

## DETERMINAÇÃO COLORIMÉTRICA DO SILÍCIO EM SOLO \*

### II — APLICAÇÃO DO MÉTODO DO SÍLICO-MOLIBDATO AMARELO E DO AZUL DE MOLIBDÊNIO NA DETERMINAÇÃO DA SÍLICA TOTAL E SOLÚVEL EM SOLOS.

L. C. FREITAS \*\*  
N. A. DA GLORIA \*\*

#### RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo a aplicação do método colorimétrico de determinação do silício na análise da sílica total e solúvel em solos. Para a realização de tais objetivos foram focalizados, entre outros, dois aspectos principais: o estudo sobre os interferentes e a solubilização da sílica, mediante ataque de amostra, a quente, com um ácido mineral e ácido fluorídrico, seguido da adição de ácido bórico. Uma vez estabelecidas as condições adequadas à solubilização, os procedimentos estudados tiveram sua precisão e exatidão avaliadas através de sua aplicação em amostras de areia cuidadosamente lavada. À seguir, procedeu-se à aplicação das técnicas preconizadas na análise de solos, associando-se ao método colorimétrico de determinação do silício, e, com a finalidade de comparação, as amostras foram analisadas também pelo método gravimétrico. Os dados obtidos permitem considerar as técnicas colorimétricas, bem como aquelas de solubilização da sílica, satisfatoriamente exatas.

Os teores de sílica solúvel foram determinados a partir de extração por soluções aquosas de  $\text{CaCl}_2$  0,0025M,  $\text{H}_2\text{C-COONa}$  0,01M,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,025M, e por água destilada, com o emprego do método do azul de molibdênio.

#### INTRODUÇÃO

O silício é o segundo elemento mais abundante em peso na crosta terrestre, ocorrendo em altos teores em solos, principalmente na forma de silicatos.

\* Este trabalho é parte da tese de doutoramento do primeiro autor. Entregue para publicação em 26-1-1976.

\*\* Departamento de Tecnologia da Faculdade de Medicina Veterinária e Agronomia de Jaboticabal.

\*\*\* Departamento de Química da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" de Piracicaba.

A dessilicatização, isto é, a remoção do silício durante a meteorização das rochas, constitui-se no principal processo de decomposição de rochas e solos. Tal remoção é comumente tomada como referência no estudo de qualquer estágio da meteorização. Esse elemento é utilizado, juntamente com o alumínio, ambos sob a forma de óxidos, para avaliar o grau de meteorização ou de evolução de materiais em decomposição, através da relação molecular  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , cujo símbolo é Ki. Sendo conhecida a razão molecular dos argilo-minerais, pode-se a partir do Ki de um solo, estimar quais são os seus principais constituintes mineralógicos. Frequentemente, o Ki tem também sido utilizado como um dos critérios para diferenciação de classes taxonômicas (MONIZ, 1972).

Tem interesse a determinação da sílica solúvel em solos, considerando-se que um dos principais aspectos do intemperismo químico nos trópicos úmidos é a remoção de sílica do perfil do solo (VAN RAIJ & CAMARGO, 1973).

Além dos aspectos relativos a solos, tem sido demonstrado que, pelo menos para algumas plantas estudadas, a absorção de sílica é proporcional à concentração de sílica solúvel no solo (JONES & HANDRECK, 1965; FOX et alii, 1967), e que aplicação de sílica em solos acarretam um aumento da produtividade de diversas culturas. Assim, AYRES (1966), trabalhando com cana-de-açúcar, concluiu que parece haver um teor de silício disponível no solo abaixo do qual não é atingido um crescimento satisfatório da planta, embora haja um suprimento de macro e micronutrientes em disponibilidade. Continuando, o autor salienta que, quando é feita a compensação para essa deficiência de silício através da adição de silicatos reativos ao solo, ótimas produções podem ser conseguidas. Suehisa et alii (1963), e Monteith & Sherman (1963), conforme citação de FOX et alii (1967), trabalhando com *Sorghum sudanensis*, relacionaram os aumentos na produção da gramínea e na absorção de fósforo às aplicações de silicato.

Contudo, um dos métodos mais utilizados na determinação do silício ainda é o gravimétrico (JACKSON, 1958; SHELL, 1962; WELCHER, 1963). Tal método, ainda que exato, é moroso, e exige material de platina para fusão alcalina da amostra, a qual deve apresentar um teor relativamente elevado de silício, que permita uma diferença de massa adequada à medida gravimétrica.

Por outro lado, os métodos colorimétricos, além de permitirem a determinação de pequenas (através do método do azul de molibdênio) ou grandes (através do método do sílico-molibdato amarelo) quantidades de silício, são métodos rápidos e que, se adotados com a técnica de fluorização desenvolvida por alguns autores (CASE, 1944; CARLSON & BANKS, 1952), independem do uso de material de platina.

Tais métodos tem sido estudados por diversos autores, conforme comentado por BOLTZ (1958) e SHELL (1962), e mais recentemente por outros autores (PAKALNS & FLYN, 1967; HARGIS, 1970; JANKOWIAK & LEVIER, 1971; GLORIA & RODELLA, 1971; FREITAS et alii, 1975). Entretanto, quando se trata da aplicação desses métodos a solos, pelo menos dois aspectos estão a merecer maiores estudos, quais sejam, a solubilização da sílica (para determinação da sílica total) e os prováveis interferentes. FREITAS (1974) apresentou uma revisão sobre as possibilidades dos diversos interferentes, concluindo que apenas fósforo, ferro e titânio poderiam causar interferência aos métodos colorimétricos. FREITAS et alii (1975) mostraram que a interferência do anion é bastante acentuada, havendo necessidade da presença de ácido para eliminar seus efeitos. Os mesmos autores verificaram que a presença de ácido fluorídrico livre impede a formação do sílico-molibdato, tal como salientado por CASE (1944) mas que a presença de uma solução saturada de ácido bórico, na proporção de 40,0 ml para 4,0 ml de HF (48% p/p) impede as reações características do ácido fluorídrico em tal sentido. Quanto à solubilização da amostra, CASE (1944) preconizou uma técnica baseada na adição de pequenas quantidades de ácido fluorídrico ao ácido comumente empregado para dissolvê-las, objetivando a solubilização também da sílica presente. Com o intuito de obter maiores esclarecimentos sobre tais aspectos foi realizado o presente trabalho, tendo por base o método colorimétrico tal como descrito por FREITAS et alii (1975).

