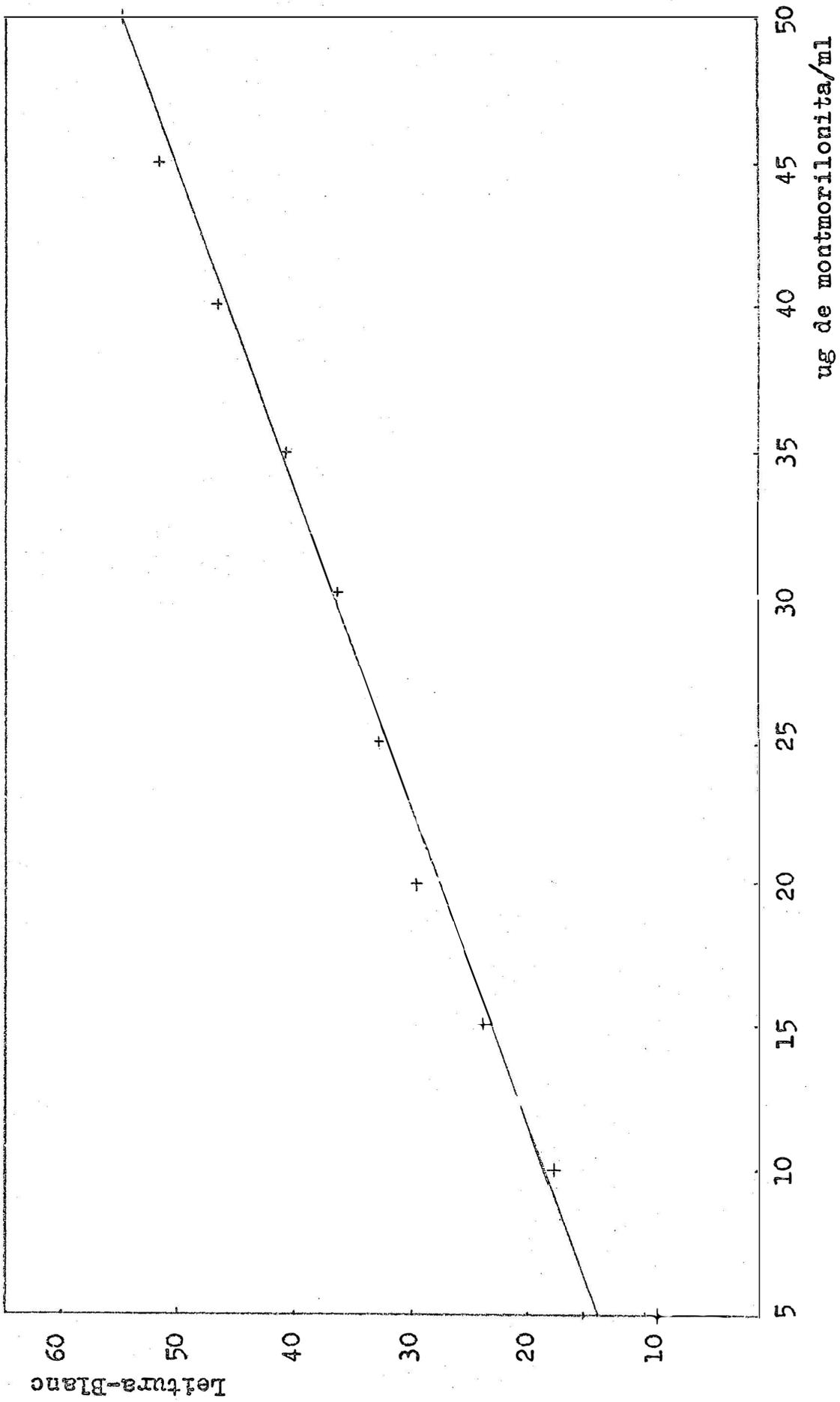


Fig. 6 - Reta obtida, usando-se como padrão a M22 (X = 1,10 L - 11,02) .

