

ESTUDO COLORIMÉTRICO DA MONTMORILONITA
I - Obtenção da reta padrão e estudo da influência
do quartzo e da caolinita na absorbância
do sistema colorido¹

A.C. Teixeira Mendes²
Wanderley José de Melo³

RESUMO

O objetivo deste trabalho é iniciar estudos no sentido de estabelecer um método colorimétrico para a determinação quantitativa da montmorilonita. E para tal baseou-se na reação deste argilo-mineral com uma solução aquosa de benzidina.

Os testes iniciais mostraram que o complexo colorido segue a lei de Lambert-Beer, pelo menos no intervalo de concentração de 7,35 a 36,75 microgramas de montmorilonita por mililitro, sendo que a equação obtida para relacionar a absorbância com a concentração foi : $X = 5 L - 14,7$ (L é a absorbância e X é microgramas de montmorilonita).

Testou-se também a influência da presença do quartzo e da caolinita, chegando-se à conclusão que a presença destes minerais concorre para aumentar a absorbância (embora não houvesse aumento na intensidade da cor azul), sendo que tal aumento era maior nas misturas em que os três minerais estavam presentes.

INTRODUÇÃO

Os minerais de argila fazem parte do complexo coloidal do solo, sendo um dos mais importantes componentes do mesmo, responsáveis pela manifestação de muitas das propriedades físicas, químicas e físico-químicas. Não fora isto, têm também

¹ Entregue para publicação em 3/7/1970.

² Assistente Livre-Docente do Departamento de Solos e Geologia.

³ Engenheiro Agrônomo, aluno do Curso de Pós Graduação de Solos e Nutrição de Plantas da ESALQ e bolsista da FAPESP.

grande importância em estudos de gênese do solo, além de influir em problemas práticos, como retenção de fertilizantes, herbicidas e outras substâncias aplicadas ao solo.

Sendo um dos constituintes coloidais do solo, apresentam fenômenos de superfície em alta escala, tais como:

a) grande atividade de superfície específica, variando de 10 a 30, para os minerais do grupo da caolinita, a 808 m²/g para os minerais do grupo da montmorilonita.

b) Elevada capacidade de fixação de colóides, líquidos, gases, sais e íons.

c) Pronunciada tendência catalítica, acelerando ou retardando as reações químicas que ocorrem no corpo do solo.

No que tange às propriedades físicas, os minerais de argila são um dos responsáveis pela estruturação do solo. E é de uma melhor ou pior agregação que vai resultar um solo com maior ou menor capacidade de reter água, com melhor ou pior aeração. E sabe-se muito bem o que o binômio água-ar representa para uma agricultura racional.

Quanto às propriedades químicas, as argilas do solo, principalmente a montmorilonita, que é objeto deste estudo, pelo fato de apresentar uma rede cristalina do tipo 2 : 1, têm alta capacidade de troca catiônica (80-120 e.mg/100 g para o caso da montmorilonita), sendo responsável pela retenção de fertilizantes no solo, pela manifestação da acidez do mesmo, pelo fornecimento de sais às plantas.

Assim sendo, o conhecimento do teor de argilas de um solo, e mais precisamente o teor de montmorilonita, é de grande importância para fins práticos e de pesquisa.

Alguns métodos têm sido propostos para a análise quantitativa deste mineral de argila, como o processo baseado na capacidade de troca catiônica e na quantidade de material amorfo, estabelecido por ALEXIADES e JACKSON(1966), onde a porcentagem de montmorilonita é dada pela equação:

$$\% \text{ Mont} = \frac{\text{CEC (K/NH}_4) - (5 + 105 \text{ amor})}{105} \cdot 100$$

Porém tal método, para conduzir a bons resultados, exige rigorosa manipulação e, em alguns casos, conforme a composição mineralógica do solo, tal equação deve ser adaptada.

Outro método com a mesma finalidade é o dos Raios-X, fazendo-se uso de padrões internos, conforme se pode encontrar em JARVIS(1958), ALEXANDER(1939), MACEWAN(1946), HELLMAN e JACKSON(1943), MENDES(1967), onde a escolha da substância padrão mais adequada, segundo estes autores, é, sem dúvida, o problema mais difícil que surge nos trabalhos quantitativos.

Mais um método de análise quantitativa dos minerais de argila do solo foi descrito por JOHN et al (6), o qual utiliza a área do pico do mineral obtido no contador Geiger, que é comparado com o gráfico padrão, onde a Ilita é tomada como valor unitário. Este método, apesar de rápido, apresenta uma série de inconvenientes, entre os quais aparelhos especializados acoplados aos Raios-X.

Pelos motivos expostos é que se lançou à tentativa de se descobrir um método colorimétrico para a determinação quantitativa da montmorilonita, o qual não exige muito material, dispensa pouco trabalho, e, nos casos comumente usados, é de excelente precisão.