## PARTE EXPERIMENTAL

### *Reagentes*

Dentre os reagentes empregados merecem menção especial os seguintes:

*Solução padrão "estoque" de Si (IV):* foram pesadas 5.0 g de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , dissolvidos em água destilada, e a solução assim obtida foi transferida para balão volumétrico de 100ml, completando-se o volume e homogeneizando-se. A solução assim preparada foi armazenada em frasco plástico, e a seguir foi determinado, gravimetricamente, o teor de silício na citada solução, segundo técnicas preconizadas por BOLTZ (1958), tendo sido encontrado o valor de 0,53g/50,0ml.

*Solução padrão "de uso" de Si (IV):* utilizando-se a solução padrão "estoque" acima referida foram preparadas, através de conveniente diluição, duas soluções: uma contendo 100 ppm de Si (IV), que será chamada solução P-100, e outra contendo 10 ppm de Si (IV), que será chamada solução P-10.

*Solução B* : em corpo plástico contendo 15,0 ml de solução de  $H_2SO_4$  (1+9) foram colocados, através de uma pipeta plástica, 4,0 ml de HF (48% p/p). Em seguida o material foi transferido para balão volumétrico de plástico de 250,0 ml, ao qual foram transferidos, a seguir, 40,0ml de solução saturada de ácido bórico (7,0g de  $H_3BO_3$  em suspensão em 100,0ml de água destilada). O volume foi completado com água destilada e o armazenamento feito em frasco plástico.

*Solução redutora*: foram pesados e dissolvidos em 20ml de água destilada 0,16g de ácido 1-amino 2-naftol 4-sulfônico e 0,8g de  $Na_2SO_3$  anidro. A esta solução foram adicionados 10,0g de  $NaHSO_3$  dissolvidos em 70,0ml de água destilada. A solução assim preparada foi transferida para balão volumétrico de 100,0ml, sendo o volume completado com água destilada.

#### *Soluções padrões*

Fósforo, a partir de  $KH_2PO_4$

Ferro, na forma de Fe (II) a partir de  $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2 \cdot 6H_2O$

Ferro, na forma de Fe (III), a partir de  $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

Titânio, a partir de oxalato de titânio e potássio, dissolvido em ácido sulfúrico.

#### *Areia*

Areia lavada durante 24 horas em água corrente foi tratada por imersão com a solução de HCl (1+1) até tornar-se bastante clara. A seguir, foi novamente lavada com água corrente e água destilada, até ausência de cloreto, procedendo-se à queima em mufla a 700°C durante 2 horas.

A areia assim tratada foi triturada em almofariz, obtendo-se três graus de finura de peneiras de 0,149mm, 0,105mm e 0,074mm de malha.

### 1. Identificação dos Interferentes

#### 1.1 — Para o método do sílico-molibdato amarelo

Para várias séries de copos plásticos de 100 ml foram transferidos 10,0 ml da solução P-100, as quantidades das soluções dos possíveis interferentes que permitissem a obtenção das quantidades de tais substâncias que constam da Tabela 1 (o volume foi igualado através da adição de água destilada), 5,0 ml da solução B<sub>1</sub>, 1,0 ml da solução de  $H_2SO_4$  4M, 15,0 ml da solução de molibdato de amônio (0,12 g/mg), e, após 2 minutos 1,0, 3,0 ou 5,0 ml da solução de ácido cítrico 0,8M. Também foram usadas as mesmas quantidades das soluções de ácido oxálico 0,8M e ácido tartárico 0,8M em substituição ao ácido cítrico, obtendo-se sempre idênticos resultados. Em seguida, o conteúdo dos

copos foi transferido para balões volumétricos de 100,0 ml, e o volume foi completado com água destilada. A seguir, as soluções foram para frascos plásticos, procedendo-se às leituras, cujos resultados encontram-se na Tabela 1. Os 100% de transmitância foram obtidos contra uma prova em branco. Foi utilizado um espectrofotômetro Beckman modelo DB-G com lâmpada de filamento de tungstênio, a 420 nm.

## 1.2 — Para o método do azul de molibdênio.

### 1.2.1 — Ação do fósforo e do titânio.

Para várias séries de copos plásticos foram transferidas as quantidades das soluções de fósforo e titânio que permitissem a obtenção das quantidades desses elementos que constam na Tabela 2, adicionando-se água destilada suficiente para igualar os volumes em torno de 20 ml, 1,0 ml da solução de  $H_2SO_4$  4M e 5,0 ml da solução de molibdato de amônio (0,12g/ml). A seguir, foram colocados 5,0 ml da solução de ácido cítrico 0,8M nos copos contendo titânio, e após 2 minutos, 3,0 ml do redutor, em todos os copos. As soluções foram transferidas para balões volumétricos de 50,0 ml, completando-se o volume com água destilada, de onde foram para frascos plásticos. As leituras foram feitas após 5 minutos, a 680 nm, obtendo-se os 100% de transmitância contra uma prova em branco.