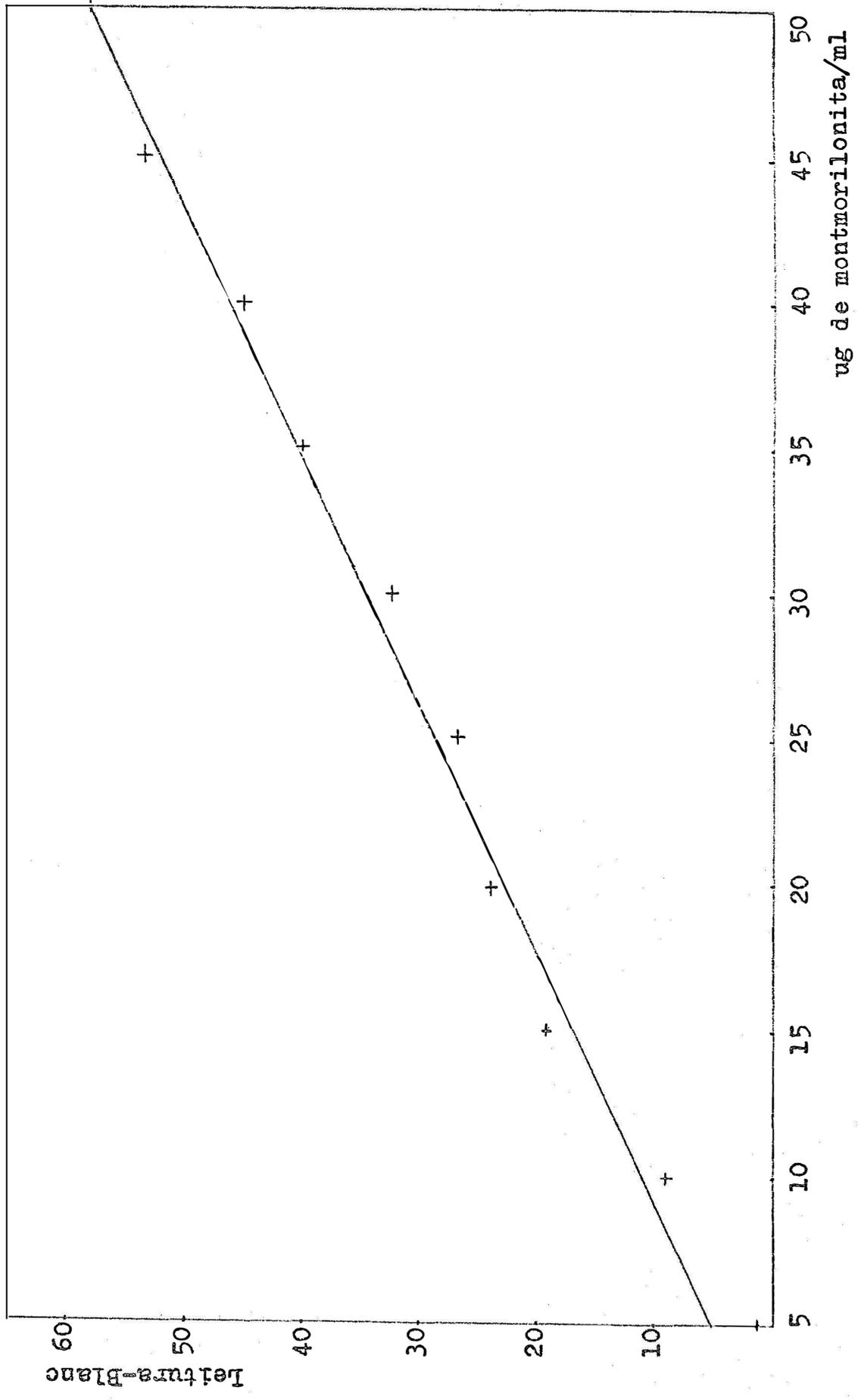


Fig. 7 - Retã obtida, usando-se como padrão a M31 ($\bar{X} = 0,85 L + 0,99$)