MATERIAL E MÉTODOS

Método da Colorimetria

O método usado, não obstante se trabalhasse com suspensões, e aqui talvez o mais indicado fôsse a Nefelometria ou Turbidimetria, foi o da Colorimetria, devido ao fato de as suspensões, pela pequena concentração em montmorilonita, serem bem hialinas, e pela forte coloração azul obtida.

As determinações foram feitas com um colorímetro com as seguintes especificações: "Klett Summerson" Photoelectric Colorimeter, sold by Artur H. Thomas Company, Philadelphia, U. S.A., modelo 800-3, série 23439, 110V, 100W, filtro vermelho nº 60.

Preparo e Utilização da Benzidina

Consultando a pequena bibliografia a respeito, encontrou-se menção de que uma solução aquosa de benzina reage com os minerais de montmorilonita, dando formação a um complexo de

côr azul (HENDRICKS e ALEXANDER(1940)). Além disto a citada substância não reage com os demais componentes do solo, exceção feita à matéria orgânica, óxidos de ferro e óxidos de manganês que, então, deverão ser previamente destruídos.

Após vários testes chegou-se à conclusão de que se deveria usar como reativo uma solução assim preparada: toma-se 0,500 g de benzidina, coloca-se em copo de batedor e adiciona-se mais ou menos um litro de água destilada. Em seguida, bate-se por 15 minutos, deixa-se em repouso por 24 horas e filtra-se, sendo o filtrado o reativo.

A solução assim preparada colore quantitativamente até 584 ug de montmorilonita com apenas 1 ml.

RESULTADOS OBTIDOS

Tempo de Reação

Fizeram-se ensaios usando-se uma mesma quantidade de suspensão de montmorilonita (20 ml) e quantidades crescentes de 0,5 em 0,5 ml de benzidina (de 0,5 até 4,0 ml). Leituras foram realizadas em diferentes intervalos de tempo, a saber: 24, 36, 48 e 72 h.

Os resultados obtidos constam no Quadro 1.

A análise do Quadro 1 indica que o melhor tempo de repouso para as leituras é 48 h.

Obtenção da Reta Padrão

A marcha que deu os melhores resultados foi a seguinte: tomou-se 0,500 g de Montmorilonita Rio já isenta de matéria orgânica, óxidos de ferro e de manganês, e colocou-se em um copo de batedor com mais ou menos 500 ml de água destilada, batendo-se por 15 minutos. Em seguida, passou-se para copo de vidro de um litro e completou-se o volume, agitando-se muito bem.

Repetição	Ml de Benzidina							
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
				<u>Leitura com 24 h</u>				
1	181	181	176	192	168	164	116	176
2	184	176	178	178	152	159	134	170
3	170	180	170	170	160	170	150	160
				<u>Leitura com 36 h</u>				
1	190	199	187	184	184	184	181	189
2	170	190	170	180	170	180	190	178
3	180	195	192	183	165	182	175	180
				<u>Leitura com 48 h</u>				
1	173	173	173	173	178	156	156	140
2	173	175	173	173	173	156	156	149
3	173	173	180	173	173	156	156	140
				<u>Leitura com 72 h</u>				
1	191	191	191	191	169	161	148	112
2	180	182	195	169	174	180	166	173
3	187	190	169	160	137	174	159	172

QUADRO 1 - Leituras obtidas para uma mesma quantidade de Montmorilonita tratada por doses crescentes de Benzidina e leituras com 24, 36, 48 e 72 h.

Deixou-se em repouso e a cada 8 horas sifonaram-se 10cm (STOKES,1851), completando-se o volume em seguida. Procedeu-se assim até separar-se toda a fração argila.

A suspensão obtida teve seu volume completado a 2.322 ml, de modo a obter-se uma concentração de 73,5 ug/ml.

Tomaram-se 6 tubos de ensaios e em cada um colocaram - se diversas quantidades de montmorilonita, como indicado no Quadro 2.

Tubo n°	Ml de suspensão de Montmorilonita	Ml de Água	Ml de Benzidina
1	1	9	1
2	2	3	1
3	3	7	1
4	4	6	1
5	5	5	1
6	6	4	1

QUADRO 2 - Proporções de montmorilonita, água e Benzidina usados para a obtenção de reta padrão

Fizeram-se 5 repetições para cada concentração de montmorilonita, lendo-se 48 h após a preparação.

Os resultados obtidos são apresentados no Quadro 3.

TUBO N°	REPETIÇÕES					Média
	I	II	III	IV	V	
1	17	16	15	14	14	15,20
2	33	31	33	33	30	32,00
3	47	46	48	48	51	48,00
4	65	61	67	62	63	63,60
5	76	70	74	77	79	75,20
6	96	87	74	95	84	87,20

QUADRO 3 - Valores encontrados para as leituras das várias concentrações de montmorilonita.