### 1.2.2 — Ação do íon férrico

Este ensaio foi realizado levando-se em consideração o teor de ferro total do solo. Assim sendo, tornou-se necessário o emprego da técnica de colorimetria diferencial para o caso de soluções muito concentradas.

Para uma série de copos plásticos contendo 9,0 ml da solução P-100 foram transferidas as quantidades da solução de íon férrico necessárias para se obter 4574 microgramas desse elemento, 5,0 ml da solução  $B_4$ , 1,0 ml da solução de  $H_2SO_4$  4M, 15,0 ml da solução de molibdato de amônio (0,12g/ml), e, após 2 minutos, 10,0 ml da solução de ácido cítrico 0,8M. Outra série de copos plásticos recebeu as mesmas soluções, com exceção da solução contendo  $Fe^{3+}$ , igualando-se os volumes com água destilada. Em seguida foram adicionadas as quantidades de solução redutora que constam na Tabela 3, transferindo-se as soluções para balões volumétricos de 100 ml, onde foi completado com água destilada. As soluções foram transferidas para frascos plásticos, obtendo-se as leituras em vários tempos, com a finalidade de verificar se a quantidade de ácido cítrico empregada havia sido suficiente para impedir a interferência do excesso de molibdato. Os 100% de transmitância foram obtidos com uma solução contendo 8,0 ml da solução P-100 e 8,0 ml da solução redutora, tratada de forma análoga, sendo todas as leituras feitas a 608 nm, em vista de não ter sido possível o acerto dos 100% de transmitância a 680 nm, com a solução proposta.

## 2. Eliminação da interferência causada pelo fósforo.

Para uma série de copos plásticos contendo 5,0 ml da solução P-10 foram transferidos 150 microgramas de fósforo, enquanto que uma segunda série permaneceu isenta desse elemento. Os volumes foram igualadas em torno de 20,0 ml com água destilada, e, em seguida, cada copo recebeu: 1,0 ml da solução de  $H_2SO_4$  4M, 5,0 ml da solução de molibdato de amônio (0,12 g/ml), e, após 2 minutos, as quantidades das soluções 0,8M do ácidos orgânicos que constam na Tabela 4, esperando-se 2 minutos para a adição de 3,0 ml da solução redutora. As soluções foram então para balões volumétricos de 50,0 ml, o volume foi completado com água destilada, e de onde foram transferidas para frascos plásticos. As leituras, obtidas contra uma prova em branco, encontram-se na Tabela 4.

## 3. Solubilização da sílica.

Inicialmente procedeu-se a um experimento prévio, baseado apenas no controle visual do ataque. Assim, amostras de areia tratadas de forma já descrita neste trabalho foram submetidas a ação de 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 ou 5,0 ml de ácido fluorídrico (48% p/p), em meio a 10,0, 15,0 ou 20,0 ml da solução de  $H_2SO_4$  (1+9) ou da solução de HCl (1+9). Esses ataques foram levados a efeito em copos plásticos mergulhados aproximadamente 1 cm em água em ebulição, empregando-se amostras de 0,0500 g, nos três graus de finura mencionados, num total de 90 tratamentos. Durante o tempo de ataque o volume foi mantido um pouco abaixo do nível inicial, através da adição de água destilada.

Com base nos resultados desse ensaio preliminar foi elaborado um segundo, no qual foi adotado o emprego constante de 4,0 ml de ácido fluorídrico (48% p/p) e de 15,0 ml da solução de  $H_2SO_4$  (1+9). Dois períodos de tempo foram utilizados para o ataque: 1 hora e 2 horas, para amostras de 0,0500 g, 0,1000 g, e 0,2000 g, para os três graus de finura já citados. Foi também testado o efeito de uma tampa plástica que se adaptou aos copos, com função análoga a do "vidro de relógio". Nos copos providos com essa tampa não houve necessidade da adição de água destilada, pois o volume manteve-se num nível conveniente durante o ataque. Nos demais, água destilada era adicionada sempre que necessário. Como no ensaio anterior, os copos plásticos foram mergulhados em água em ebulição cerca de 1 cm. Findo o período de tempo determinado (1 ou 2 horas), foram adicionados aos copos 40,0 ml da solução saturada de ácido bórico, transferindo-se o material para balões volumétricos de plástico de 250,0 ml, onde o volume foi completado com água destilada. O armazenamento foi feito em frascos plásticos. Em seguida, alíquotas convenientes (5,0 ou 10,0 ml) de cada solução foram transferidas para copos plásticos de 100 ml, acrescentando-se, a cada copo, 1,0 ml da solução de  $H_2SO_4$  4M, 15,0 ml da

solução de molibdato de amônio (0,12 g/ml), e, após 2 minutos da solução de ácido cítrico 0,8M. As soluções assim preparadas foram para balões volumétricos de 100 ml, e daí para frascos plásticos, seguindo-se das leituras contra uma prova em branco. Dessas leituras obteve-se a concentração de silício, e calculou-se as porcentagens de sílica referidas na Tabela 5.

#### 4. Determinação da sílica total em solos.

Foram coletadas amostras de terra do horizonte superficial de cinco solos do município de Jaboticabal. O material, convenientemente acondicionado, foi transportado para o laboratório, a fim de se proceder ao destronamento, secagem e armazenamento.

