



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS DO PARÁ
SERVIÇO DE DOCUMENTAÇÃO E INFORMAÇÃO

ISSN 0100-9923

FCAP INFORME DIDÁTICO

12

**Manual de Métodos de Laboratório
para Determinações Mineralógicas
da Fração Argila dos Solos.
I - Pré-Tratamentos**

*Maria Regina Freire Möller
Maria Regina Couto Loureiro*

Belém
1994

**FINALIDADE DAS SÉRIES : FCAP. INFORME TÉCNICO
FCAP. INFORME DIDÁTICO
FCAP. INFORME EXTENSÃO**

Divulgar informações sob as formas de :

- a) Resultados de trabalhos de natureza técnica realizados na região.
- b) Trabalhos de caráter didático, principalmente os relacionados ao ensino das ciências agrárias.
- c) Trabalhos de caráter técnico direcionados à comunidade e relacionados ao desenvolvimento regional.

NORMAS GERAIS :

- A normalização dos trabalhos segue as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas — ABNT;
- O título deve ser representativo e claro;
- Partes essenciais do trabalho :
 - resumo
 - introdução
 - corpo do trabalho
 - conclusão
 - referências bibliográficas
- O resumo deverá ser traduzido para um idioma de difusão internacional, de preferência o inglês.
- As referências bibliográficas deverão seguir a norma NB-66 da ABNT.

MANUAL DE MÉTODOS DE LABORATÓRIO PARA DETERMINAÇÕES MINERALÓGICAS DA FRAÇÃO ARGILA DOS SOLOS I - PRÉ-TRATAMENTOS

MÖLLER, Maria Regina Freire
Químico Industrial, Dr., Pesquisadora
da EMBRAPA/CPATU, Prof^a do Curso
de Pós-Graduação em Agropecuária
Tropical da FCAP.

LOUREIRO, Maria Regina Couto
Químico Industrial, Técnica do IDESP.

Belém

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS DO PARÁ
SERVIÇO DE DOCUMENTAÇÃO E INFORMAÇÃO

1994

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO

Ministro:

Murílio de Avellar Hingel

FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS DO PARÁ

Diretor :

Fernando Antonio Souza Bemergui

Vice-Diretor :

José Maria Hesketh Condurú Neto

COMISSÃO EDITORIAL:

Marly Maklouf dos Santos Sampaio

Walmir Hugo Pontes dos Santos

Washington Luiz Assunção Pereira

Virgilio Ferreira Libonati

Orlando Shigueo Ohashi

Sueo Numazawa

ENDEREÇO:

Av. Tancredo Neves s/n

Caixa Postal 917

CEP 66.077.530

Belém-Pará-Brasil

MÖLLER, Maria Regina Freire, LOUREIRO, Maria Regina Couto . Manual de métodos de laboratório para determinações mineralógicas da fração argila dos solos. I - Pré-tratamentos. Belém : FCAP. Serviço de Documentação e Informação, 1994. 40p. (FCAP. Informe Didático, 12)

CDD - 631.41

CDU - 631.42

FCAP. Informe Didático, 12

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	5
2 - PRÉ-TRATAMENTOS.....	8
2.1 - REMOÇÃO DE SAIS SOLÚVEIS E GESSO	8
2.2 - REMOÇÃO DE CARBONATOS.....	11
2.3 - REMOÇÃO DE MATERIAL AMORFO.....	13
2.3.1 - Determinação do ferro amorfo	15
2.3.2 - Determinação do alumínio amorfo	19
2.3.3 - Determinação de silício amorfo.....	22
2.4 - REMOÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO CRISTALINOS	25
2.4.1 - Determinação do ferro CDB.....	28
2.5 - REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA	32
2.5.1 - Tratamento do extrato da eliminação da matéria orgânica para a determinação de cátions	36
3 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37

CDD - 631.41

CDU - 631.42

MANUAL DE MÉTODOS DE LABORATÓRIO PARA DETERMINAÇÕES MINERALÓGICAS DA FRAÇÃO ARGILA DOS SOLOS.

I - PRÉ-TRATAMENTOS

MÖLLER, Maria Regina Freire

Químico Industrial, Dr., Pesquisadora
da EMBRAPA/CPATU, Profª do Curso
de Pós-Graduação em Agropecuária
Tropical da FCAP.

LOUREIRO, Maria Regina Couto

Químico Industrial, Técnica do IDESP.

RESUMO: A etapa mais importante em uma análise mineralógica dos colóides inorgânicos dos solos é a escolha dos tratamentos químicos a serem previamente utilizados. A avaliação da oportunidade e da metodologia a ser utilizada, é a base para o sucesso posterior. Neste trabalho, são apresentados alguns comentários sobre os métodos e a descrição detalhada da metodologia usual para solos tropicais, incluindo desde a eliminação dos sais solúveis, até tratamentos químicos mais drásticos, como a dissolução dos óxidos de ferro.

1 - INTRODUÇÃO

As análises mineralógicas são muito utilizadas como um instrumento em todas as áreas da ciência do solo. Este tipo de análise tem algumas características peculiares que devem ser

muito bem avaliadas, pois os minerais devem sofrer o menor dano possível nas etapas químicas preliminares (pré-tratamentos), devido as características das análises mineralógicas propriamente ditas, onde identificações e quantificações dos minerais coloidais se baseiam nas suas estruturas cristalinas. Portanto, a parte mais importante, para que se tenha uma boa avaliação dos minerais coloidais dos solos, é, sem dúvida, a escolha acertada dos pré-tratamentos.

Estudantes não muito familiarizados com as técnicas de laboratório, vem sentindo bastante dificuldade em seguir as metodologias propostas por diversos autores, que na descrição metodológica pressupõem um conhecimento prévio de química analítica.

Com a finalidade de ajudar os estudantes na necessidade dos pré-tratamentos, escolha dos métodos, sua seqüência (Figura 1) e execução prática, foi elaborado este pequeno manual.

