

# BRAGANTIA

*Boletim Científico do Instituto Agrônomo do Estado de São Paulo*

Vol. 25

Campinas, novembro de 1966

N.º 29

## DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO E MAGNÉSIO PELO EDTA EM EXTRATOS ÁCIDOS DE SOLOS (1)

BERNARDO VAN RALJ, *engenheiro-agrônomo, Seção de Agrogeologia,  
Instituto Agrônomo*

### SINOPSE

Foi estudada marcha analítica para determinação de cálcio e magnésio, pelo EDTA, em soluções que continham também ferro, alumínio, manganês e cobre.

Para extratos ácidos de solos, é proposta uma marcha analítica com as seguintes etapas: separação de ferro, alumínio e manganês, por precipitação em meio amoniacal, em presença de água oxigenada; titulação do cálcio com solução de EDTA a um pH maior que 12, empregando como indicador a murexida; destruição da murexida por acidificação e aquecimento; complexação do cobre com o dietilditiocarbamato de sódio e determinação do magnésio pela solução de EDTA, a pH 10, com o indicador preto de eriocromo T.

### 1 — INTRODUÇÃO

A dosagem de cálcio e magnésio em soluções pode ser feita rapidamente pelo EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético), agente complexante de notável importância em determinações analíticas de cátions metálicos (13). Usualmente, o cálcio é dosado a um pH acima de 12, em presença do indicador murexida. Em outra titulação, a pH 10 e com o indicador preto de eriocromo T, obtém-se a soma de cálcio e magnésio. O teor deste último é obtido por diferença.

As determinações em soluções puras são rápidas e precisas (10). No entanto, extraindo o cálcio e o magnésio dos solos, com ácido nítrico diluído (1, 12), podem ocorrer cátions que interfiram nas titulações com o EDTA. Os principais são o manganês, o cobre, o ferro e o alumínio.

(1) Trabalho apresentado ao II Congresso Latino-Americano e X Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, realizados em Piracicaba, São Paulo, de 19 a 30 de julho de 1965. Recebido para publicação em 23 de junho de 1966.

Êstes elementos, quando em quantidades apreciáveis, tornam difícil precisar o ponto da viragem da murexida. Afetam também, e de maneira bem mais séria, o indicador prêto de eriocromo T. O cobre forma com êste indicador um complexo vermelho estável, não permitindo a viragem para azul nas titulações com o EDTA. O manganês (II), o ferro e, com menor intensidade, o alumínio, descoram o eriocromo (13).

O emprêgo da trietanolamina para complexar ferro, alumínio e manganês (13) não foi suficiente para permitir a obtenção de resultados satisfatórios para cálcio e magnésio em extratos de solos. Em vista disto, a separação daqueles três elementos interferentes, por precipitação, parece ser uma possível solução.

No presente trabalho é apresentada uma técnica para a precipitação de ferro, alumínio e manganês pelo hidróxido de amônio, levando em conta a manutenção de condições adequadas para a posterior determinação de cálcio e magnésio no filtrado, utilizando o EDTA. No caso do manganês, foram estudados vários oxidantes, visando a sua precipitação quantitativa.

Em seguida, procurou-se determinar o cálcio e o magnésio na mesma alíquota, sem a morosa destruição dos sais de amônio resultantes da operação de precipitação (6).

Para o cobre, foi tentado o emprêgo do dietilditiocarbamato de sódio como agente complexante, em substituição ao cianeto de potássio (13).

## 2 — MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente foi estudado um oxidante adequado para precipitar quantitativamente o manganês em meio amoniacal. Em seguida procurou-se elaborar um processamento adequado aos trabalhos em série, sem perder de vista suficiente exatidão dos resultados. A descrição dos reagentes é a seguinte:

### 2.1 — REAGENTES

- a)  $\text{HNO}_3$  0,05 N
- b)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a 10%
- c)  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1 + 3)
- d)  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 3% (10 volumes)
- e)  $\text{MnCl}_2$  aproximadamente 0,05 N
- f)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a 0,2%
- g)  $\text{KOH}$  a 20%
- h) Murexida a 0,5%, mistura sólida. Misturar intimamente 1 g de murexida com 199 g de cloreto de sódio, em geral, até obtenção de um pó homogêneo.

i) Solução de EDTA 0,0100 N. Pesar 1,8613 g do sal dissódico do ácido etilenodiaminotetraacético e dissolver em água, completando o volume rigorosamente a 1 litro. O título pode ser verificado com solução de cálcio, obtida dissolvendo-se 1,0009 g de carbonato de cálcio seco em estufa em um volume mínimo de ácido clorídrico, completando o volume a 1 litro. Esta solução será 0,0200 N.