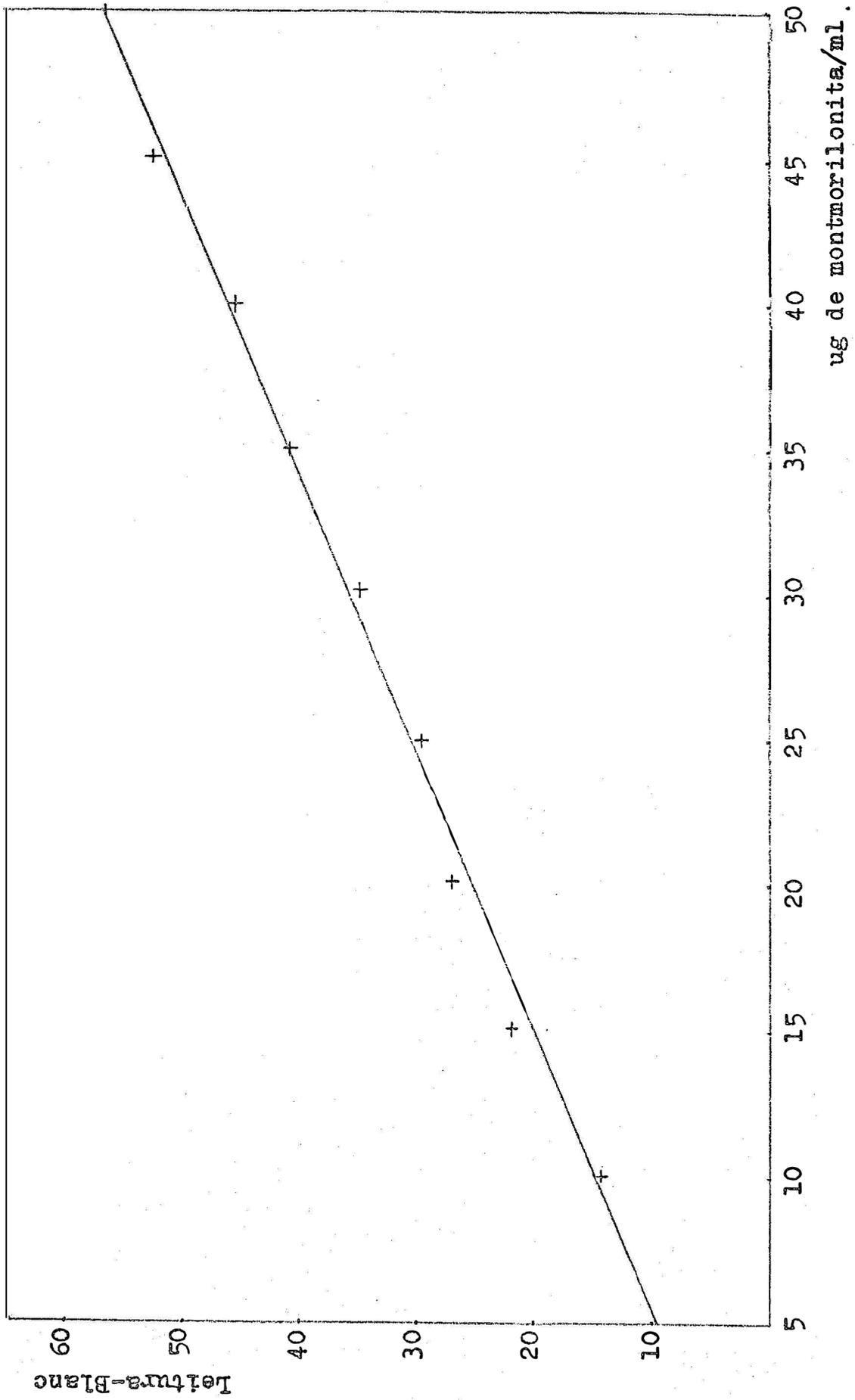


Fig. 8 - Reta obtida, usando-se como padrão a M22 x M31 ($X = 0,95 L - 4,39$)

Quadro 33 - Resultados obtidos nos ensaios de recuperação, usando-se a reta obtida com a M22 ($X = 1,10 L - 11,02$).

MISTURA	COLOCADO		DETERMINADO		ERRO % (⌘)	C.V. %
	ug/ml	%	ug/ml	%		
M25 x 514-T	20	40	29,68 [±] 1,64	59,36	19,36	12,30
M23 x 514-T	20	40	20,88 [±] 0,61	41,76	1,76	6,47
M30a x 514-T	20	40	22,06 [±] 1,03	44,12	4,12	10,43
M31 x 171-T	20	40	20,66 [±] 0,73	41,32	1,32	7,89
M31 x 172-T	20	40	21,98 [±] 1,05	43,96	3,96	10,60
M22 x 171-T	20	40	19,78 [±] 0,78	39,56	0,44	8,80
M22 x 172-T	20	40	18,02 [±] 1,02	36,04	3,96	12,65
M23 pura	20	100	19,78 [±] 0,92	98,90	1,10	10,41
M30a pura	20	100	13,18 [±] 1,05	65,90	34,10	17,83
M25 pura	20	100	23,08 [±] 0,49	115,40	15,40	4,77

(⌘) O cálculo do erro foi baseado nas seguintes fórmulas:

$$(1) \quad \% \text{ colocada} = \frac{100 \times \text{montmorilonita colocada (ug/ml)}}{50 \text{ (conc. da suspensão) (ug/ml)}}$$

$$(2) \quad \% \text{ determinada} = \frac{100 \times \text{montmorilonita determinada (ug/ml)}}{50}$$

$$(3) \quad \% \text{ de erro} = \% \text{ determinada} - \% \text{ colocada}$$

(4) No caso das suspensões de montmorilonita pura o denominador das equações (1) e (2) foi 20.

Quadro 34 - Resultados obtidos nos ensaios de recuperação, usando-se a reta obtida com a M31 ($X = 0,85 L + 0,99$).

MISTURA	COLOCADO		DETERMINADO		ERRO %	C.V. %
	ug/ml	%	ug/ml	%		
M25 x 514-T	20	40	32,44 [±] 1,27	64,88	24,88	8,69
M23 x 514-T	20	40	25,64 [±] 0,47	51,28	11,28	4,06
M30a x 514-T	20	40	26,49 [±] 0,76	52,98	12,98	6,42
M31 x 171-T	20	40	25,47 [±] 0,57	50,94	10,94	4,95
M31 x 172-T	20	40	25,46 [±] 1,40	50,92	10,92	12,22
M22 x 171-T	20	40	24,79 [±] 0,60	49,58	9,58	5,41
M22 x 172-T	20	40	23,43 [±] 0,76	46,86	6,86	7,21
M23 pura	20	100	24,79 [±] 0,71	123,95	23,95	6,41
M30a pura	20	100	19,69 [±] 0,47	98,45	1,55	5,28
M25 pura	20	100	27,34 [±] 0,38	136,70	36,70	3,11

Quadro 35 - Resultados obtidos nos ensaios de recuperação, usando-se a reta obtida com os dados da M22 x M31.
(X = 0,95 L - 4,39)