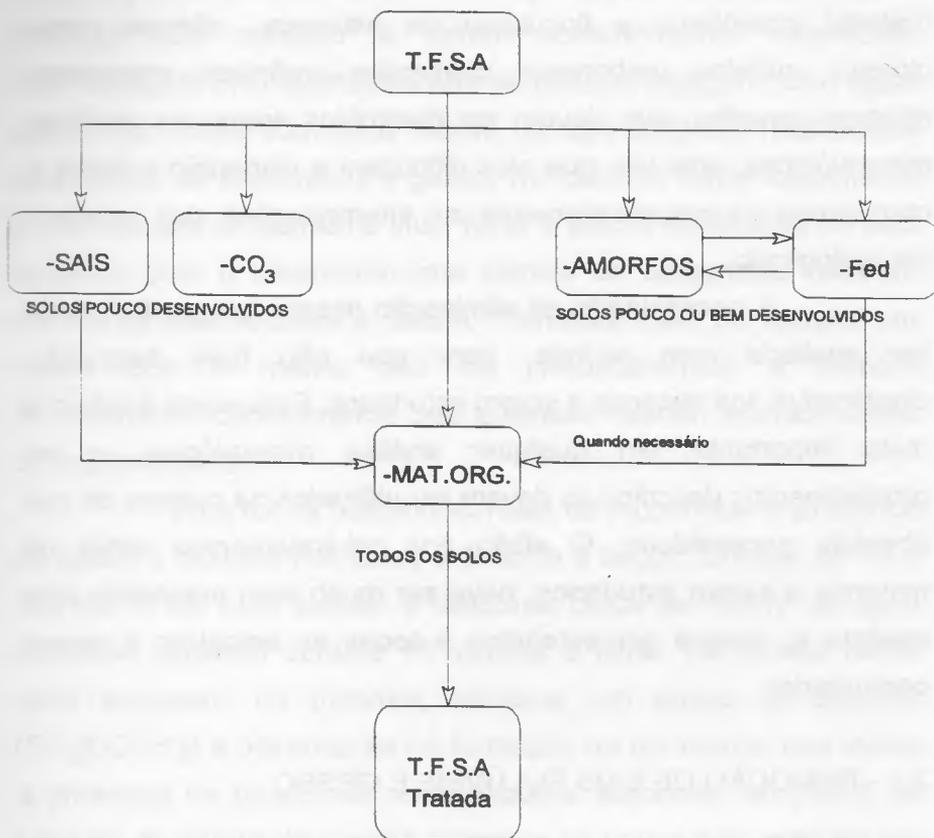


Figura 1 - Esquema geral dos pré-tratamentos

2 - PRÉ-TRATAMENTOS

Nos solos as partículas estão ligadas entre si por material cimentante e floculante de natureza diversa como cloretos, sulfatos, carbonatos, compostos orgânicos, compostos minerais amorfos, que devem ser destruídos antes das análises mineralógicas, uma vez que eles dificultam a dispersão coloidal e complexam desnecessariamente as interpretações das análises mineralógicas.

A necessidade da eliminação desses compostos, deve ser avaliada com cautela, para que não haja destruição significativa dos minerais a serem estudados. Esta etapa é talvez a mais importante em qualquer análise mineralógica, e os procedimentos descritos só devem ser utilizados na certeza de sua absoluta necessidade. O efeito dos pré-tratamentos sobre os minerais a serem estudados, deve ser muito bem entendido pelo analista e, deverá ser estendido a todas as amostras a serem comparadas.

2.1 - REMOÇÃO DE SAIS SOLÚVEIS E GESSO

Os sais solúveis que mais comumente são encontrados nos solos, os cloretos de sódio e cálcio e o sulfato de cálcio, quando em concentrações acima de 1.000ppm para o NaCl ou menor para o CaCl₂ devem ser eliminados, KUNZE (9). É aconselhável consultar o Agricultural Handbook 60 (U. S. Soiltest, Lab. Staff, 1954) para se certificar da necessidade da eliminação dos sais. A eliminação deste interferente facilita a dispersão e a oxidação da matéria orgânica pela água oxigenada, além do que,

estes sais, como qualquer outro cristal que não seja o objetivo da análise, provocam uma diluição e complexação desnecessária nas análises dos minerais a serem posteriormente efetuadas. SIEFFERMAN (18) aconselha que se utilizem lavagens com água quente em solos com altos teores de sais solúveis, mas pouca quantidade de carbonatos e gesso. No caso de haver carbonatos presentes nas amostras, é inútil fazer a prévia eliminação de sais solúveis, pois o tratamento que elimina os carbonatos também elimina os sais solúveis e, assim, o analista deve ter sempre em mente que o menor uso de pré-tratamentos é sempre aconselhável, considerando que qualquer método químico altera os argilo-minerais.

Uma forma bastante simples de reconhecer a presença de gesso e cloretos nos solos é descrita a seguir: Colocar de 10 a 20g de TFSA num bequer e adicionar cerca de 150ml de água destilada agitando durante 15 minutos e filtrar. Do filtrado retirar duas alíquotas: na primeira, adicionar um pouco de acetona (CH_3COCH_3) e observar se há formação de gel branco que indica a presença de gesso; na outra alíquota, adicionar um pouco de solução de nitrato de prata e observar se houve formação de gel também branco, o que indicará a presença de cloretos.

Método (KUNZE, RICH (10) Modificado)

Pesar de 10 a 20g de TFSA em um bequer com capacidade tal a receber água destilada na proporção de 1g de TFSA para 100ml de água destilada. Adicionar a água destilada na proporção acima descrita à TFSA e agitar intermitentemente com auxílio de um bastão de vidro por cerca de 15 minutos. Após este

período, deixar a amostra em repouso por cerca de duas horas. Em seguida, decantar o sobrenadante. Repetir as adições de água e decantações, tantas vezes quantas forem necessárias ou então quando notar que o solo está começando a dispersar. Nesse caso, antes de decantar é conveniente flocular a argila com algumas gotas de $MgCl_2$ N adicionadas ao bequer com a amostra. Caso o tratamento com água fria não seja suficiente para eliminar o gesso, pode-se usar água destilada aquecida a $60^{\circ}C$ para as lavagens.

Posteriormente, transferir as amostras para tubos de centrífuga e centrifuga-las a amostra entre 750 a 1.000rpm por 10 minutos. Descartar o sobrenadante e lavar uma vez com álcool etílico 1:1 (volume:volume).

Soluções

Cloreto de magnésio ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) N

Pesar 101,65g do sal puro e adicionar cerca de 200ml de água destilada. Dissolver o sal e transferir para balão volumétrico de 1.000ml, completando o volume com água destilada.

Álcool etílico ($CH_3CH_2 \cdot OH$) 1:1

Medir em uma proveta, 500ml de álcool etílico e colocar em um bequer adicionando 500ml de água destilada.