Em continuação, uma porção de cada amostra foi triturada em almofariz, até atravessar integralmente a peneira de malha de 0,105 ml, sendo armazenada em frasco plástico. Seguiu-se o ataque do material, da maneira já estudada no item 3, para 5 amostras de cada solo, como posterior adição de 40,0 ml da solução saturada de ácido bórico, transferindo-se as soluções para balões volumétricos de plástico de 250,0 ml, completando-se o volume com água destilada, e armazenando-se em frascos plásticos. Em seguida procedeu-se à aplicação do método do sílico-molibdato amarelo, da maneira já descrita quando tratou-se das amostras de areia. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 6. Visando avaliar a precisão e exatidão do método colorimétrico proposto, foram realizadas determinações gravimétricas da sílica total, mediante fusão alcalina da amostra com posterior fluorização em meio ácido, e consequente volatilização do silício na forma de fluoreto, seguindo-se pesagem do resíduo (JACKSON, 1964). Os resultados para 3 amostras de cada solo encontram-se na Tabela 6.

Foram também realizadas determinações da sílica total através da técnica de colorimetria diferencial: das amostras acima referidas foram retiradas alíquotas convenientes, as quais foram submetidas ao procedimento descrito no item 1.2.2, excetuando-se a adição da solução de íon férrico, e adotando-se a quantidade de 5,0 ml da solução redutora. Os resultados encontram-se na Tabela 7.

#### 5. Determinação da sílica solúvel em solos.

As amostras de T.F.S.A foram submetidas a quatro soluções extratoras:  $\text{CaCl}_2$  0,0025M,  $\text{H}_3\text{C} - \text{COONa}$  0,01M,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,025M e água destilada, na proporção de 10,000 g de solo para 50,0 ml de solução extratora, exceção feita à extração pelo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,025M, onde tornou-se conveniente o emprego de amostras de 5,000g. O tempo de agitação (agitador horizontal) foi de 5 minutos, procedendo-se à filtração em papel de filtro Whatman n.º 1, e recebendo-se o filtrado em frascos

plásticos. A seguir, alíquotas convenientes dos filtrados foram colocados em copos plásticos de 100 ml, acrescentando-se 0,5 ml da solução de  $H_2SO_4$  4M (quando o extrator era a solução de  $H_2SO_4$  0,025M) ou 1,0 ml da solução de  $H_2SO_4$  4M (quando o extrator era um dos demais utilizados), 5,0 ml da solução de molibdato de amônio (0,12 g/ml), e, após 2 minutos, 6,0 ml da solução de ácido cítrico 0,8M. Passados 2 minutos, foram adicionados 3,0 ml da solução redutora, e o material foi transferido para balões volumétricos de 50,0 ml, completando-se com água destilada. Obteve-se os 100% de transmitância contra uma prova em branco. Previamente haviam sido construídas curvas padrão considerando-se cada extrator, e na aplicação do método colorímetro dos solos, as concentrações finais dos extratores foram mantidas nos mesmos níveis empregados para a confecção das curvas padrão. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 8.

## RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

### 1. Identificação dos interferentes

#### 1.1 — Para o método do sílico-molibdato amarelo.

Tabela 1 — Absorbância de soluções contendo 1000 microgramas de silício em presença de várias quantidades de possíveis interferentes para o método do sílico-molibdato amarelo.

substância	quantidade da substância, em microgramas						
	zero	23,5	47,0	70,5	383	770	1155
	absorbância						
fósforo	0,43	0,43	0,43	0,44	—	—	—
titânio	0,43	—	—	—	0,43	0,43	0,43
	quantidade da substância, em microgramas						
	zero	762	1524	2286	—	—	6881
	absorbância						
ferro (II)	0,43	0,43	0,43	0,43	—	—	—
ferro (III)	0,43	—	—	—	0,43	0,43	0,43



As quantidades dos possíveis interferentes encontradas na tabela acima foram obtidas a partir de dados existentes para os nossos solos (Catani, Nascimento & Gallo, 1957, citados por FERREIRA, 1973; VERDADE, 1961), da seguinte maneira: para uma dada quantidade de silício fixada em 1000 microgramas, foram calculadas as quantidades de interferentes que obedecem à menor relação encontrada entre o silício e o interferente, resultando os valores de 47, 770 e 4574 microgramas, respectivamente para o fósforo, titânio e ferro trivalente. Foram também empregadas as metades dessas quantidades, e para se conseguir uma margem de segurança razoável, o triplo das metades. As quantidades de ferro divalente foram simplesmente fixadas como sendo um terço das quantidades de ferro trivalente.

Como se pode verificar pelos resultados obtidos do experimento, as substâncias testadas, nas concentrações estudadas, não interferem na absorvância das soluções contendo silício, quando se emprega o método do sílico-molibdato amarelo da maneira utilizada neste trabalho.

## 1.2 — Para o método do azul de molibdênio.

### 1.2.1 — Ação do fósforo e do titânio.

Em virtude da interferência do fósforo se dar, provavelmente, através da reação desse elemento com o molibdato de amônio, há uma certa dificuldade na sua identificação. Tal afirmativa baseia-se no fato de que, conforme comprovado por FREITAS et alii (1975), há necessidade da presença de ácido cítrico para impedir a interferência do molibdato, enquanto que, por outro lado, a literatura traz referências bastante seguras com relação à destruição do complexo de fósforo e molibdato pelos ácidos cítricos, oxálico ou tartárico. Assim sendo, a adição de ácido cítrico não só impediria a interferência do excesso de molibdato, como também afetaria a do fósforo, enquanto que a ausência do referido ácido implicaria, provavelmente, na interferência de ambos. Visando contornar o problema, optou-se pela utilização de quantidades diferentes de fósforo, em ausência de ácido cítrico e de silício e, procedendo-se de forma já descrita, chegou-se aos resultados apresentados na Tabela 2.