MISTURA	COLOCADO		DETERMINADO		ERRO %	C.V. %
	ug/ml	%	ug/ml	%		
M25 x 514-T	20	40	30,80 [±] 1,39	61,60	21,60	10,10
M23 x 514-T	20	40	23,16 [±] 0,52	46,32	6,32	5,01
M30a x 514-T	20	40	24,12 [±] 0,86	48,24	8,24	7,96
M31 x 171-T	20	40	22,97 [±] 0,63	45,94	5,94	6,14
M31 x 172-T	20	40	24,11 [±] 0,91	48,22	8,22	8,38
M22 x 171-T	20	40	22,21 [±] 0,67	44,42	4,42	6,75
M22 x 172-T	20	40	20,69 [±] 0,88	41,38	1,38	9,52
M23 pura	20	100	22,21 [±] 0,80	111,05	11,05	8,01
M30a pura	20	100	16,51 [±] 0,52	82,55	17,45	7,09
M25 pura	20	100	25,07 [±] 0,43	125,35	25,35	3,87

8.3.2. Discussão

A análise dos resultados obtidos permite as seguintes observações:

- a) A interpretação dos difratogramas obtidos levou à conclusão de que todas as montmorilonitas padrões testadas apresentavam apenas este mineral na fração argila, exceto a M31, tendo também illita.
- b) No que tange à obtenção da curva padrão, as seguintes observações podem ser feitas:

Nas concentrações utilizadas (5 a 50 ug de montmorilonita/ml), a turbidez apresentada pelas suspensões foi bem baixa, o que se pode observar pelas leituras obtidas para o blanc. Neste mister a M22 se comportou de modo mais interessante, por ser a menos turva (as leituras do blanc da M22 variaram de 3 a 8, enquanto que, para a M31, tal variação foi de 3 a 19).

Quanto à intensidade da cor azul, as duas montmorilonitas testadas se comportaram de modo semelhante, sendo a variação da absorbância de 9 a 55 para a M22, e de 1 a 58 para a M31 (descontado o blanc). Como se pode notar, a M31 iniciou com valores mais baixos (1 para a concentração de 5 ug/ml, contra 9 da M22).

As retas fornecidas pela aplicação da regressão linear aos dados obtidos com a M22 e M31 (desprezando-se as concentrações de 5 ug/ml) são ligeiramente inclinadas, interceptando-se no ponto equivalente a uma concentração aproximada de 39 ug/ml. Por outro lado, a reta obtida pela aplicação da regressão linear aos dados médios obtidos para a M22 e M31 intercepta a reta da M22 num ponto que equivale a uma concentração aproximada de 35 ug/ml, cortando a M31 na concentração de 43 ug/ml. Assim, é de se supor que, na faixa de concentração 30-50 ug/ml, as duas montmorilonitas se comportem de modo semelhante.

A reta obtida com a M31 é mais inclinada que a M22, o que lhe daria maior sensibilidade. Porém esta última é muito mais sensível para as concentrações mais baixas, o que é um caso mais comum no solo. Alie-se a isto o fato de, pelo menos nas condições em que as retas foram obtidas, a da M22 se adaptar muito melhor aos pontos que a determinaram. Em ambos os casos o complexo colorido seguiu a lei de Lambert-Beer pelo menos no intervalo de concentração de 10 a 50 ug/ml, praticamente concordando com os resultados encontrados por TEIXEIRA MENDES e MELO (1970), os quais trabalharam com a Mx.

c) Por seu turno, os resultados obtidos nos ensaios de recuperação, onde novas montmorilonitas padrões foram testadas, permitem as seguintes observações:

Apesar de se trabalhar com suspensões, a reprodutibilidade dos resultados foi muito boa.

Analisando os erros do ensaio de recuperação, concluiu-se que foi a M22 quem melhor se comportou, somente perdendo para a M22 x M31 (caso da mistura M22 x 172-T, onde o erro apresentado pela M22 foi 3,96%, contra 1,38% da M22 x M31 e 6,86% da M31) e para a M31 (no caso da M30a pura, onde o erro apresentado pela M22 foi 34,10%, contra 1,55% da M31 e 17,45% da M22 x M31). Destes dois casos, o da mistura M22 x 172-T parece ser uma incoerência, uma vez que o mineral de argila componente da mistura era o mesmo usado na obtenção da reta padrão. Por isto, tal erro mais parece ser devido a uma deficiência no preparo da amostra do

que a um comportamento do mineral ou da interação mineral x solo. Em isto, sendo verdade, em apenas um caso não foi a M22 quem ofereceu o melhor comportamento.

Detalhando mais os resultados obtidos com a M22, nota-se que, dos dez casos testados, em apenas três o erro pode ser considerado alto (19,36% para a mistura M25 x 514-T, 34,10% para a M30a pura e 15,40% para a M25 pura). Nos demais casos podem ser considerados baixos, chegando a ser desprezível no caso da mistura M22 x 171-T (0,44%). Note-se que dois destes erros elevados foram obtidos com a M25, o que poderia sugerir que tal mineral apresentasse um comportamento diferente da M22 no que se refere à reação com a benzidina. Mas ocorre que o erro, quando se testa a M25 pura, é menor que no caso da mistura M25 x 514-T (15,40% contra 19,36%), o que põe em dúvida a hipótese anterior. Já o terceiro, foi obtido com a M30a pura, ao passo que a mistura M30a x 514-T apresentou-o bem mais baixo (34,10% contra 4,12%). Assim, o que parece ser a explicação mais plausível é atribuir-se tais erros a uma falha no preparo das suspensões testadas no que diz respeito à concentração.