2.2 - REMOÇÃO DE CARBONATOS

Os carbonatos presentes nos solos devem ser previamente eliminados para evitar a rápida decomposição da água oxigenada utilizada na etapa posterior quando da eliminação da matéria orgânica, pois a decomposição rápida deste reagente não permitirá que ocorra a oxidação completa da matéria orgânica. Além disso, os carbonatos promovem a floculação das frações de argila do solo, dificultando sua separação das demais frações, promovem gráficos pouco intensos de raios X, diminuem o grau de orientação das lâminas (lâminas feitas por sedimentação), complexam desnecessariamente os difratogramas e os gráficos de análise térmica diferencial (ATD) e provocam a superestimação nas medidas de capacidade de troca de cátions (CTC) e área superficial específica (ASE).

Para esta finalidade, o acetato de sódio é utilizado por JACKSON(7) e GROSSMAN, MILLET (5) sendo a eficácia deste método bastante afetada pela presença de ions alcalinos terrosos, KUNZE (9) BRAY¹, citado por JACKSON (7) e SIEFFERMAN(18) utilizam solução de ácido diluído para eliminar os carbonatos, embora este tratamento seja o que mais destrói os minerais, sobretudo aqueles que tem ferro em sua malha cristalina como, por exemplo, a glauconita e a nontronita, ROBERT, TESSIER (16).

¹BRAY, J. Am. Ceram. Soc., v20, p.257, 1937

Método (KUNZE (9))

Colocar 5g de TFSA em tubos de centrífuga de 100ml. Adicionar 50ml de solução de acetato de sódio N pH 5 em cada tubo e, por meio de um policial de borracha, agitar a amostra formando uma suspensão. O solo em suspensão é digerido em banho-maria a uma temperatura próxima a da fervura por 30 minutos, com agitação intermitente. A suspensão é então centrifugada por 5 minutos, a 750rpm, até se notar que o sobrenadante fique claro. Abandonar o sobrenadante e reservar o solo para a etapa posterior, remoção de matéria orgânica.

Se o solo contiver muito carbonato, ou se for muito arenoso, deverá ser utilizado um bequer para este tratamento e a centrífuga só na separação final entre o solo e o sobrenadante, pois nesses casos haverá necessidade da adição de maior quantidade de acetato de sódio ou de maior quantidade de TFSA.

Este método serve somente para a eliminação dos carbonatos e não para a sua quantificação.

Soluções

Acetato de sódio (Na.CH₃COO) N pH 5

Pesar 82g de acetato de sódio em um bequer de 400ml, adicionar 27ml de ácido acético glacial (CH₃COOH) e cerca de 150ml de água destilada. Ajustar o pH para 5 com ácido acético ou solução diluída de hidróxido de sódio (NaOH). Levar para um balão de 1.000ml e completar o volume com água destilada.

2.3 - REMOÇÃO DE MATERIAL AMORFO

No solo ocorre, com maior ou menor freqüência, partículas finamente divididas chamadas de amorfos, talvez mais pelo pequeno tamanho que impossibilita sua detecção por métodos convencionais de análises cristalográficas, do que propriamente por serem sem forma. A ferrihidrita pode ilustrar bem este conceito. Até bem pouco tempo não era possível detectar esse mineral pelos métodos conhecidos. No entanto, recentemente, com o uso combinado de análises químicas e difratometria diferencial de raios X (DXRD), já se pode obter difratogramas de ferrihidrita.

Os "amorfos" do solo, são talvez a parte mais ativa sendo responsáveis quando presentes, pela alta ASE conforme observou BOGGAARD(3), e pelas altas sorções de fósforo, BOGGAARD (2).

Na literatura encontra-se uma série de métodos para a extração e determinação de amorfos, sendo que o de ALEXIADES, JACKSON (1), que usa o NaOH N, extrai uma mistura de amorfos e alofanos, além de extrair também montmorilonitas e haloisitas finamente divididas. O método expedito de KITAGAWA (8), baseado na perda de peso entre 100 e 200°C, determina a quantidade de amorfos somada aos alofanos, portanto só deverá ser utilizada na certeza da ausência de alofanos.

ROBERT, TESSIER(16) utilizaram o oxalato de amônio a pH 3,0, método de TAMM (19) modificado por SCHWERTMANN (17), que permite a extração seletiva dos óxidos de ferro sendo o

mesmo efeito obtido por Mc Keague, DAY (12) com o Na_2EDTA . Segundo ainda ROBERT, TESSIER (16) o oxalato de amônio tem ainda a vantagem de extrair os amorfos de alumínio e de silício.

Método (Mc Keague, DAY (12))

Pesar 1g de TFSA e colocar em um tubo de centrifuga de 100ml previamente envolvido em papel laminado (esta reação é fotosensível). Adicionar 20ml de oxalato de amônio 0,2 M pH 3,0 e tampar o tubo com rolha de borracha. Agitar em agitador horizontal por quatro horas. Retirar do agitador, centrifugar por 5 minutos a 750rpm e recolher o sobrenadante. No residuo do tubo de centrifuga, adicionar água destilada e lavar bem uma ou duas vezes. O sobrenadante deverá sofrer o mesmo tratamento que o extrato proveniente da eliminação da matéria orgânica, conforme é mostrado em 2.5.1.

Soluções

Oxalato de amônio [$\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$] 0.2 M pH 3.0

Pesar 56,844g de oxalato de amônio em um bequer de 2.000ml e dissolver com cerca de 700ml de água destilada. Ajustar o pH a 3,0 com solução de ácido oxálico 0,2 M ou hidróxido de amônio diluído. Levar a solução para um balão volumétrico de 2.000ml aferir com água destilada e agitar para homogeneizar.

Ácido oxálico [(COOH)₂ . 2H₂O] 0.2 M

Pesar 25,21g de ácido oxálico em um bequer, dissolver o sal com aproximadamente 500ml de água destilada, levar para um balão de 1.000ml aferir com água destilada e agitar.

2.3.1 - Determinação do ferro amorfo

Pipetar 10ml do extrato previamente tratado, conforme descrito no item 2.5.1 e colocar em balão volumétrico de 50ml. Adicionar 2ml de cloridrato de hidroxilamina a 5%, 15ml de solução tampão pH 3,5 e 5ml de HCl 0,25 N. Agitar bem e após 2 a 3 minutos adicionar 5ml de ortofenantrolina 0,1%. Aferir o balão com água destilada e ler após 10 minutos a %T ou absorvância com o comprimento de onda de 510nm.

Soluções

Cloridrato de hidroxilamina [H₄CINO] 5% (B)

Dissolver 5g de cloridrato de hidroxilamina em 100ml de água destilada. Esta solução deve ser feita todas as vezes que for utilizada.

