

DETERMINAÇÃO EM FLUXO DO CARBONATO RESIDUAL DO SOLO EMPREGANDO PERVAPORAÇÃO

Viviane Grassi

Universidade Estadual de Londrina, Londrina - PR

Mario Miyazawa*, Marcos A. Pavan

Instituto Agronômico do Paraná, CP 481, 86001-970 Londrina - PR

Marcos Y. Kamogawa

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP

Recebido em 26/9/00; aceito em 28/3/01

DETERMINATION OF CO_3^{2-} SOIL RESIDUAL IN FLOW ANALYSIS COUPLED PERVAPORATION. The objective of this study was to develop a method for the direct determination of residual CO_3^{2-} in acid soil using a flow system coupled with pervaporation. The gas released from the acidified sample was separated through a hydrophobic membrane and detected by conductivity. The detection limit was $0.054 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ for $\text{CO}_2/\text{CO}_3^{2-}$ with relative error of 3.1%. The analytical frequency was 20 samples per hour. The method is recommended for studying the reactions and kinetics of lime applied in acid soils.

Keywords: lime; acid soil; conductivity.

INTRODUÇÃO

A acidez é uma das principais características dos solos brasileiros. A maioria destes solos apresentam níveis tóxicos de alumínio e baixos teores de cálcio, características que reduzem a produtividade da maioria das culturas agrícolas. Os materiais mais utilizados na correção dos solos ácidos são o calcário dolomítico ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) e o calcítico (CaCO_3). Estes materiais elevam o pH e os teores de Ca e Mg, e neutralizam a toxicidade do Al, porém são sais de baixa solubilidade e de baixa mobilidade no solo, características que limitam a melhoria das condições químicas à camada incorporada, que na maioria das vezes, não ultrapassa os primeiros 20 cm do solo¹. Portanto, em áreas onde o calcário é aplicado na superfície do solo, espera-se um acúmulo de Ca e Mg, e um aumento de pH na camada superficial, como em plantio direto e em culturas perenes. Entretanto, não é observado esse acúmulo de Ca e Mg na camada superficial ao nível desejável.

A aplicação do calcário associada ao manejo adequado de resíduos vegetais na superfície do solo, proporciona aumentos no valor de pH, nos teores de Ca e Mg e na redução do teor de Al trocável até camadas subsuperficiais. Essa redução da acidez em profundidade é atribuída à presença de ânions orgânicos liberados durante a decomposição de resíduos vegetais e a formação de pares iônicos e/ou complexos orgânicos com cátions polivalentes^{1, 2, 3}.

Há duas possibilidades do não acúmulo de Ca e não aumento de pH na superfície do solo, a primeira seria a baixa cinética de reação do calcário no solo e a segunda seria a lixiviação do Ca pelo processo semelhante ao observado em plantio direto⁴. Para esclarecer esta dúvida é necessário monitoramento nos teores de Ca e Mg trocáveis, pH e CO_3^{2-} do perfil do solo. Poucos laboratórios dispõem de métodos para determinar CO_3^{2-} do solo em larga escala, que apresentem sensibilidade analítica e que permitam monitorar a decomposição do calcário no solo.

A determinação gravimétrica de CO_3^{2-} baseia-se na perda de massa de CO_2 do solo pela adição de HCl em excesso⁵. No entanto, o método somente é aplicável para solos que contenham mais de $200 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de CO_3^{2-} .

O método potenciométrico é baseado no aumento de pH da solução de ácido acético pelo CO_3^{2-} do solo⁶. A sensibilidade do método foi semelhante a observada para o método anterior, insuficiente, portanto, para avaliar CO_3^{2-} residual do calcário aplicado em solos ácidos, onde as concentrações variam entre 5 a $50 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$.

A determinação de CO_2 por análise em fluxo monosegmentado condutivimétrico consiste na passagem de bolhas de ar com e sem CO_2 intercaladas entre uma quantidade de água deionizada⁷. O método proposto permite determinação de CO_2 na ordem de $0,4 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$, porém o método é inviável em amostras de solo, uma vez que a amostra a ser injetada deve estar no estado gasoso. O método ainda apresenta como interferentes as espécies SO_2 , NO_2 e NH_3 .