Os dados obtidos revelam um acentuado aumento na absorvância quando se emprega quantidades crescentes de fósforo, para uma mesma quantidade de molibdato, evidenciando-se, dessa maneira, a interferência positiva desse elemento. Quanto ao titânio, verifica-se praticamente a inexistência de interferência. É oportuno esclarecer que as quantidades de fósforo e titânio foram calculadas de maneira análoga ao que se fez no item anterior, com a ressalva de que não

Tabela 2 — Absorbância de soluções contendo várias quantidades de fósforo e titânio, em ausência de silício, para o método do azul de molibdênio.

substância	ácid. cít. 0,8M (ml)	Quantidades da substância, em microgramas					
		30	90	150	100	200	300
		absorbância					
fósforo	—	0,40	0,58	0,85	—	—	—
titânio	5,0	—	—	—	0,00	0,01	0,01

se pode empregar além de 150 microgramas de fósforo, em virtude do aparecimento de um precipitado amarelo (provavelmente fosfomolibdato).

### 1.2.2 — Ação do ferro (III)

Tabela 3 — Absorbância de soluções contendo 900 microgramas de silício em presença e ausência de Fe (III), para várias quantidades de redutor, empregando-se a técnica de colorimetria diferencial.

Quantidade de Fe (III) em microgramas	redutor (ml)	tempo em minutos		
		5	15	30
—	2,0	0,39	0,39	0,39
4574	2,0	0,23	0,39	0,39
—	5,0	0,40	0,40	0,40
4574	5,0	0,40	0,40	0,40
—	8,0	0,40	0,39	0,39
4574	8,0	0,40	0,39	0,40

Pelos dados obtidos verifica-se que 2,0 ml da solução redutora são suficientes para a redução da quantidade de silício empregada, quando em presença de 5474 microgramas de ferro trivalente. Tal fato parece confirmar a assertiva segundo a qual o íon férrico interfere através do consumo de redutor (CARLSON & BANKS, 1952), pois a referida quantidade de redutor é suficiente para os 900 microgramas de silício empregados. Porém, 5,0 ml da solução redutora produzem

resultados satisfatórios, tornando possível a eliminação da interferência causada pelo íon em apreço, mesmo quando se considera altos teores desse elemento no solo. Conseqüentemente, quando se trata do teor de sílica solúvel no solo, não só as quantidades de ferro trivalente são menores, mas também as de silício, de modo que os 3,0 ml de solução redutora utilizados serão suficientes.

## 2. Eliminação da interferência causada pelo fósforo.

Com algumas exceções, a interferência devida ao fósforo tem sido eliminada em presença de silício pela destruição seletiva do complexo fosfomolibdico através da ação de ácidos orgânicos, notadamente dos ácidos cítrico, oxálico e tartárico.

A utilização desses ácidos na destruição do complexo amarelo de fosfomolibdato foi estudada por Schwartz (1942), conforme é citado por SHELL (1962). Em seus estudos sobre a determinação colorimétrica do silício em ligas e base de cobre, CASE (1944) empregou o ácido cítrico, ao passo que Shapiro & Brannock (1952), em citação feita por SHELL (1962), utilizaram-se do ácido tartárico com a mesma finalidade, quando da determinação colorimétrica do silício em rochas silicatadas. Também CARLSON & BANKS (1952), na análise colorimétrica de silício em presença de alguns metais fizeram uso do ácido tartárico. Na sua revisão de literatura, SHELL (1962) concluiu que a interferência causada pelo fósforo pode ser eliminada pela adição de ácidos orgânicos após a formação completa do sílico-molibdato, aparecendo o uso de ácido tartárico nas suas recomendações gerais.

Um experimento prévio, onde foram empregadas várias quantidades dos ácidos cítrico, oxálico e tartárico, para várias quantidades de fósforo, em ausência de silício, mostrou que 6,0 ml dos ácidos cítrico ou oxálico, ou 9,0 ml do ácido tartárico, todos de concentração 0,8M, são suficientes para eliminar a interferência causada por até 150 microgramas de fósforo. Com base nesses preliminares foi adotado o procedimento já descrito cujos resultados encontram-se na tabela 4.

Os dados apresentados revelam que os três ácidos utilizados, nas quantidades propostas, são capazes de eliminar, como já verificado no experimento preliminar acima referido, a interferência causada por até 150 microgramas de fósforo. Os dados evidenciam também que a absorvância das soluções contendo silício e fósforo é menor que aquela das soluções contendo apenas silício, quando são empregados os ácidos oxálico e tartárico. Tal observação já tinha sido feita por JANKOWIAK & LEVIER (1971) com relação ao primeiro desses ácidos, sendo, portanto, conveniente a utilização do ácido cítrico.

Tabela 4 — Absorbância de soluções contendo 50 microgramas de silício em presença e ausência de fósforo, empregando-se os ácidos cítrico, oxálico e tartárico, para o método do azul de molibdênio.

fósforo, em microgramas	ác. cít. 0,8M (ml)	ác. oxál. 0,8M (ml)	ác. tart. 0,8M (ml)	absorbância
—	6,0	—	—	0,40
150	6,0	—	—	0,40
—	—	6,0	—	0,38
150	—	6,0	—	0,35
—	—	—	9,0	0,39
150	—	—	9,0	0,32

### 3. Solubilização da sílica.

Em seus estudos sobre a determinação colorimétrica do silício em ligas à base de cobre, CASE (1944), preconizou uma técnica baseada na adição de pequenas quantidades de ácido fluorídrico ao ácido comumente empregado para dissolver amostras do material, com a finalidade de dissolver também a sílica presente. O excesso de ácido fluorídrico era inativado através de posterior adição de ácido bórico, obtendo-se uma solução da amostra, que poderia reagir diretamente com o molibdato de amônio para desenvolver o complexo amarelo de sílico-molibdato. O autor comprovou que realmente assim acontecia, salientando que a amostra deveria permanecer num recipiente da platina, e que todo contacto com vidro deveria ser evitado até a adição de ácido bórico, referindo-se também às presumíveis reações que se passam: os silicatos dissolvidos pelo ácido fluorídrico, formando tetrafluoreto de silício, que reage com água para formar ácido silício fluossilícico. O ácido bórico reage com o excesso de ácido fluorídrico, formando ácido fluobórico. Ao ser adicionado o molibdato de amônio, o silício contido no ácido fluossilícico reage, formando a mesma cor que seria formada por uma equivalente quantidade de silício no ácido silícico. Afirma ainda o mesmo autor que, quando livre, o ácido fluorídrico impede, ou retarda bastante, a formação de sílico-molibdato, mostrando a necessidade da presença do ácido bórico.