j) HCl (1-4)

l) Solução aquosa de dietilditiocarbamato de sódio a 0,5%.

m) Solução tampão pH 10. Dissolver 67,5 g de cloreto de amônio em água, acrescentando 570 ml de amônia concentrada, 0,61 g de sulfato de magnésio e 0,93 g de sal dissódico do EDTA, completando o volume a litro. Tomar 10 ml da solução assim obtida, acrescentar cerca de 100 ml de água e titular o magnésio com a solução de EDTA 0,0100 N. O número de ml gastos multiplicado por 0,184 dará o número de gramas de EDTA a ser acrescido à solução tampão, a fim de equilibrar a relação de magnésio e EDTA.

n) Prêto de eriocromo T a 0,5%. Dissolver 0,5 g do indicador e 4,5 g de cloridrato de hidroxilamina em álcool etílico, completando o volume a 100 ml.

## 2.2 — MARCHA ANALÍTICA

a) *Extração de cálcio e magnésio dos solos* — É feita por método amplamente divulgado (1, 12). Pesar 10 g de terra fina seca ao ar, passando-as para tubo percolador. Adicionar 100 ml de  $\text{HNO}_3$  0,05 N e receber o percolado em balão volumétrico de 100 ml. Completar o volume, agitar e retirar uma alíquota de 10 ml, vertendo-a em copo Berzelius de 100 ml.

b) *Precipitação de ferro, alumínio e manganês* — Aos 10 ml de extrato nítrico adicionar 2 ml de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a 10% e 3 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1 + 3). Em seguida, acrescentar 1 gôta de água oxigenada a 3%, agitando. Se não houver escurecimento da solução, devido à presença de manganês, acrescentar ainda 1 gôta de  $\text{MnCl}_2$  0,05 N.

Cobrir o copo com vidro de relógio e aquecer brandamente, deixando ferver lentamente por 10 minutos. Em seguida filtrar a quente, recebendo o filtrado em Erlenmeyer de 250 ml. Usar bastão de vidro fino na passagem do líquido para o filtro. Lavar 4 vezes o copo com a solução quente de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a 0,2%, colocada em frasco lavador (8). Lavar também 4 vezes o filtro com a mesma solução, permitindo a drenagem completa após cada adição de líquido de lavagem.

c) *Dosagem do cálcio* — Acrescentar ao filtrado 3 ml de KOH a 20% e 0,3 g de murexida a 0,5%. Titular imediatamente com a solução 0,0100 de EDTA, até viragem do indicador de vermelho para violeta.

A viragem da murexida é gradual. Por esta razão, comparar a viragem com uma solução com 4 ml de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a 10% em cerca de 100 ml, além dos reagentes indicados no parágrafo anterior. Como a murexida descora com o tempo, esta solução de comparação deverá ser renovada no mínimo para cada 10 determinações.

As titulações devem ser efetuadas sempre em frascos semelhantes e em local bem iluminado.

d) *Dosagem do magnésio* — Retomar a solução em que foi determinado o cálcio, adicionar 2,5 ml de HCl (1 + 4) e aquecer até próximo da fervura. Cessar o aquecimento nesse momento ou quando o indicador estiver quase desaparecendo.

Esperar resfriar, e adicionar 3 gotas de dietilditiocarbamato de sódio a 0,5%, 5 ml da solução tampão pH 10 e 8 gotas de prêto de eriocromo T a 0,5%.

Titular com solução de EDTA até viragem de vermelho-vinho para azul, isento de qualquer tonalidade arroxeadada. Não deixar chegar a azul esverdeado (10).

A viragem do eriocromo não é instantânea. Por esta razão, executar o final da titulação lentamente.

e) *Observações* — Devem ser executadas sistematicamente provas em branco completas, cujos resultados deverão ser descontados dos dados obtidos para cálcio e magnésio.

É da maior conveniência utilizar drogas de pureza analítica comprovada. O papel de filtro deverá estar isento de metais divalentes.

### 3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 — PRECIPITAÇÃO QUANTITATIVA DO MANGANÊS

O manganês precipita quantitativamente em meio amoniacal, desde que esteja presente um agente oxidante, a fim de que as formas com valência inferior a 4 passem para a forma tetravalente (4).

Foi feita comparação de vários oxidantes, com esta finalidade, em solução sintética que continha cálcio, magnésio e manganês. Foram testados o persulfato de amônio (1), a água de bromo (8), o permanganato de potássio (5) e a água oxigenada.