8.3.3. Conclusão

A conclusão final a que se pôde chegar foi que, pelo menos no material testado, a M22 pareceu ser o mineral mais indicado como padrão para se estabelecer a reta de correlação absorção - concentração de montmorilonita. Por outro lado, o método, como foi desenvolvido, apresentou resultados bastante satisfatórios, devendo-se, todavia, tomar muito cuidado no preparo das suspensões, principalmente no que toca a sua concentração.

9. CONCLUSÕES

Os estudos efetuados nos capítulos anteriores permitiram a obtenção de uma série de dados experimentais sobre o comportamento colorimétrico do complexo colorido resultante da reação da montmorilonita com a benzidina, os quais elucidaram alguns aspectos e permitiram o delineamento de um método para a análise quantitativa deste mineral na fração argila de solos ou sedimentos.

As principais conclusões a que se pôde chegar foram as seguintes:

- a) O complexo azul resultante da reação da montmorilonita com a benzidina evidenciou, para os materiais estudados, um máximo de absorção na faixa 560-600 μ , o que sugeriu o uso do filtro nº 60 para o desenvolvimento do método. Tais resultados concordaram com os obtidos por VEDENEEVA (1950).
- b) A adição de quartzo e caolinita às suspensões de montmorilonita não alterou, qualitativamente, o espectro de absorção do complexo resultante da reação em estudo, porém determinou um deslocamento da curva para cima.
- c) Suspensões da fração argila dos solos testados (Podzólico Vermelho Amarelo var. Laras) e que continham a montmorilonita na sua composição, quando tratadas pela solução aquosa de benzidina, exibiram um espectro de absorção semelhante ao das suspensões de montmorilonita padrão sujeitas ao mesmo tratamento, embora o pico equivalente ao máximo de absorção fosse menos intenso.
- d) Ao contrário do que concluiu PAGE (1941), a eliminação dos óxidos de ferro livres não tirou a capacidade das montmorilonitas testadas reagirem com a solução aquosa de benzidina, dando formação ao complexo de cor azul.
- e) A eliminação dos óxidos de ferro livres, pelos métodos utilizados, concorreu para uma diminuição na velocidade da reação das montmorilonitas que se apresentavam ricas em tais óxidos. Assim, por exemplo, no caso da M22, a reação com a solução aquosa de benzidina determinava o aparecimento imediato da cor azul, sendo que, após a eliminação dos citados óxidos, a cor azul demorou-se mais a aparecer, igualando-se, neste aspecto, às montmorilonitas naturalmente pobres em óxidos de ferro livres, caso da Mx.
- f) A eliminação dos óxidos de ferro livres fez com que a Mx pas-

sasse a dar valores mais altos para absorvância do que a M22, situação inversa antes da eliminação de tais óxidos. Isto pareceu confirmar a influência dos óxidos de ferro na reação da montmorilonita, como pretendem grande parte dos autores que pesquisaram esse assunto.

g) O volume da solução aquosa de benzidina pareceu ter influência na velocidade da reação, uma vez que, para os volumes mais altos que se testaram, a reação atingiu seu máximo mais depressa.

h) O volume da solução aquosa de benzidina, quando não se procedeu a eliminação dos óxidos de ferro livres, para reagir com 500 ug de montmorilonita, pareceu situar-se em torno de 1,4 ml, sendo que o período de repouso, para que a reação atingisse o máximo, oscilou na faixa 24-48 horas. Todavia, quando se fez a eliminação dos aludidos óxidos, este tempo tendeu para 48 horas.

i) Em todos os casos testados quanto à influência da eliminação dos óxidos de ferro livres e dos métodos usados com tal finalidade, constataram-se diferenças significativas entre os vários tratamentos, quais sejam: não eliminação dos óxidos de ferro livres, eliminação dos óxidos de ferro livres pelo método do H-nascente e eliminação dos óxidos de ferro livres pelo método do bicarbonato-citrato-ditionito de sódio. No caso da Mx, M22, M22a e M31 foi o tratamento com H-nascente quem determinou a formação de cores mais intensas. Já no caso da M20 os valores mais elevados de absorvância foram ocasionados pelo tratamento em que não se eliminaram tais óxidos ou por aquele em que os óxidos de ferro livres foram eliminados pelo método do bicarbonato-citrato-ditionito de sódio.

j) Em 70% dos casos estudados a eliminação dos óxidos de ferro livres concorreu para maior uniformização da cor obtida, quando se compararam os resultados apresentados por diferentes montmorilonitas, principalmente quando havia diferenças originais de cor devido à presença dos citados óxidos.

l) O método do H-nascente foi o que melhor funcionou na eliminação dos óxidos de ferro livres, não somente no que diz respeito à intensidade da cor obtida, mas também quanto à uniformização da cor apresentada pelas diferentes montmorilonitas ensaiadas.