A quantidade do ácido fluorídrico (48%) empregada por CASE (1944) foi de 0,3 a 0,4 ml, em meio de ácido nítrico, para quantidades de silício acima de 15 miligramas. Para inativar o excesso de ácido empregado foram adicionados 25,0 ml de solução saturada de ácido bórico.

Trabalhando na determinação colorimétrica de silício em presença de alguns metais, CARLSON & BANKS (1952) adotaram a técnica preconizada por CASE (1944), associando-a ao emprego de copos de baquelite e fluoretano, a quente. As quantidades dos ácidos fluorídrico e bórico usadas foram bastante variadas. Assim, para o ataque de amostras de zircônio metálico, foram empregados 3,0 ml de ácido fluorídrico (48%), a quente, e 40,0 ml de solução saturada de ácido bórico, para 1,0 grama de amostra, com 10 gotas de ácido sulfúrico (1+1). Já para o óxido do metal foram usados 4,0 ml do ácido fluorídrico (48%), e 40,0 ml da solução de ácido bórico, nas mesmas condições. No ataque de amostras de berílio e alumínio, os citados autores empregaram 0,5 ml de ácido fluorídrico (2%), mediante aquecimento moderado durante 30 minutos, com posterior adição da quantidade de solução de ácido bórico já mencionada.

Mais recentemente, GLORIA & RODELLA (1971), estudando a determinação colorimétrica de silício em vegetais, procederam ao ataque (após prévio preparo do material vegetal) em copos plásticos, com 1,0ml de ácido fluorídrico ( $d = 1,13$ ) em meio de HCl (1 + 9), em banho de vapor.

Também para a análise de materiais silicosos por espectrofotometria de absorção atômica tem sido empregada, com resultados satisfatórios, a solubilização da amostra pelo ataque com ácido fluorídrico em meio ácido (LANGMYHR & PAUS, 1969). Esses autores adotaram o uso de  $3,0 \pm 0,2$  ml de ácido fluorídrico, mediante aquecimento em água em ebulição, durante 5-6 minutos, com adição de 20,0 ml de solução saturada de ácido bórico, continuando o aquecimento até obtenção de solução clara. O ataque foi levado a efeito em copos de plástico, para amostras de 1,0000 g, sendo analisados, além do silício, ferro, alumínio e cálcio.

Objetivando a adaptação da técnica de solubilização com ácido fluorídrico a solos para fins de análise do silício foi realizado, da forma já descrita, o estudo cujos resultados são apresentados na Tabela abaixo.

Os dados encontrados revelam que o ataque empregado não é completo para as amostras passadas em peneiras de malha de 0,149 mm, pelo menos nos tempos testados. Por outro lado, de um modo geral, os resultados foram satisfatórios para as amostras passadas em peneira de 0,074 mm de malha, para um período de tempo de 2 hora. Para a terceira série de amostras (peneira de malha de 0,105 mm), nota-se uma diferença acentuada quando se compara os tratamentos em presença com os tratamentos em ausência de tampa, para um período de tempo de 2 horas. De fato, de acordo com os dados apresentados, o ataque foi completo para as amostras de 0,0500 g e 0,1000 g, quando da utilização da tampa, não o sendo em sua ausência.

Tabela 5 — Tratamentos empregados e resultados obtidos, quando do ataque de amostras de areia de vários graus de finura, através de 4,0 ml de ácido fluorídrico (48% p/p) em meio de 15,0 ml de solução de  $H_2SO_4$  (1 + ), a quente.

tampa	amostra (g)	tempo (horas )	0,074 mm	0,105 mm	0,149 mm
			porcentagem de sílica		
presente	0,0500	1	94,30	58,95	53,57
	0,0500	2	100,70	100,70	87,85
	0,1000	1	82,75	58,40	56,25
	0,1000	2	98,00	100,70	83,50
	0,2000	1	83,02	58,12	38,25
	0,2000	2	97,00	94,30	69,02
ausente	0,0500	1	93,75	58,40	56,25
	0,0500	2	101,25	86,79	61,00
	0,1000	1	84,65	56,25	54,00
	0,1000	2	98,60	86,50	69,00
	0,2000	1	84,65	55,00	41,75
	0,2000	2	96,75	81,50	71,50

Dessa forma, sendo conveniente o uso de amostras de maior massa, optou-se pela utilização das referidas amostras de 0,1000 g, passadas em peneira de 0,105 mm para um ataque de 2 horas, nas condições propostas, inclusive o emprego de tampa nos copos de plástico. Com a finalidade de testar-se a efetividade do ataque apresentado, procedeu-se à sua aplicação em 4 amostras com os mesmos reativos e procedimento já descritos. Os dados obtidos resultaram em um teor de sílica, expresso em porcentagem, de  $99,75 \pm 0,64$ , com um coeficiente de variação percentual de 1,28%, revelando, portanto, que o ataque proposto é bastante satisfatório para o que se pretende neste trabalho.