A solução empregada continha 1,9 e.mg de manganês (II) por litro. Após a eliminação deste metal por precipitação e fil-

tragem, foram determinados o cálcio e a soma de cálcio e magnésio pelo EDTA (6). Os resultados obtidos são apresentados no quadro 1.

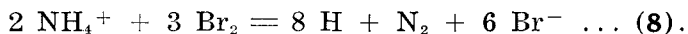
QUADRO 1. — Determinação de cálcio e magnésio pelo EDTA em solução que continha manganês após a precipitação deste elemento com amônia e diferentes oxidantes

Oxidantes	Cálcio			Magnésio		
	Presente	Obtido	Diferença	Presente	Obtido	Diferença
	<i>e. mg/l</i>	<i>e. mg/l</i>		<i>e. mg/l</i>	<i>e. mg/l</i>	
Persulfato de amônio . . . . .	10,00	9,97	— 0,03	5,00	5,01	0,01
Água de bromo . . . . .	10,00	10,02	0,02	5,00	5,54	0,54
Água oxigenada . . . . .	10,00	10,01	0,01	5,00	5,03	0,03
Permanganato de potássio . . . . .	10,00	9,98	— 0,02	5,00	4,99	— 0,01
Sem precipitação . . . . .	10,00	9,97	— 0,03	5,00	6,95	1,95

Os resultados do quadro 1 indicam que o manganês, na concentração em que estava, não chegou a interferir na dosagem do cálcio. A análise estatística mostrou diferenças significativas apenas no caso de alguns valores encontrados para o magnésio, para os quais a diferença mínima significativa, pelo teste de Tukey, foi 0,35.

O manganês não descorou o indicador eriocromo devido à presença da hidroxilamina na solução deste indicador (13). Esta medida não evitou, porém, que os resultados obtidos para magnésio fôssem acrescidos dos do manganês, nos casos em que não foi feita a eliminação deste metal, ou quando esta foi incompleta, como no caso em que foi utilizada a água de bromo.

É difícil obter a precipitação quantitativa do manganês, utilizando a água de bromo como oxidante (5, 8). A má oxidação do manganês pelo bromo pode ser explicada pela reação deste último com o íon amônio, que se processa em meio ligeiramente ácido ou básico, portanto dentro das condições de trabalho:



Desta forma, o excesso de bromo é rapidamente destruído, sem que o manganês seja completamente oxidado.

O persulfato de amônio não se revelou, da forma em que foi utilizado (1), muito eficaz para grandes quantidades de manganês. O permanganato de potássio, além de exigir técnica um pouco mais complexa (5), aumenta o precipitado. A água oxigenada oxida fácil e rapidamente o manganês. A desvantagem deste oxidante está na dificuldade de sua eliminação por simples fervura, pois o excesso é prejudicial ao eriocromo. Basta, porém, a adição de pequena quantidade de sal de manganês para que a destruição seja completa na fervura, por ação catalítica do  $MnO_2$  que se forma (7).

### 3.2 — PRECIPITAÇÃO CONJUNTA DE FERRO, ALUMÍNIO E MANGANÊS

A precipitação quantitativa de ferro e alumínio não é difícil de ser conseguida. Contudo, os hidróxidos destes metais, bem como o dióxido hidratado de manganês, têm tendência a adsorver cátions. Esta adsorção é diminuída se a precipitação se der em presença de sais de amônio (8).

Procurou-se resolver este problema de forma a evitar a co-precipitação de cálcio e magnésio sem elevar demasiadamente a concentração de sais de amônio, pois isto poderia, posteriormente, atrapalhar as titulações com o EDTA.

No quadro 2 estão alguns resultados de determinações de cálcio e magnésio pela EDTA, em soluções que continham ferro, alumínio, manganês e cobre, e obtidos com a marcha analítica descrita. São aí apresentadas as médias de duas repetições.

As pequenas perdas de magnésio por co-precipitação, observadas nos casos em que os precipitados foram maiores, podem ser desprezadas se se levar em conta que em extratos de solos raramente ocorrem ferro, alumínio e manganês em concentrações tão elevadas.

### 3.3 — COMPLEXAÇÃO DO COBRE COM O DIETILDITIOCARBAMATO DE SÓDIO

O cobre raramente aparece em extratos de solos em quantidades suficientes para influenciar as determinações de cálcio e magnésio com o EDTA. Em alguns casos, contudo, êsse elemento é mais abundante, complexando o indicador prêto de eriocromo T, que não vira.