m) Ao contrário das conclusões de PAGE (1941), em quatro das cinco montmorilonitas testadas, constatou-se influência do cation sa

turante. Apenas no caso da M22 não se conseguiu detectar diferenças significativas entre os diferentes cátions pesquisados (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{+2} e Mg^{+2}). Neste mister foi o K^+ quem exibiu os piores resultados, determinando valores mais baixos para absorbância. Os melhores resultados foram evidenciados pelo Ca^{+2} e NH_4^+ , parecendo haver ligeira vantagem para este último.

n) A turbidez apresentada pelas suspensões de montmorilonita, nas concentrações com que se trabalhou (5 - 50 $\mu\text{g/ml}$), foi baixa, sendo que a M22 foi a que melhor se comportou neste sentido.

o) A M22 e a M31 apresentaram praticamente a mesma intensidade de cor azul na faixa de concentração 5 - 50 $\mu\text{g/ml}$. Porém a M22 evidenciou intensidades mais altas para as menores concentrações, o que a tornaria mais sensível para estas condições, que é o caso mais frequente para nossos solos.

p) Pelo menos nos casos da M22 e M31, houve uma relação linear entre a quantidade de montmorilonita e a intensidade da cor azul resultante no intervalo de concentração 10 - 50 μg de montmorilonita/ml. Tal comportamento é concordante com o obtido por TEIXEIRA MENDES e MELO (1970) para a Mx, discordando das conclusões de PAGE (1941), segundo o qual não haveria proporção entre a quantidade de montmorilonita e a cor azul formada.

q) A reta obtida pela M22 se adaptou melhor aos pontos que a determinaram do que a M31, pelo menos nas condições utilizadas, onde se desprezaram os pontos correspondentes à concentração de 5 $\mu\text{g/ml}$. Tais retas são inclinadas entre si, sendo a inclinação da M31 maior, e se interceptam no ponto equivalente à concentração de 39 $\mu\text{g/ml}$.

r) Na faixa de concentração 30 - 50 $\mu\text{g/ml}$ a M22 e a M31 se comportaram de modo muito semelhante no que diz respeito à relação concentração-intensidade da cor azul.

s) A reta obtida com a M22 foi a que melhor se comportou nos ensaios de recuperação, perdendo em apenas um caso para a M31.

t) Nos ensaios de recuperação, usando-se a M22 para a obtenção da curva de calibração, em apenas dois casos obtiveram-se erros relativamente altos (15-20%), sendo que em apenas um o erro foi alto (34%). Todavia tais erros pareceram ser devido muito mais a um erro no preparo das suspensões (na determinação da concentração ou

mesmo no preparo das suspensões a uma certa concentração) do que a falhas do método preconizado.

u) A CTC da montmorilonita pareceu não ter influência na intensidade da cor azul obtida pela reação desta com a benzidina. Assim, a M22, M31, M23, cujas CTC são 8,50; 77,0 e 147,5 e mg/100 g, respectivamente, se comportaram de modo muito parecido nos ensaios de recuperação. Isto parece endossar a hipótese de VEDENEVA (1950), segundo a qual a benzidina era presa a íons oxigênio da superfície do mineral e espaçados de 10 Å, contrariando outras hipóteses, como a de WHITE e COWAN (1960), que admitiram serem as reações com aminas aromáticas simples troca de cátions.

v) O espaçamento basal da montmorilonita pareceu influir na intensidade da cor azul do complexo colorido da reação em estudo, concordando com os resultados obtidos por TAKAHASHI (1955), o qual concluiu que o grau de hidratação influía consideravelmente na cor formada. Isto pode ser evidenciado pelos resultados semelhantes obtidos pela M22, M31 e M23 nos ensaios de recuperação, e cujos espaçamentos basais eram 12,99 Å; 12,98 Å e 12,86 Å, respectivamente. Por outro lado, a Mx, que nos demais capítulos apresentou cores mais intensas, tem um espaçamento basal de 14,7 Å (*).

x) Apesar dos excelentes resultados obtidos, longe se está de pensar que o método colorimétrico para a montmorilonita esteja definitivamente estabelecido, restando ainda muita coisa a ser pesquisada, o que, sendo feito, concorrerá para torná-lo ainda mais preciso e prático. Dentre os fatores a estudar podem-se citar:

- influência da temperatura na velocidade da reação.
- influência do pH na reação da montmorilonita com a benzidina.
- possibilidade de se usar solventes com a finalidade de se concentrar a cor no caso de solos muito pobres em montmorilonita.
- pesquisar a existência de um catalizador para a reação.

(*) Informação pessoal do Dr. Antônio Carlos Teixeira Mendes, Professor de Disciplina do Departamento de Solos e Geologia da ESALQ - USP., Piracicaba, SP., Brasil.

10. RESUMO

O presente trabalho encerra uma série de estudos básicos com vistas ao estabelecimento de um método colorimétrico para a análise quantitativa da montmorilonita, baseando-se na reação deste mineral de argila com uma solução aquosa de benzidina e conseqüente formação de um complexo de cor azul.

Dentre os experimentos realizados podem-se citar: seleção do comprimento de onda adequado, quantidade da solução aquosa de benzidina a reagir com certa quantidade de montmorilonita, velocidade da reação, influência da eliminação dos óxidos de ferro livres, influência do cátion saturante, estabelecimento da reta padrão e ensaios para se verificar a precisão do método delimitado.