#### 4. Determinação da sílica total em solos.

Os dados apresentados na Tabela 6 permitem considerar o procedimento colorimétrico utilizado satisfatoriamente preciso e exato para a determinação da sílica total em solos, o mesmo podendo-se dizer em relação à técnica proposta para a solubilização da sílica em solos.

Os dados da Tabela 7 mostram que o método do azul de molibdênio também pode ser aplicado à determinação da sílica total em solos, através da técnica de colorimetria diferencial, fornecendo resultados bastante satisfatórios.

Tabela 6 — Resultados obtidos para sílica total em 5 solos, através do método colorimétrico do sílico-molibdato amarelo (5 amostras) e do método gravimétrico (3 amostras).

Solo	Método	teor total de sílica (%)	C.V. (%)
A	Colorimétrico	91,84 ± 0,82	2,30
	Gravimétrico	91,26 ± 0,12	0,23
B	Colorimétrico	86,22 ± 0,96	2,80
	Gravimétrico	85,87 ± 0,15	0,28
C	Colorimétrico	74,21 ± 0,82	2,30
	Gravimétrico	75,00 ± 0,18	0,32
D	Colorimétrico	30,50 ± 0,75	2,13
	Gravimétrico	29,68 ± 0,32	0,45
E	Colorimétrico	31,22 ± 0,86	2,42
	Gravimétrico	30,37 ± 0,31	0,45

Tabela 7 — Resultados obtidos para sílica total em 5 solos, através da técnica de colorimetria diferencial, empregando-se o método do azul de molibdênio (5 amostras).

Solo	Teor total de sílica (%)	C.V. (%)
A	92,32 ± 0,92	2,76
B	85,70 ± 0,95	2,82
C	73,92 ± 0,83	2,30
D	28,95 ± 0,68	1,99
E	30,34 ± 0,72	2,05

É conveniente salientar que, embora o método do azul de molibdênio tenha a vantagem de apresentar maior estabilidade da cor em relação ao tempo do que o método do sílico-molibdato amarelo (FREITAS et alii, 1975), este não requer a preparação de redutor.

Tabela 8 — Resultados obtidos para sílica solúvel em solos, através do método do «molibdênio azul» — 4 repetições.

Solos	extrator								
	CaCl <sub>2</sub> 0,0025M		H <sub>3</sub> C-COON <sub>3</sub> 0,01M		H <sub>2</sub> dest		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,025M		
Teores de silício, em ppm									
	C.V.%		C.V.%		C.V.%		C.V.%		
A	2,60 ± 0,05	6,28	3,13 ± 0,11	5,80	2,00 ± 0,03	7,81	19,20 ± 0,32	3,10	
B	2,55 ± 0,09	5,23	4,10 ± 0,22	4,85	2,20 ± 0,09	6,75	25,20 ± 0,45	2,98	
C	2,70 ± 0,10	5,42	3,20 ± 0,11	5,43	2,20 ± 0,10	6,66	22,80 ± 0,40	2,74	
D	8,00 ± 0,12	4,00	8,20 ± 0,16	4,82	7,20 ± 0,14	4,69	114,00 ± 0,98	2,02	
E	16,10 ± 0,21	2,59	26,32 ± 0,42	4,31	15,15 ± 0,23	2,44	205,00 ± 1,91	1,87	

### 5. Determinação da sílica solúvel em solos.

Uma série de substâncias em diversas concentrações tem sido usadas como extratores para a sílica solúvel em solos, tais como: NaCl 0,01M, MgSO<sub>4</sub> 0,1M, CaCl<sub>2</sub> 0,0025M, CaCl<sub>2</sub> 0,01M, CaCl<sub>2</sub> 0,1M, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,1M, (H<sub>3</sub>C-COO)<sub>2</sub> Ca 0,1M, Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 0,1M, H<sub>3</sub>C-COOH 0,1M, água destilada (FOX et alii, 1967; VAN RAIJ & CAMARGO, 1971).

No presente trabalho optou-se por quatro extratores: um neutro (CaCl<sub>2</sub> 0,0025M), um alcalino (H<sub>3</sub>C-COONa 0,01M), um ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,025M) e água destilada. Como mostram os dados da Tabela 8, a extração pelo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,025M é bastante mais eficiente do que as demais testadas, o que provavelmente seja explicado pela absorção do ácido monossilícico pelos óxidos hidratados de ferro e alumínio dos solos (McKEAGUE & CLINE, 1963; JONES & HANDRECK, 1965).

### CONCLUSÕES

Uma avaliação geral dos resultados obtidos permite observar e concluir que:

— Para o método do sílico-molibdato amarelo, o efeito dos possíveis interferentes é imperceptível, enquanto que, relativamente ao método azul de molibdênio verifica-se uma interferência do ferro trivalente



que se caracteriza pelo consumo do redutor, bem como acentuada interferência do fósforo, formando um composto que, reduzido, assume a cor azul. O problema concernente ao íon férrico pode ser resolvido pela elevação da quantidade de redutor, cabendo ao ácido cítrico, oxálico ou tartárico, a eliminação do composto azul de fósforo. No entanto, o emprego de qualquer dos dois últimos conduz à diminuição da absorvância de soluções contendo os complexos de silício e fósforo, concluindo-se, portanto, pelo emprego de ácido cítrico.

— Os resultados conseguidos para determinações da sílica total em amostras de cinco solos do município de Jaboticabal, tanto pelo método do sílico-molibdato amarelo, como pela técnica de colorimetria diferencial, podem ser considerados comparáveis aos resultados conseguidos através do método gravimétrico. Donde se conclui que tanto as técnicas colorimétricas propostas como as técnicas de solubilização da sílica podem ser aplicadas aos materiais mencionados, oferecendo resultados bastante satisfatórias.