O dietilditiocarbamato de sódio forma um complexo muito estável com o cobre, permitindo a viragem do eriocromo e, conseqüentemente, a dosagem do magnésio com o EDTA. A coloração dourada do complexo não chega a perturbar a viragem ou alterar

QUADRO 2. — Determinação de cálcio e magnésio pelo EDTA em soluções que continham também alumínio, ferro, manganês e cobre

ions presentes	Ca <sup>++</sup> presente	Ca <sup>++</sup> dosado	Erro
	<i>e. mg/l</i>	<i>e. mg/l</i>	
Prova em branco .....	2,00	2,00	0,00
Al <sup>+++</sup> , 40 e. mg/l .....	2,00	2,02	0,02
Fe <sup>+++</sup> , 30 e. mg/l .....	2,00	2,01	0,01
Mn <sup>++</sup> , 5 e. mg/l .....	2,00	2,03	0,03
Cu <sup>++</sup> , 0,15 e. mg/l .....	2,00	1,97	-0,03

ions presentes	Mg <sup>++</sup> presente	Mg <sup>++</sup> dosado	Erro
	<i>e. mg/l</i>	<i>e. mg/l</i>	
Prova em branco .....	2,00	1,99	-0,01
Al <sup>+++</sup> , 30 e. mg/l .....	2,00	1,97	-0,03
40 e. mg/l .....	2,00	1,83	-0,17
Fe <sup>+++</sup> , 15 e. mg/l .....	2,00	1,96	-0,04
30 e. mg/l .....	2,00	1,98	-0,02
Mn <sup>++</sup> , 2 e. mg/l .....	2,00	1,97	-0,03
5 e. mg/l .....	2,00	1,87	-0,13
Cu <sup>++</sup> , 0,10 e. mg/l .....	2,00	1,99	-0,01
0,15 e. mg/l .....	2,00	2,01	-0,01

os resultados, como pode ser visto no quadro 2. Justifica-se, assim, o emprêgo dêste composto em substituição ao cianeto de potássio, nos trabalhos de rotina.

#### 3.4 — DETERMINAÇÕES EM SOLOS

A presença de ferro e alumínio nos extratos de solos pode ser associada a solos ácidos com elevado teor de matéria orgânica (amostra T 1663, no quadro 3).

QUADRO 3. — Testes de recuperação de cálcio e magnésio em extratos de solos com  $\text{HNO}_3$  0,05 N

Número da amostra	Ca ++ no extrato <i>e. mg/100 g</i>	Após adição de 1,00 e. mg de Ca ++			Mg ++ no extrato <i>e. mg/100 g</i>	Após adição de 1,00 e. mg de Mg ++		
		Ca ++ esperado <i>e. mg/100 g</i>	Ca ++ obtido <i>e. mg/100 g</i>	Diferença		Mg ++ esperado <i>e. mg/100 g</i>	Mg ++ obtido <i>e. mg/100 g</i>	Diferença
P 400b .....	4,50	5,50	5,61	0,11	1,39	2,39	2,46	0,07
P 425a .....	4,33	5,33	5,50	0,17	1,17	2,51	2,51	0,00
T 508 .....	11,96	12,96	13,04	0,08	3,80	4,80	4,64	- 0,16
T 1663 .....	3,43	4,43	4,46	0,03	1,47	2,47	2,44	- 0,03
T 2541 .....	0,31	1,35	1,41	0,06	3,85	4,85	4,70	- 0,15
T 2582 .....	6,99	7,99	7,90	- 0,09	0,48	1,48	1,43	- 0,05
T 2583 .....	2,83	3,83	3,78	- 0,05	0,53	1,53	1,42	- 0,09
T 2832 .....	27,08	28,08	28,08	0,00	5,90	6,90	6,73	- 0,17
T 2834 .....	12,68	13,78	13,69	- 0,09	1,89	2,89	2,88	- 0,01
T 2875 .....	14,81	15,91	15,91	0,00	6,14	7,14	7,13	- 0,01
T 2903 .....	0,13	1,13	1,01	- 0,12	0,29	1,29	1,31	0,02
T 3044 .....	12,23	13,23	13,37	0,14	15,06	16,06	15,91	- 0,15



O manganês aparece comumente em vários solos do Estado de São Paulo, notadamente nos derivados de rochas básicas. De 1.000 amostras superficiais, tomadas ao acaso e analisadas na Seção de Agrogeologia, 37% apresentaram teores de manganês solúvel em  $\text{HNO}_3$  0,2 N, maiores que 0,50 e.mg por 100 g de solo. A amostra T 508 (quadro 3) continha 6,7 e.mg de manganês, solúvel em  $\text{HNO}_3$  0,05 N.

O cobre foi encontrado em quantidades apreciáveis, em alguns extratos de solos derivados de rochas básicas. O teor mais elevado foi 0,12 e.mg de cobre solúvel em  $\text{HNO}_3$  0,05 N, por 100 g de solo (amostra P 400b, quadro 3). Esta quantidade é mais do que suficiente para impedir a viragem do eriocromo em uma alíquota do extrato correspondente a 1 g de solo.