Solução tampão pH 3,5 (C)

Dissolver 27,2g de acetato de sódio em 500ml de água destilada. Adicionar 123ml de ácido acético glacial, misturar e ajustar o pH a 3,5 com soluções diluídas de ácido acético ou NaOH, levar a solução para um balão volumétrico de 2.000ml e completar o volume com água destilada.

Ácido clorídrico [HCl] 0,25 N (D)

Medir 20ml de HCl concentrado em uma proveta, dentro de uma capela, e colocar em um balão de 1.000ml. Aferir com água destilada.

Ortofenantrolina [C₁₂H₈N₂ . (H₂O)₁₀]0,1% (E).

Pesar 0,5g de ortofenantrolina e colocar em balão volumétrico de 500ml, adicionar 250ml de etanol e dissolver completamente. Completar o volume com água destilada. Esta solução deverá ser guardada em frasco escuro.

Curva de ferro

Solução padrão de 1.000ppm de ferro

Dissolver 1g de ferro puro em fio em 20ml de ácido sulfúrico (1:1) em uma chapa aquecedora. Esfriar e levar para balão volumétrico de 1.000ml aferindo com água destilada.

Solução padrão de 50ppm de ferro (A)

Pipetar 5ml da solução padrão de 1.000ppm de ferro e colocar em balão volumétrico de 100ml. Aferir com água destilada e agitar.

Soluções de trabalho para fazer os pontos da curva

Para se fazer a curva, escolher os pontos desejados (coluna 1 da Tabela 1), e adicionar, em ordem, as soluções A, B, C, D e E conforme demonstrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Demonstrativo da preparação da curva de ferro.

Fe ppm	(A) ml	(B) ml	(C) ml	(D) ml	Agitar e esperar 2 a 3 min.	(E) ml	Aferir para 50ml, agitar e ler após 10 min. em %T
0,0	0,0	2	15	5		5	%T
0,5	0,5	2	15	5		5	
1,0	1,0	2	15	5		5	
1,5	1,5	2	15	5		5	
2,0	2,0	2	15	5		5	
2,5	2,5	2	15	5		5	
3,0	3,0	2	15	5		5	
4,0	4,0	2	15	5		5	
5,0	5,0	2	15	5		5	

Obs: Quando o fotocolorímetro for digital, pode-se ler diretamente a curva e as amostras em absorbância. No entanto, se o aparelho for analógico, é preferível ler na escala de % tramitância que é decimal transformando depois em absorbância pela fórmula:

$$\text{Abs.} = 2 - \log \%T$$

Como exemplo do cálculo do fator da curva, faz-se um quadro, como a tabela 2, onde são encontrados os parâmetros necessários as equações da reta.

Tabela 2 - Parâmetros necessários as equações da reta.

N	Y(leitura)	X(concentração)	XY	X ²
1	0,02	1	0,02	01
2	0,04	2	0,08	04
3	0,06	3	0,18	09
4	0,08	4	0,32	16
5	0,10	5	0,50	25
N=5	EY=0,30	EX=15	EXY=1,10	EX ² =55

$$EY = N a + b EX$$

$$\text{Substituindo: } 0,30 = 5a + b15$$

$$EXY = EX a + b EX^2$$

$$1,10 = 15a + b55$$

Para igualar as duas equações, multiplica-se a primeira por 3 e, para anular a variável a, subtrai-se a primeira da segunda.

$$\text{Logo: } -0,90 = -15a - b45$$

$$+1,10 = +15a + b55$$

$$0,20 = \quad b10$$

Donde $b = 0,02$

Substituindo-se o valor de b na 1ª equação vem que:

$$0,30 = 5a + (0,02 \times 15)$$

$$a = 0$$

Pela equação da reta, a é igual a interseção da reta no eixo dos X e b é a inclinação da reta. Assim, $Y = a + bX$

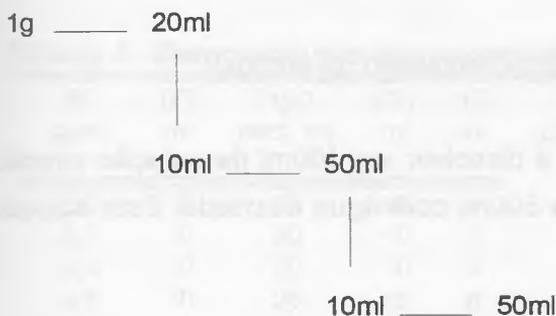
donde vem que: $Y = bX$ porque $a = 0$

Logo $X = Y/b$ ou $X = Y (1/b)$

O fator da curva portanto é: $1/0,02 = 50$

Logo Y, que é a leitura, multiplicado por 50 dará a concentração de ferro em ppm.

Fator de diluição da amostra



$$f \text{ diluição} = 20/1 \times 50/10 \times 50/10 = 500$$

$$\text{ppm Fe}_O \text{ na amostra} = \text{Leitura} \times f \text{ diluição} \times f \text{ curva}$$

2.3.2 - Determinação do alumínio amorfo

Em balão de 50ml, adicionar 10ml de solução tamponada pH 4,2, 20ml de água destilada, 10ml de solução de aluminon e agitar. Adicionar 5ml da solução que contém alumínio (extrato tratado da eliminação de amorfos), aferir o balão e agitar. Ler após 25 minutos em %T ou absorvância com comprimento de onda de 520nm.

Soluções

Solução tampão pH 4,2 (F)

Tomar 60ml de ácido acético glacial (CH_3COOH), colocar em um bequer de 1.000ml e diluir a aproximadamente 800ml com água destilada. Adicionar 100ml de NaOH 10% (100g de NaOH para

1.000ml de água destilada) e ajustar o pH com NaOH 10% ou solução de ácido acético.

Solução de aluminon aurintricarboxilato de amônio

[(NH₄)₃C₂₂H₁₁O₉] (G)

Pesar 0,2g de aluminon e dissolver em 100ml de solução tampão 4,2. Levar o volume para 500ml com água destilada. Esta solução é estável por 6 meses.

Ácido clorídrico (HCl)6 N

Medir, com auxílio de proveta, 480ml de HCl concentrado e colocar em balão volumétrico de 1000ml. Aferir com água destilada e agitar.

Curva de alumínio

Solução padrão de 500ppm de alumínio

Dissolver 0,500g de uma folha de alumínio metálico preparado eletroliticamente com 15ml de HCl 6 N e completar o volume para 1.000ml com água destilada.

Solução padrão de 5ppm de alumínio (H)

Pipetar exatamente 1ml da solução padrão de 500ppm de alumínio, colocar em balão de 100ml, aferir e agitar.