— É viável a aplicação do método do azul de molibdênio para sílica solúvel em solos, em presença de vários extratores.

#### SUMMARY

#### COLORIMETRIC DETERMINATION OF SILICON IN SOILS. II. APPLICATION OF THE YELLOW SILICOMOLYBDIC AND MOLYBDENUM BLUE METHODS IN THE DETERMINATION OF TOTAL AND SOLUBLE SILICA IN SOILS.

The present work reports the studies and application of the colorimetric methods for determination of total and soluble silica in soils. Two aspects were studied: the interference of several ions and silica solubilization. The problem of solubilization was solved through adaptation of a technique devised by CASE (1944), based on the heat solubilization of the samples by hydrofluoric acid in mineral acid, with subsequent addition of boric acid. The precision and accuracy of this technique was evaluated by application on samples of cleaned sand, and the accuracy obtained was good.

The technique of solubilization associated to the colorimetric methods of silicon determination, was applied to soils. In order to compare the colorimetric and gravimetric methods, the samples were analysed also by the latter. The data obtained allowed to conclude that the precision and accuracy of the referred techniques are satisfactory.

The contents of soluble silica were determined by the molybdenum blue, from extraction by aqueous solution of  $\text{CaCl}_2$  0,0025M,  $\text{H}_3\text{C-COONa}$  0,01M,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,025M, and by distilled water.

## LITERATURA CITADA

- AYRES, A.S. Calcium silicate slag as a growth stimulant for sugarcane on low-silicon soils. *Soil Science*, **101**(3) : 216-227, 1966.
- BOLTZ, D.F. (ed.). *Colorimetric determination of non metals*. New York, Interscience Publishers, 1958, 372 p.
- CARLSON, A.B. & BANKS, C.V. Spectrophotometric determination of silicon. *Analyt. Chem.*, **23**(3) : 472-477, 1952.
- CASE, O.P. Direct photometric determination of silicon in copper-base alloys. *Ind. Engng. Chem. Edn.*, **16**(5) : 309-311, 1944.
- FERREIRA, M.E. Estudos sobre a fixação de fosfato nos Latossolos Roxo e Vermelho Escuro-fase arenosa de Jaboticabal. Tese apresentada à Faculdade de Medicina Veterinária e Agronomia de Jaboticabal para obtenção do título de Doutor em Ciências. Jaboticabal, São Paulo, 1973. 165 p.
- FOX, R.L.; SILVA, J.A.; YOUNGE, O.R.; BLUCKNETT, D.L. and SHERMAN, G.D. Soil and plant silicon and silicate response by sugarcane. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **31** : 775-779, 1967.
- FREITAS, L.C. Determinação colorimétrica do silício em solos. Tese apresentada à Faculdade de Medicina Veterinária e Agronomia de Jaboticabal para obtenção do título de Doutor em Ciências. Jaboticabal, S. Paulo, 1974. 103 p.
- FREITAS, L.C.; GLORIA, N.A. & MELO, W.J. Trabalho enviado para publicação na "Científica", em outubro de 1975.
- GLORIA, N.A. & RODELLA, A.A. Determinação colorimétrica do silício em vegetais. *Anais da Esc. Sup. de Agr. "Luiz de Queiroz"*, XVIII: 83-99, 1971.
- GOLDSCHMIDT, V. *Geochemistry*. Ed. Alex Muir. London, Oxford University Press, 1954. 730 p.
- HARGIS, L.G. Spectrophotometric study of the formation and reduction of the alpha-12-molybdossilicic acid. *Analyt. Chem.*, **42** : 1497-1500, 1970.
- JACKSON, M.L. *Análisis Chimico de suelos*. Barcelona, Ediciones Omega S.A., 1964. 662 p.
- JANKOWIAK, M.E. & LEVIER, R.R. Elimination of phosphorus interference in the colorimetric determination of silicon in biological material. *Analytical Biochemistry*, **44** : 462-472, 1971.
- JONES, L.H.P. & HANDRECK, K.A. Studies of silica in the oat plant. III. Uptake of silica from soils by the plant. *Plant and soil*, v. XXIII, n. 1 : 79-96, ang. 1965.
- LANGMYR, F.I. & PAUS, P.E. The analysis of inorganic siliceous materials by atomic absorption spectrophotometry and the hidrofluoric acid decomposition technique. Part IV. The analysis of cements, clinkers, raw mixes and siliceous limestones. *Anal. Chim. Acta Short Communications*, **44** : 445-446, 1969.
- McKEAGUE, J.A. & CLINE, M.G. Silica in soils. *Advances in Agronomy*, **15** : 339-396, 1963.
- MONIZ, A.C. Decomposição de rochas e formação de minerais de argila. In: ————. *Elementos de Pedologia*. Campinas, S. Paulo, Ed. Univ. S. Paulo, 1972. | Parte IV, cap. 25 | p. 305-323.

- 
- PAKALNS, P. & FLYN, W.W. Spectrophotometric determination of traces of silicon by and extraction method. *Analytica Chim. Acta*, **36**: 403-414, 1967.
- SHELL, H.R. Silicon. In: KOLTHOFF, I.M. & ELVING, P.J. *Treatise on Analytical Chemistry*. New York, Interscience Publishers, 1962. | Part II |.
- VAN-RAIJ, B. & CAMARGO, O.A. Sílica solúvel em solos. *Bragantia*, **32**: 223-236, 1973.
- VERDADE, F.C. Composição química de alguns solos do Estado de São Paulo. *Bragantia*, **41**: 885-905, 1961.
- WELCHER, F.J. (ed.). *Standard methods of chemical analysis*. Princeton, New Jersey, Van Nostrand Company, 1953. | Part II |.