Com esta finalidade foram usadas sete montmorilonitas padrões, uma de procedência desconhecida e três perfis de solo (Latossol Roxo, Podzolizado de Lins e Marília var. Lins, Podzólico Vermelho Amarelo var. Laras).

Os dados obtidos, nas condições em que se trabalhou, permitiram uma série de conclusões, sendo as mais importantes resumidas a seguir.

O complexo colorido apresentou um máximo de absorção na faixa 560-600 m μ .

O volume da solução aquosa de benzidina para reagir com 500 μ g de montmorilonita pareceu situar-se em torno de 1,4 ml, sendo o tempo necessário para a reação atingir o máximo tendente para 48 horas.

A eliminação dos óxidos de ferro livres não tirou a capacidade da montmorilonita reagir com a benzidina, mas, isto sim, concorreu para uniformizar a velocidade da reação e a intensidade da cor obtida.

Constatou-se uma influência do cátion saturante na intensidade da cor azul, sendo que os valores mais altos foram oferecidos pela saturação com Ca^{++} ou NH_4^+ , com ligeira vantagem para esta última.

Encontrou-se uma relação linear entre a quantidade de montmorilonita e a absorbância do complexo colorido pelo menos no intervalo de concentração de 10 a 50 μ g/ml.

Finalmente o método, como preconizado, foi aplicado a uma série de misturas artificiais, contendo montmorilonitas padrões e solos isentos deste mineral, sendo que os resultados permitiram concluir que o mesmo é bastante satisfatório.

11. SUMMARY

This work includes a number of studies trying to establish a colorimetric method for the quantitative determination of montmorillonite using the reaction of this clay mineral with an aqueous solution of benzidine and the formation of a blue complex.

The following tests were conducted: selection of the wave length, volume of the aqueous solution of benzidine to react with montmorillonite, velocity of the reaction, effect of the iron oxides removal, influence of the adsorbed cations (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{++} e Mg^{++}), establishment of the correlating absorbance and quantity of montmorillonite, verification of the precision of the method.

Seven montmorillonites references were used, one montmorillonite of unknown origin and three soils samples (Latosol Roxo, Podzolizado de Lins e Marília var. Lins, Podzólico Vermelho Amarelo var. Laras).

The most important conclusions were:

The colorate complex presented the maximum adsorption at 560-600 μ .

The volume of benzidine aqueous solution to react with 500 μg of montmorillonite seemed to be about 1,4 ml, and the time for the reaction to reach the equilibrium was 48 hours.

Even after the iron oxides were removed, the montmorillonite reacted with benzidine, and the velocity of the reaction or the color formed were uniform.

There was an influence of the adsorbed cation, and the highest colors were obtained with Ca^{++} or NH_4^+ , the NH_4^+ being rather better.

A linear relation was found between the quantity of montmorillonite and the absorbance of the colorate complex in the concentration interval tested (5 - 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$).

Finally, the method was applied to artificial mixtures of montmorillonites, and soils without this clay mineral. The data indicated that this method was very satisfactory.

12. BIBLIOGRAFIA CITADA

- AGUILLERA, N.H. e M.L. JACKSON. Iron oxide removal from soils and clays. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 17:359-364. 1953.
- BASSET, A.B. pH data of reference clay mineral specimens. Columbia University, American Petroleum Institute, Project 49. N.Y. 1949.
- BLOCH, J.M., J. CHARBONNELE e F. KAYSER. Oxidizing properties of clays attributable to presence of ferric ions in the crystal lattice. Bull. Soc. Chem. France. 1955: 524-526.
- COMISSÃO DE SOLOS DO C.N.E.P.A. Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado de São Paulo. Centro Nacional de Ensino e Pesquisas Agronômicas, Rio de Janeiro, boletim nº 12. 1960. 634 pp.
- DEMATTE, J.L.I. et al. Ocorrência da montmorilonita em Regossóis. E.S.A.L.Q., U.S.P., Piracicaba, S.P., Brasil. 1971. (trabalho em andamento).
- ESCOBAR, E.H. Gênese e classificação de alguns solos da bacia do Ribeirão Tijuco Preto - Município de Rio das Pedras. Tese de M.S., E.S.A.L.Q., U.S.P., Piracicaba, S.P., Brasil. 1969. 59 pp. (mimeografado).
- GRIM, R.E. Clay Mineralogy. Mc Graw-Hill Book Company. N.Y. 1953. 384 pp.
- Clay Mineralogy. Mc Graw-Hill Book Company. 2ª edição. N.Y. 1969. 596 pp.
- HARADA, M. Weathering of eruptive rocks. VIII. New color reactions for clay minerals. In Chemical Abstracts. Am. Chem. Soc. Ohio, U.S.A. 45:8940b. 1951.
- HARLEY, J.H. e S.E. WIBERLEY. Instrumental Analysis. John Wiley & Sons, Inc. N.Y. 1954. 440 pp.
- HAUSER, E.A. e M.B. LEGGETT. Color reaction between clays and amines. Jour. Am. Chem. Soc. 62:1811-1814. 1940.
- HENDRICKS, S.B. e L.T. ALEXANDER. A quantitative test color