Soluções de trabalho para fazer os pontos da curva

Para se fazer a curva, escolher os pontos desejados (coluna 1 da Tabela 3) e adicionar as soluções F, G e H conforme demonstrado

na Tabela 3. Observe que neste método a solução que contém alumínio é sempre adicionada após todos os reagentes.

Tabela 3 - Demonstrativo da preparação da curva de alumínio.

Al ppm	(F) ml	H ₂ O dest. ml	(G) ml	(H) ml	Aferir para 50 ml e agitar	Ler após 25 minutos
0,0	10	20	10	0		%T
0,2	10	20	10	2		
0,4	10	20	10	4		
0,6	10	20	10	6		
0,8	10	20	10	8		
1,0	10	20	10	10		

O fator da curva deve ser calculado da mesma maneira que o exemplo citado na curva do ferro amorfo.

Fator de diluição da amostra

$$f \text{ diluição} = 20/1 \times 50/10 \times 50/5 = 1.000$$

1g _____ 20ml



10ml _____ 50ml



5ml _____ 50ml

$$\text{ppm Al}_2\text{O}_3 \text{ na amostra} = \text{Leitura} \times f \text{ diluição} \times f \text{ curva}$$

2.3.3 - Determinação de silício amorfo

Colocar 2ml do extrato oxalato tratado (1,3), em frasco plástico adicionar 10ml de ácido sulfúrico 1N e 10ml de molibdato de amônio pH 7,0. Após 2 minutos, adicionar 5ml de ácido tartárico 20% e 1ml de redutor. Ler as amostras após 30 minutos no fotolorímetro com comprimento de onda de 820nm.

Soluções

Ácido sulfúrico (H₂SO₄) 1 N (J)

Medir, em uma proveta, 28ml de ácido sulfúrico concentrado e levar para um balão volumétrico de 1.000ml que já contenha cerca de 500ml de água destilada. Deixar esfriar e completar o volume com água destilada.

Molibdato de amônio pH 7,0 [(NH₄)₂ . MoO₄] (L)

Dissolver 54g de molibdato de amônio em 800ml de água destilada. Ajustar o pH a 7,0 com hidróxido de sódio 5 N (200g de NaOH dissolvidas em 1.000ml de água destilada). Levar para um balão volumétrico de 1.000ml e completar o volume com água destilada.

Ácido tartárico 20% [C₄H₄O₆] (M)

Dissolver 100g de ácido tartárico em 500ml de água destilada.

Redutor (N)

Solução A: pesar 50g de sulfato ácido de sódio (NaHSO_4) e adicionar 200ml de água destilada.

Solução B: pesar 4g de sulfito de sódio (Na_2SO_3), adicionar 0,8g de ácido amino naftol sulfônico ($\text{HO}_3\text{SC}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) dissolvido em 25ml de água destilada.

Estas duas soluções, A e B, devem ser combinadas e diluídas para 500ml. Guardar a solução em refrigerador.

Curva de silício

Solução padrão de 50ppm de silício (I)

Digerir 0,5 g de quartzo com ácido clorídrico concentrado por 1 ou 2 horas. Lavar bem o quartzo com água destilada, secar e então moer finamente em graal de ágata até obter um fino pó. Transferir o pó para um cadinho de níquel e aquecer ao rubro por um breve período. Deixar esfriar, pesar 0,1070g do pó de quartzo transferindo-o para outro cadinho de níquel e adicionar 2 a 3 lentilhas de hidróxido de sódio fundindo o material. Dissolver o material fundido com 50ml de água destilada e levar para um balão volumétrico ao qual foi adicionado previamente 400ml de água destilada e 200ml de ácido clorídrico 6 N. Completar o volume para 1.000ml com água destilada. Esta solução deve ser guardada em frasco plástico.

Soluções de trabalho para fazer os pontos da curva

Para se fazer a curva escolher os pontos desejados (coluna 1 da Tabela 4) e adicionar as soluções I, J, L, M e N conforme demonstrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Demonstrativo da preparação da curva de silício

Si ppm	(I) ml	Aferir para 50ml e agitar	Pipetar para frasco plástico	(J) ml	(L) ml	Após 2 minutos (M) ml	(N) ml	Ler após 30 min.
0,0	0,0		2ml	10	10	5	1	%T
0,1	0,1		2ml	10	10	5	1	
0,2	0,2		2ml	10	10	5	1	
0,3	0,3		2ml	10	10	5	1	
0,4	0,4		2ml	10	10	5	1	
0,5	0,5		2ml	10	10	5	1	

O fator da curva deve ser calculado da mesma maneira que o exemplo citado na curva do ferro amorfo.

Fator de diluição da amostra

1g _____ 20ml

10ml _____ 50ml

$$f \text{ diluição} = 20/1 \times 50/10 = 100$$

$$\text{ppm Si}_O \text{ na amostra} = \text{leitura} \times f \text{ diluição} \times f \text{ curva}$$

2.4 - REMOÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO CRISTALINOS

Os óxidos e oxi-hidróxidos de ferro, principalmente as goethitas e hematitas, ocorrem nos solos como partículas isoladas ou como material cimentante e agregante que quando não são o objeto do estudo mineralógico, pode ser retirado sobretudo para limpar as areias (se esta for objeto de observações posteriores em lupa ou microscópio de luz polarizada) e em alguns casos, ajuda na dispersão. A solubilização dos óxidos de ferro também pode ser útil para quantificar o teor de ferro da mistura de óxidos, quando só este dado de ferro for necessário.

A presença dos óxidos de ferro também provoca um incremento indesejável na linha de base dos difratogramas de raios X, no caso de se utilizar radiações Cu-K α o que impedirá a detecção das difrações menos intensas de outros minerais. Este efeito pode ser eliminado pelo uso de radiações Co-K α . Um outro problema muito comum de ocorrer em amostras de argilas com óxidos de ferro, é a "depilação" das lâminas orientadas obtidas por sedimentação natural. Este problema pode ser facilmente contornado pelo uso de lâminas orientadas pelo método do esfregaço.

As interpretações de diversas técnicas de estudo dos argilo-minerais, como a microscopia eletrônica, análise térmica diferencial e a termo-gravimetria, podem ser bastante simplificadas quando as amostras estão isentas de óxidos de ferro.

Usualmente a mistura de três reagentes a quente ($\pm 75^{\circ}\text{C}$) é utilizada para a remoção de óxidos de ferro cristalinos; o citrato de sódio que é um complexante do ferro e também ajuda no

tamponamento da solução, o bicarbonato de sódio utilizado como tampão, e o ditionito de sódio que é o redutor do ferro.