De posse de tais dados fêz-se uma regressão linear (PIMENTEL GOMES, 1966), obtendo-se a seguinte equação de reta:

$X = 5L - 14,7$, sendo x indicativo de microgramas de montmorilonita e L a leitura obtida no colorímetro.

Análise Estatística

Obtida a reta, procurou-se saber qual a precisão da mesma, e, para tal, calculou-se o desvio padrão, erro da média e coeficiente de variação para cada um de seus pontos. Os valores encontrados acham-se reproduzidos no Quadro 4.

Como em apenas dois casos o C.V. ultrapassou 5%, e, como em apenas um caso o erro da média foi relativamente alto, considerou-se a reta obtida como satisfatória, devido às condições de trabalho (suspensões).

Estudo da Influência de Outros Minerais

Misturas de montmorilonita, quartzo e caolinita

Tomaram-se 6 tubos de ensaio e em cada um colocaram-se quantidades da suspensão de montmorilonita crescendo de 1 em 1 ml, sendo o volume completando a 10 ml, usando-se para tal meta de do volume faltante de uma suspensão de Quartzo com 0,20 g/ 3 litros, e metade de uma suspensão de caolinita com 0,0208 g/3 litros.

Tubo Nº	Média (L)	Desvio Padrão (s)	Erro da Média (sL)	Coefficiente de variação (C.V.)
1	15,20	1,30	0,58	8,5%
2	32,00	1,41	0,63	4,4%
3	48,00	1,32	0,59	2,7%
4	63,60	2,41	1,08	3,7%
5	75,20	3,06	1,37	4,0%
6	87,20	9,01	4,04	10,3%

QUADRO 4 - Valores encontrados para o desvio padrão, erro da média e coeficiente de variação, da reta padrão

Foram calculados também o desvio padrão, erro da média, coeficiente de variação e o erro relativo à reta padrão (tomando como base o valor esperado, conhecido, e o valor observado, calculado pela equação $X = 5L - 14,7$), conforme Quadro 5.

A reta obtida pela regressão linear foi a seguinte:

$$X = 4,17L - 30,04$$

Tubo Nº	Média (L)	Desvio Padrão (s)	Erro da Média (sL)	Coeficiente de variação (C.V.)	Erro Relativo
1	23,2	1,30	0,58	5,6%	40,1%
2	42,8	2,49	1,13	5,8%	35,8%
3	60,4	3,28	1,47	5,4%	31,2%
4	76,2	1,78	0,79	2,3%	30,7%
5	95,3	0,95	0,42	0,9%	36,5%
6	110,2	2,58	1,15	2,0%	22,5%

QUADRO 5 - Valores encontrados para desvio padrão, erro da média, coeficiente de variação e erro relativo à reta padrão da mistura de Montmorilonita, Quartzo e Caulinita.

Mistura de Montmorilonita e Quartzo

Procedeu-se do mesmo modo anterior, apenas que aqui o volume de cada tubo foi completado a 10 ml apenas com a suspensão de quartzo.

A reta obtida nestas condições foi a seguinte:

$X = 4,76L - 60,33$, sendo que os demais dados encontram-se no Quadro 6.

Tubo Nº	Média (L)	Desvio Padrão (s)	Erro da Média (sL)	Coefficiente de Variação (C.V.)	Erro Relativo
1	24,6	0,89	0,31	3,6%	47,9%
2	47,4	2,96	1,32	6,0%	16,4%
3	57,2	2,04	0,91	3,5%	23,7%
4	75,8	2,28	1,02	3,0%	24,6%
5	88,0	4,41	1,97	5,0%	16,4%
6	105,0	3,91	1,95	3,7%	16,4%

QUADRO 6 - Valores encontrados para o desvio padrão, erro da média, coeficiente de variação e erro relativo à reta padrão da mistura de Montmorilonita e Quartzo

RESUMO E CONCLUSÕES

Este trabalho é uma tentativa no sentido de se estabelecer um método quantitativo para a determinação dos minerais de montmorilonita, importantes constituintes da fração argila do solo.

Fundamenta-se na reação da suspensão de montmorilonita com solução aquosa de benzidina, resultando um complexo de cor azul que segue, dentro de certos limites de concentração, a lei de Lambert-Beer.

Tratando-se 10 ml de suspensões de montmorilonita rio com as concentrações de 7,35; 14,7; 22,05; 29,4; 36,75 e 44,10 ug/ml com 1 ml de solução de benzidina, obteve-se a reta:

$X = 5L - 14,7$, onde x expressa ug de montmorilonita, e L , a leitura no colorímetro "Klett-Summerson" com filtro nº 60.