- for the montmorillonite type of clay minerals. Agronomy Journal. Geneva, N.Y. 32:455-457. 1940.
- JACKSON, M.L., B.A. TYLER, A.L. WILLIS, G.A. BOURDEAU e R.P. PENNINGTON. Weathering sequence of clay-size minerals in soils and sediments. I. Fundamental generalization. Jour. of Phys. and Colloid Chemistry 52:1237-1260. 1948.
- Soil chemical analysis. Advanced course. Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., U.S.A. 1965. 991 pp. (mimeografado).
- e G.D. SHERMAN. Chemical weathiring of minerals in soils. Advanced Agronomy 5:219-318. 1953.
- JEFFRIES, C.D. e M.L. JACKSON. Mineralogical analysis of soils. Soil Sci. 68:57-73. 1949.
- KEBRR, P.F., J.L. KULP e P.K. HAMILTON. Differential thermal analysis of reference clay mineral specimens. Columbia University, American Petroleum Institute, Project 49. N.Y. 1949. 48 pp.
- e P.K. HAMILTON. X-ray diffraction measurements. In Analytical data on reference clay minerals. Columbia University, American Petroleum Institute, Project 49. N.Y. 1950. 37 pp.
- LEWIS, D.R. Base-exchange data of reference clay mineral specimens. Columbia University, American Petroleum Institute, Project 49. N.Y. 1950.
- MEHRA, O.P. e M.L. JACKSON. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. Proc. 7th Natl. Conf. on clays and clays minerals, pp. 317-327. Pergamon Press, N.Y. 1960.
- MIELENS, R.C., M.E. KING e M.C. SCHIELTZ. Staining tests. Columbia University, American Petroleum Institute, Project 49. N.Y. 1950. 26 pp.
- PAGE, J.B. Unreability of the benzydine color reaction as a test for montmorillonite. Soil Sci. 51:133-140. 1941.

- PIMENTEL GOMES, F. Curso de estatística experimental. 3ª edição. E.S.A.L.Q., U.S.P., Piracicaba, S.P., Brasil. 1966. 404 pp.
- PIPER, C.S. Soil and plant analysis. A laboratory manual of methods for the examination of soils and the determination of the inorganic constituents of plants. Univ. of Adelaide, Adelaide. 1944.
- RANZANI, G. Pequeno guia para levantamentos de solos. E.S.A.L.Q., U.S.P., Piracicaba, S.P., Brasil. 1963. 34 pp.
- SIEGL, W. Detection of montmorillonite with benzidine. In Chemical Abstracts. Am. Chem. Soc. Ohio, U.S.A. 43:1278h. 1949.
- SIMONSON, R.W. Modern concepts of soil genesis. A symposium outline of a generalized theory of soil genesis. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 23:152-156. 1959.
- STEFANESCU, D. e N. TUCKER. Reaction of benzidine with montmorillonite. Farmacia 8:19-25. 1960.
- TAKAHASHI, H. The effect of layered water on the color reaction of benzidine or other similar compounds with montmorillonite. In Chemical Abstracts. Am. Chem. Soc. Ohio, U.S.A. 52:3462i. 1958.
- TEIXEIRA MENDES, A.C. Ocorrência da halloysita em solos do Município de Pindorama. Tese de Livre Docência. E.S.A.L.Q., U.S.P., Piracicaba, S.P., Brasil. 1968. 70 pp. (mimeo grafado).
-
- _____ e W.J. MELO. Estudo colorimétrico da montmorilonita. I. Obtenção da reta padrão e estudo da influência do quartzo e da caolinita na absorbância do sistema colorido. Trabalho entregue para publicação aos Anais da E.S.A.L.Q., U.S.P., Piracicaba, S.P., Brasil, em maio de 1970.
- VEDENEVA, N.E. Changes in the spectra dyes when adsorbed on clay minerals. In Chemical Abstracts. Am. Chem. Soc. Ohio, U.S.A. 42:2517c. 1948.

-
- The mechanism of the color of benzidine with montmorillonite. In Chemical Abstracts. Am. Chem. Soc. Ohio, U.S.A. 44:3799e. 1950.
-
- Stability of doublet fixation of methylene blue and benzidine on clay minerals. In Chemical Abstracts. Am. Chem. Soc. Ohio, U.S.A. 50:9816a. 1956.
-
- e M.A. RATEV. Identification of disperse clay minerals by dye. In Chemical Abstracts. Am. Chem. Soc. Ohio, U.S.A. 44:9308c. 1950.
- YAMAMOTO, D. The coloration of some aromatic amines with Japanese acid clay. In Chemical Abstracts. Am. Chem. Soc. Ohio, U.S.A. 54:4106f. 1960.
- WEIL-MALHERB, H. e J. WEISS. Color reactions and adsorption of some aluminosilicates. Jour. Chem. Soc. 1948.
- WHITE, D. e C.T. COWAN. Aromatic amine derivatives of montmorillonite. Trans. Brit. Ceram. Soc. 59(1):16-20. 1960.