Este método desenvolvido por MEHRA, JACKSON (13), pode provocar a quelação do alumínio interlaminar dos filossilicatos cloritizados aumentando sua capacidade de troca de cátions e fixação do potássio. Este método também não é eficiente na redução do ferro de goethitas com alta substituição isomórfica de alumínio, MÖLLER (14) por isso é comum em alguns solos tropicais que, após sucessivas extrações ainda subsista uma ligeira coloração amarela nas amostras, mas a quantidade deste tipo de mineral parece ser pequena, o que não acarretará grandes erros nas determinações.

Dos óxidos de ferro do solo, as magnetitas (Fe_3O_4) e ilmenitas (FeTiO_3) não são solubilizadas pelo método CDB.

Método CDB (MEHRA, JACKSON (13))

Pesar 4g de TFSA e levar para tubos de centrífuga de polietileno com capacidade de 100ml. Adicionar 40ml da solução de citrato-bicarbonato de sódio, colocando um bastão de vidro no interior do tubo e levar ao banho-maria. Em outro tubo que não contenha amostra, adicionar 40ml da solução de citrato-bicarbonato de sódio e colocar um termômetro em vez do bastão de vidro. O termômetro servirá como referência para controlar a temperatura do interior do tubo que contém a amostra. Além disso, este tubo que não contém amostra, deverá sofrer todas as adições de reagentes daquele que contém amostra, pois sua solução servirá de branco na determinação do ferro.

Quando a temperatura do termômetro atingir $\pm 75^{\circ}\text{C}$, adicionar por meio de uma espátula calibrada, 0,5g de ditionito de sódio e mexer vigorosamente por um minuto e, posteriormente, intermitentemente por mais dez minutos. Repetir a adição de ditionito de sódio por mais duas vezes.

Retirar os tubos do banho-maria, adicionar 10ml de solução saturada de cloreto de sódio, retirar o bastão de vidro do interior do tubo lavando-o com piceta de água destilada, e centrifugar por 10 minutos a $\pm 2.000\text{rpm}$.

Recolher o sobrenadante em um balão volumétrico de 250ml. Caso a amostra ainda contenha ferro, observado pela coloração amarelada ou avermelhada da mesma, repetir as adições de citrato-bicarbonato e ditionito conforme foi descrito anteriormente, sempre tendo o cuidado de lavar o bastão de vidro com água destilada dentro do tubo de centrífuga, para evitar perdas. Os sobrenadantes devem ser todos recolhidos no mesmo balão volumétrico de 250ml.

Quando a amostra não mais contiver óxidos de ferro cristalinos, parar a operação e lavar o solo duas vezes com água destilada da seguinte maneira: adicionar 25ml de água destilada e mexer bem com o bastão de vidro. Lavar o bastão com água destilada no interior do tubo, adicionar 5ml de solução saturada de cloreto de sódio e centrifugar a amostra por 15 minutos a 2.000rpm. Os sobrenadantes provenientes das lavagens da amostra também devem ser juntados aos demais sobrenadantes, no balão de 250ml.

Normalmente duas lavagens são suficientes, no entanto, caso o analista note que o sobrenadante das lavagens

ainda esteja amarelado ou avermelhado, é conveniente continuar lavando, utilizando em vez de água destilada, sucessivamente uma mistura de 1:1 de álcool etílico e água destilada, e álcool etílico absoluto. Nestas lavagens normalmente não é preciso adicionar solução saturada de cloreto de sódio pois, o álcool etílico absoluto tem uma constante dielétrica menor que a água impedindo assim a dispersão da amostra.

A amostra isenta de óxidos de ferro será utilizada posteriormente para outros pré-tratamentos ou dispersão. Nos sobrenadantes todos adicionados ao balão de 250ml, aferido com água destilada, será determinado o ferro reduzido pelo ditonito. O balão, ao qual foram adicionados o branco com todos os reagentes também usados na amostra, deverá ser aferido e usado como controle de possíveis contaminações de ferro nos reagentes.

Obs.: Neste método deve haver extremo cuidado para que a temperatura do interior do tubo de centrífuga não ultrapasse 80°C, evitando a precipitação de sulfetos que tem cor preta e cheiro característico. O cuidado em lavar muito bem o bastão de vidro no interior do tubo de centrífuga é recomendado para evitar perda de gotas do sobrenadante acarretando erros muito grandes na quantificação do ferro.

2.4.1 - Determinação do ferro CDB

O ferro extraído pelo citrato-ditonito-bicarbonato de sódio, pode ser determinado diretamente no extrato recolhido no balão de 250ml, conforme foi descrito na determinação de ferro

extraído pelo oxalato de amônio pH3,0. Deve ser levado em consideração, no entanto, o fator de diluição a ser utilizado pois, a curva de determinação de ferro por ortofenantrolina alcança somente o valor de 5ppm.

Se o analista observar que a amostra contém quantidades muito pequenas de ferro, a determinação pode ser feita sem nenhuma diluição complementar. Então o fator de diluição da amostra será:

$$\begin{array}{r} 4g \quad \text{---} \quad 250ml \\ | \\ 10ml \quad \text{---} \quad 50ml \end{array}$$

$$f \text{ diluição} = 250/4 \times 50/10 = 312,5$$

Nesta diluição a faixa boa de leitura será de 0,02 a 0,20% de Fe_2O_3 .

Do valor de ferro da amostra, obtido na determinação colorimétrica, deverá ser subtraído o valor obtido no branco para então ser multiplicado por 312,5.

Algumas sugestões de diluição para amostras que contenham maior quantidade de ferro são apresentadas em seguida.

4g _____ 250ml

25ml _____ 250ml

10ml _____ 50ml

$$f \text{ diluição} = 250/4 \times 250/25 \times 50/10 = 3.125$$

Nesta diluição a faixa boa de leitura será de 0,2 a 1,8% de Fe_2O_3 .