Testou-se também a influência da adição de outros minerais, no caso quartzo e caolinita, na absorbância do complexo colorido, observando-se que isto determinava um aumento nas leituras, sendo este maior quando se adicionava quartzo e caolinita, e menor quando só se misturava o quartzo. Nestes testes obtiveram-se mais duas retas:

$X = 4,17L - 30,04$ para misturas de montmorilonita, quartzo e caolinita.

$X = 4,76L - 60,33$ para misturas de montmorilonita e quartzo.

Pelos resultados até então obtidos, e de acordo com o material empregado, o que se pode concluir é o seguinte:

1. Um método colorimétrico para a montmorilonita parece ser bastante viável, uma vez que o sistema colorido obtido segue a lei de Lambert-Beer, pelo menos no intervalo de 7,35 a 36,75 ug de mont/ml.

Além do mais o referido sistema não apresenta turbidéz.

2. A dispersão dos resultados obtidos para uma mesma leitura pode ser considerada baixa, pelo fato de se trabalhar com suspensões, e, por meio de técnicas especiais, pode ainda ser diminuída.

3. A adição de quartzo e caolinita à suspensão de montmorilonita tem por efeito aumentar as leituras obtidas no colorímetro. Em consequência disso o erro relativo obtido nestas condições é alto, sendo maior para as misturas onde entram o quartzo e a caolinita, e um pouco menor nos casos em que só participa o quartzo.

4. A solução de benzidina, nas condições utilizadas, não influi de modo algum na absorbância do complexo colorido.

5. A reação entre a montmorilonita e a benzidina é lenta, levando 48 h para atingir seu equilíbrio, que se mantém, depois, estável, por tempo relativamente longo. Isto vem evidenciar a necessidade de se pesquisar um catalisador para a citada reação, o que tornará o método ainda mais viável.

SUMMARY

The objective of this work is to establish a colorimetric method for the quantitative determination of montmorillonite. It is based on reaction of this clay mineral with benzidine, because the colouring complex follows the law of Lambert Beer in the interval from 7,35 to 36,75 ug of montmorillonite/ml. Various concentrations of this mineral were treated with 1,0 ml of an aqueous solution of benzidine, and the absorbance of the complex was readen after 48 hours with a filter number 60 in a "Klett-Summerson" colorimeter. With these data it was

made an equation reporting the concentration against the absorbance, what is: $X = 5L - 14,7$ (L is absorbance and X is ug of montmorillonite).

It was also tested the influence of other minerals as quartz and kaollinite. The conclusion was that they increase the absorbance. In this test two new equations were obtained: $X = 4,17L - 30,04$ for the mixture of montmorillonite, quartz and kaollinite and $X = 4,76L - 60,33$ for the mixture of montmorillonite and quartz.

In the mixture where the three minerals are present the increases are higher than when only quartz was present.

LITERATURA CITADA

ALEXANDER, L.T., S.B. HENDRICKS and R.A. NELSON - 1939 - Minerals present in soil colloids. II. Estimation in some representative soils. Soil Sci, 48: 273-279.

ALEXIADES, C.A. and M.L. JACKSON - 1966 - Quantitative clay mineralogical analysis of soils and sediments. Clay and clay minerals. 14th Conf. Pergamon press. New York.

HELLMAN, N.N. and M.L. JACKSON - 1943 - Photometric interpretation of X - Ray diffraction patterns for quantitative estimation of minerals in clay. Soil Sci Soc. Amer. Proc. 8: 135-143.

HENDRICKS, S.B. and L.T. ALEXANDER - 1940 - A qualitative test color for the montmorillonite type of clay minerals. Agronomy Journal, 32: 455-457. Geneva, New York.

JARVIS, N.L. - 1958 - A method for the quantitative determination of clay mineral mixtures by X-Ray diffraction. Ann. Arbor, Michigan, U.S.A.

JOHN, W.A., R.E. GRIM and W.F. BRADLEY - 1954 - Quantitative estimation of clay minerals by diffraction methods. Jour. Sedimentary Petrology. 24: 242-251.

MACEWAN, D.M.C. - 1946 - The identification and estimation of the montmorillonite group of minerals, with special reference to the soil clay. I. Soc. Chem. Ind. (London). 65: 298-304.

- MENDES, A.C.T. - 1967 - Análise quantitativa da fração argila de solos. Contribuição ao estudo do método das misturas minerais padrões, pela difração dos raios-X. E.S.A. "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba-Brasil.
- PIMENTEL GOMES, F. - 1966 - Curso de Estatística Experimental. 3ª Edição. E.S.A. "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba - Brasil.
- STOKES, G.G. - 1851 - An the effect of the internal friction of fluides on the mottion of pendulums: Trans. Cambridge Philos. Soc., vol. 9, part 2 D. 8. - 106.