Foram feitos testes de recuperação de cálcio e magnésio em extratos de solos que continham êstes dois metais nas mais diversas proporções, além de ferro, alumínio, manganês e cobre. Os resultados são apresentados no quadro 3. Não foram feitas re-petições.

Para análises de solos os resultados satisfazem plenamente. Os erros podem ser considerados pequenos. Foi observado que o erro de amostragem do solo leva a diferenças bem maiores. É interessante observar que o método proposto aplica-se a valores desde baixos até muito altos, para nossos solos, de cálcio e magnésio.

O principal problema, nas determinações de cálcio e magnésio pelo EDTA, está na viragem gradual do indicador murexida, na dosagem do cálcio. O erro cometido na determinação dêste elemento influencia de forma muito mais importante o magnésio, que é obtido por diferença e normalmente ocorre em solos em quantidades bem menores que o cálcio. Contudo, a comparação com uma solução que contenha a murexida já virada, isto é, em ausência de cálcio ou com o cálcio complexado pelo EDTA, permite obter resultados satisfatórios, sem precisar recorrer a artificios, como fez Lefèvre (9).

#### CALCIUM AND MAGNESIUM DETERMINATION IN SOILS WITH EDTA

##### SUMMARY

A procedure for the determination of calcium and magnesium with EDTA in solutions containing iron, aluminum, manganese and copper was studied.

The following procedure is proposed for 0.05 N nitric acid extracts of soils:

- a) precipitation of iron, aluminum and manganese with ammonium hydroxide and hydrogen peroxide;
- b) calcium titration with EDTA solution at pH higher than 12, using murexide as dye;
- c) destruction of the murexide by acidification and heating;
- d) copper complexing by sodium diethyldithiocarbamate and magnesium determination with EDTA, at pH 10, using Eriochrome Black T as dye.

### LITERATURA CITADA

1. CATANI, R. A., GALLO, J. R. & GARGANTINI, H. Amostragem de solo, métodos de análise, interpretação e indicações gerais para fins de fertilidade. Campinas, Instituto Agronômico, 1955. 29p. (Boletim n.º 69)
2. CHENG, K. L., MELSTED, S. W. & BRAY, R. H. Removing interfering metals in the versenate determination of calcium and magnesium. *Soil Sci* 75:37-40. 1953.
3. CONNORS, J. Advances in chemical and colorimetric methods. *J. Am. Water Works Assoc.* 42:33-39. 1950. (Resumo de Chem. Abstr. 44:2148e)
4. CURTMAN, L. J. Química analítica qualitativa. Rio de Janeiro, A Casa do Livro, Ltda. 1947. (Trad. da 4.ª ed. norte-americana). 230p.
5. INGRAM, B. L. & BEAN, L. Removal of manganese prior to calcium and magnesium precipitations. *Anal. Chem.* 25:1217-1219. 1953.
6. JACKSON, M. L. Soil chemical analysis. Englewood Cliffs, N. J. Prentice-Hall, Inc., 1960. p.287-291.
7. KOLAROV, N. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by means of solid catalyst. II. *Bulgar. Akad. Nauk Izvest. Khim. Inst.* 4:79-93. 1956. (Resumo de Chem. Abstr. 53:8908d)
8. KOLTHOFF, I. M. & SANDELL, E. B. Textbook of quantitative inorganic analysis. 3rd. ed. New York, The Macmillan Co., 1963. p.250-257, 368, 77-78.
9. LEFÈVRE, P. Dosage de quantités minimales de magnésium en présence de quantités importantes de calcium. *Ann. Agron.* 9:481-497. 1958.
10. LEWIS, L. L. & MELNICK, L. M. Determination of calcium and magnesium with (ethylenedinitrilo) tetraacetic acid. *Anal. Chem.* 32:38-42. 1960.
11. Merck index of chemicals and drugs. 6th. ed. Rahway, N. J., Merck Co. Inc. 1952. p.878.
12. PAIVA, J. E. (neto), CATANI, R. A., QUEIROZ, M. S. & KÜPPER, A. Contribuição ao estudo dos métodos analíticos e de extração para a caracterização química dos solos do Estado de São Paulo. *Anais da 1.ª Reun. Bras. de Ciência do Solo.* p.79-108. 1950.
13. WELCHER, F. J. The analytical uses of ethylenediaminetetraacetic acid. New York, D. van Nostrand Co., Inc., 1958. p.1-366, 96-97, 72, 87, 96.