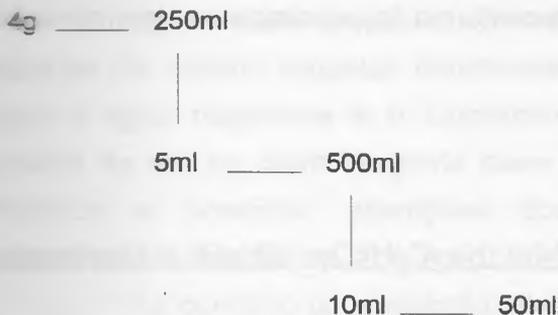
4g _____ 250ml

5ml _____ 250ml

10ml _____ 50ml

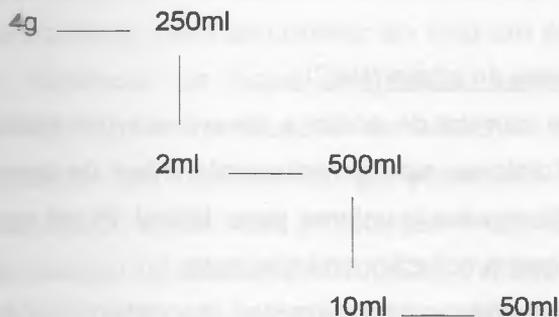
$$f \text{ diluição} = 250/4 \times 250/5 \times 50/10 = 15.625$$

Nesta diluição a faixa boa de leitura será de 1,1 a 9,0% de Fe_2O_3 .



f diluição = $250/4 \times 500/5 \times 50/10 = 31.250$

Nesta diluição a faixa boa de leitura será de 4,3 a 17,8% de Fe_2O_3 .



f diluição = $250/4 \times 500/2 \times 50/10 = 78.125$

Nesta diluição a faixa boa de leitura será de 5,5 a 44% de Fe_2O_3 .

Na demonstração da diluição, o que está em *itálico* é a diluição que deve ser feita antes da determinação. Assim, no primeiro caso, do extrato recolhido no balão de 250ml, deve ser retirada uma alíquota de 25ml por meio de uma pipeta e levada a outro balão de 250ml que será aferido com água destilada. Deste novo balão, deve ser retirada outra alíquota de 10ml para se

proceder a determinação conforme foi mostrado na determinação de ferro amorfo.

Soluções

Solução de citrato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e bicarbonato de sódio (NaHCO_3)

Pesar 78,22g de citrato de sódio e levar para um balão de 1.000ml. Ao mesmo balão, adicionar 9,33g de bicarbonato de sódio e aproximadamente 500ml de água destilada. Dissolver os sais e aferir o balão com água destilada.

Solução saturada de cloreto de sódio (NaCl)

Pesar 50g de cloreto de sódio e levar para um balão volumétrico de 100ml. Adicionar aproximadamente 80ml de água destilada e agitar bem. Completar o volume para 100ml. O sal que não foi dissolvido indica que a solução está saturada.

As demais soluções estão descritas na determinação do ferro amorfo.

2.5 - REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA

A matéria orgânica do solo tem efeito agregante, o que dificulta a dispersão do solo tão necessária para o fracionamento. Ela também acarreta diluições importantes nas análises de difratometria de raios X da fração coloidal onde ela se encontra concentrada, além de mascarar as reações exotérmicas e endotérmicas nas análises termodiferenciais e termogravimétricas.

Os métodos propostos normalmente se baseiam na oxidação da matéria orgânica humificada com oxidantes fortes, como a água oxigenada e o hipoclorito de sódio (NaClO). A escolha de um ou outro reagente deve ser feita com vistas a eficiência e possíveis alterações dos minerais a serem posteriormente analisados.

Ao contrário do hipoclorito, para que a água oxigenada tenha eficiência na oxidação da matéria orgânica, o meio deve estar acidificado, portanto é imprescindível a remoção de carbonatos se em grandes quantidades, KUNZE (9), como por exemplo nas rendzinas e horizontes Cca. A presença de carbonatos, além de conferir ao solo um pH alto incompatível com a eficiência da água oxigenada sobre a matéria orgânica, condiciona a um excesso de cálcio no complexo de troca dos coloides que formará um gel resistente com o humus do solo, retardando ainda mais a oxidação. Pode ainda ocorrer a formação de oxalato de cálcio LAVKULICH, WIENS (11) em concentrações de 0,01 a 0,23M, HARADA, KUOKO (6) a partir do humus. O oxalato de cálcio apresentará duas difrações de raios X bastante intensas a 5,98A e 3,66A que poderão atrapalhar a interpretação dos difratogramas.

A água oxigenada promove a reação de oxi-redução com o Mn^{+4} que é levado a forma de Mn^{+2} solúvel. A pirolusita (MnO_2) é especialmente atacada pela água oxigenada. Já o hipoclorito de sódio permite a oxidação da matéria orgânica e a posterior dispersão do solo sem a dissolução prévia dos carbonatos e da pirolusita, por isso é vantajoso o seu uso quando estes minerais precisarem ser analisados posteriormente.

O uso da água oxigenada traz ainda, como inconveniente, a esfoliação da mica, alteração de materiais amorfos o que também pode ocorrer com o hipoclorito em relação aos minerais 2:1, POMBO (15).

A eliminação da matéria orgânica deve ser feita sempre em todos os horizontes dos perfis analisados, mesmo quando ela está presente em pequena quantidade, para que as alterações sofridas pelos minerais argilosos sejam equivalentes, permitindo posteriormente a comparação dos resultados mineralógicos. Os outros pré-tratamentos seguem o mesmo princípio de uniformidade.

Método (JACKSON (7) MODIFICADO)

Transferir a amostra proveniente dos pré-tratamentos anteriores para um bequer de 1.000ml com o mínimo de água possível. No caso do solo não ter sofrido nenhum tratamento anterior, pesar 20g de TFSA e levar a um bequer de 1.000ml, umedecendo o solo de forma a ficar um tênue espelho de água na superfície. Adicionar, com auxílio de uma proveta, 50ml de água oxigenada 10%. Se aparecer nesse momento abundante espuma, resultante das reações de oxi-redução, havendo risco de perda de amostra, gotear 1 ou 2 gotas de álcool isopropílico por meio de frasco conta-gotas (cuidado, o álcool isopropílico não deve ser pipetado). Quando a reação estiver mais branda, o que pode ser observado pela ausência de espuma, levar a amostra ao banho-maria ou a uma chapa aquecedora à temperatura de 60°C aproximadamente, tendo o cuidado de não deixar secar. Para isso

são recomendadas adições de água destilada tantas vezes quantas forem necessárias. Enquanto a amostra estiver na fase de aquecimento, ocorre algumas vezes um novo aparecimento de abundante espuma. Neste caso, recorrer novamente as gotas de álcool isopropílico. Este tratamento continua até que a coloração do solo mostre ausência de matéria orgânica. Não ocorrendo a remoção completa da matéria orgânica, repetir a adição da água oxigenada.

Após a eliminação da matéria orgânica, esfriar a amostra e centrifugar por aproximadamente 10 minutos a 1.000rpm e descartar o sobrenadante. Lavar uma ou duas vezes a amostra nos próprios tubos de centrífuga, primeiro com água destilada e depois com álcool etílico 1:1 (volume:volume). Durante as lavagens, se a argila do solo começar a dispersar, juntar à amostra cerca de 0,5ml de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ N e continuar lavando.

Algumas vezes o pesquisador necessita da determinação de alguns cátions no extrato da matéria orgânica. Nesse caso, os sobrenadantes provenientes dos tubos de centrífuga devem ser recolhidos quantitativamente em um balão volumétrico que será aferido depois com água destilada.

Soluções

Água oxigenada (H_2O_2) 10%

Medir com auxílio de uma proveta, 50ml de água oxigenada 30% (peridrol) e colocar em um bequer, ao qual será adicionada 100ml de água destilada.

Cloreto de magnésio ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) N

Pesar 101,65g do sal puro e transferir para um balão volumétrico de 1.000ml. Dissolver e completar o volume.

2.5.1 - Tratamento do extrato da eliminação da matéria orgânica para a determinação de cátions

Pipetar para um bequer de 100ml, 50ml do extrato proveniente da eliminação da matéria orgânica ou 10ml do extrato proveniente da eliminação de amorfos e levar a uma chapa aquecedora (cuidado para não haver perdas de amostras). Esfriar o bequer e adicionar 5ml de ácido nítrico concentrado (HNO_3) e 2ml de água oxigenada 30% com provetas. Cobrir o bequer com vidro de relógio e digerir o conteúdo do mesmo por 30 minutos em uma chapa quente, para destruir a matéria orgânica. Remover o vidro de relógio e evaporar até a secura. Deixar esfriar e dissolver o material com 2,5ml de HCl 0,25 N, e transferir o líquido para um balão de 50ml. Aferir o balão com água destilada. É conveniente fazer um branco em um bequer a parte utilizando todos os reagentes menos a amostra. Proceder as determinações dos elementos desejados conforme foi descrito anteriormente.

Soluções

Ácido clorídrico (HCl) 0,25 N

Medir 20ml de HCl concentrado em uma proveta, dentro de uma capela, e colocar em um balão de 1.000ml. Aferir com água destilada.

(Aprovado para publicação em 09.06.94)

3 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - ALEXIADES, C. A., JACKSON, M. L. Quantitative clay mineralogical analysis of soils and sediments. In: CLAY AND CLAYS MINERALS CONFERENCE, 14., 1966. Proceedings. New York, 1966. p. 35-52.
- 2 - BOGGAARD, O. K. The influence of iron oxides on Phosphate adsorption by soils. Journal of Soil Science, v.34, p.333-341, 1983.
- 3 - _____ . The influence of iron oxides on the surface area of soils. Journal of Soil Science, v.33, p.443-449, 1982.
- 4 - ESTADOS UNIDOS. Department of Agriculture. Diagnosis and improvement of saline and alcali soils. Washington, D. C., 1954. (Handbook, 60)
- 5 - GROSSMAN, R. B., MILLET, J. C. Carbonate removal from soils by a modification of the acetate buffer method. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., v.25, p.325-326, 1961.
- 6 - HARADA, Y., KUOKO, A. The oxidations products formed from soil organic matter by hydrogen peroxide treatment. Soil Sci. Plant Nutr., v.23, n.4, p.513-521, 1977.

- 7 - JACKSON, M. L. Soil chemical analysis - advanced course.
Madison: University of Wisconsin. Department of Soils,
1956. 849p.
- 8 - KITAGAWA, Y. Determination of allofane and amorfous
inorganic matter in soils. Bulletin of National Institute of
Agriculture Sciences, v.29, p.1-48, 1977
- 9 - KUNZE G. W. Pretreatment for mineralogical analysis. In:
BLACK C. A. (Ed.). Methods of soil analysis. Madison:
Amer. Soc. Agron., 1965. p.568-574.
- 10- _____, RICH, C. I. Mineralogical methods. In: RICK, C. I.
(Ed.), SEATZ, L.F. (Ed.), KUNZE, G.W. (Ed.). Certain
properties of selected southeastern United States soils
mineralogical procedures for their study. Southern Coop.,
1959. p.135-146 (Series Bul., v.61)
- 11- LAVKULICH, L. M., WIENS, J. H. Comparison of organic matter
destruction by hidrogen peroxide and sodium hypochlorite
and its effects on selected minerals constituent. Soil Sci.
Soc. Amer. Proc., v.34, p.755-758, 1970.
- 12- McKEAGUE, J. A., Day, J. H. Dithionite and oxalate extractable
Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils.
Can. J. Soil Sci., v.46, p.13-22, 1966.

- 13- MEHRA, O. P., JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: CLAY AND CLAYS MINERALS CONFERENCE, 7., 1959. Proceedings. p.317-327
- 14- MÖLLER, M. R. F. Substituição isomórfica de ferro de latossolos da Amazônia e suas implicações na sorção de fósforo. Piracicaba: USP. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 1991. 70p. (Tese (Doutorado) - ESALQ, 1991)
- 15- POMBO, L. C. A., KLAMT, E. Efeitos do NaClO e H₂O₂ sobre a extração da matéria orgânica e os constituintes minerais do solo. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA. Anais. v.29, p.65-72, 1978.
- 16- ROBERT, M., TESSIER, D. Méthode de preparation des argiles des sols pour des étude minéralogiques. Ann. Agron., v.25, n.6, p. 859-882, 1974.
- 17- SCHWERTMANN, U. Use of oxalate for the extraction from soils. Can. J. Soil Sci., v.53, p. 244-6, 1973.
- 18- SIEFFERMAN, G. Mineralogia das argilas e alterações geoquímicas. [s.l.: s.n.] 1974.
- 19- TAMM, O. Eine Methode zur Bestimmung der anorganischen Komponenten des Gelkomplexes in Boden. Meddel. Statens Skogsförsöksanst., v.29, p. 385-404, 1922.

MÖLLER, Maria Regina Freire, LOUREIRO, Maria Regina Couto. Manual de métodos de laboratório para determinações mineralógicas da fração argila dos solos. I -Pré-tratamentos. Belém: FCAP. Serviço de Documentação e Informação, 1994. 40p. (FCAP. Informe Didático, 12)

Abstract: The more important step in a mineralogical analysis of inorganic colloids of soils is the selection of chemical treatments to be previously utilized. The evaluation of opportunity and methodology to be used is essential to the success to be achieved. In this paper, it will be presented some comments on the methods and the detailed description of the usual methodology for tropical soils, including since the elimination of soluble salts to more drastic chemical treatments as a dissolution of iron oxides.