O método de volatilização baseia-se na captura do CO_2 em solução de NaOH, após o desprendimento do CO_2 do solo acidificado com HCl (volatilização-captação). A sensibilidade deste método foi na ordem de $0,83 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de CO_3^{2-} . Porém necessita de cuidados para evitar a contaminação da solução de captura NaOH pelo CO_2 atmosférico, a perda pela evasão do gás evoluído da amostra e o tempo gasto na captura do gás são as limitações deste método⁸.

A pervaporação analítica pode ser definida como a integração da evaporação com a difusão gasosa em um único módulo, sendo uma alternativa viável à difusão gasosa, podendo ser utilizada nas amostras contendo suspensões e particularmente em amostras sólidas⁹. Quando o analito de uma amostra sólida ou líquida é transformado em um composto volátil, como no caso de CO_3^{2-} do solo acidificado em CO_2 , pode ser determinado em sistema de análise por injeção em fluxo (FIA), após separação por pervaporação¹⁰. A pervaporação é uma técnica que pode ser implementada em sistema FIA contribuindo com uma série de vantagens, tais como: pipetagem, adição de reagentes, dispensa extração do analito, não dilui o analito, menor número de etapas de análise e redução de contaminações.

A técnica que integra os processos de evaporação e difusão gasosa das substâncias voláteis da solução em uma única etapa de pervaporação foi empregada na determinação de diacetil por

* e-mail: miyazawa@pr.gov.br

espectrofotometria, em linha única, para monitoramento da fabricação de cerveja¹¹. A frequência analítica deste método foi de 8 amostras/hora e limite de detecção de 5 µg mL⁻¹. Outra aplicação foi na determinação espectrofotométrica de ácidos voláteis (lático, succínico, acético e carbônico) na indústria de vinhos¹². O limite da detecção do método foi de 20 mg L⁻¹.

A técnica de análise em fluxo integrada a pervaporação foi aplicada também na determinação de F⁻ em amostras sólidas transformando este ânion em hexametildisiloxano, que é um composto volátil, e determinando-se por potenciometria com eletrodo seletivo de F⁻. O limite da detecção foi de 1,5 µg mL⁻¹ e a frequência analítica de duas amostras por hora¹³. Visando aumentar a sensibilidade dos métodos de determinação do CO₃²⁻ dos solos e associar a facilidade da técnica de pervaporação na separação do CO₂ liberado dos solos, desenvolveu-se um método de determinação do CO₃²⁻ residual do calcário aplicado em solos ácidos. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um método de determinação direta do CO₂/CO₃²⁻ do solo por condutivimetria em sistema FIA integrada a pervaporação.

MATERIAIS E MÉTODOS

O sistema proposto integra a análise por injeção em fluxo à pervaporação, é constituído de injetor proporcional (I) com duas peças externas fixas e a central móvel, câmara de difusão gasosa (CD), célula condutivimétrica (CC), condutivímetro (C) e módulo de pervaporação com volume de 10 mL (MP). A água desionizada, H₂O (1) e H₂O (2), com vazão de 0,7 mL min⁻¹ e 3,8 mL min⁻¹, respectivamente, foi empregada como fluxo transportador, ar atmosférico purificado (Ar), vazão de 3,7 mL min⁻¹ e HCl 1,0 mol L⁻¹ (H⁺). A alça de amostragem relativa a esse ácido (B) comporta o volume de 1,0 mL (Figura 1).

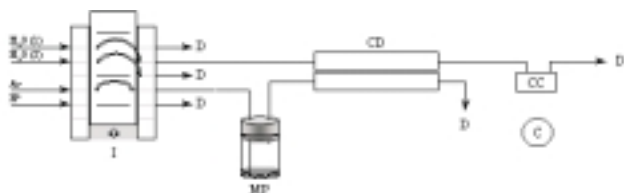


Figura 1. Diagrama do sistema FIA integrado à pervaporação. As três peças retangulares representam um esquema do injetor-comutador (I), sendo as duas peças externas fixas e a central móvel. (CD), representa a câmara de difusão gasosa; (CC), célula condutivimétrica; (C), condutivímetro; (MP), módulo de pervaporação com volume de 10 ml e (D), descarte. H₂O (1) e H₂O (2), água desionizada com vazão de 0,7 mL min⁻¹ e 3,8 mL min⁻¹, respectivamente, (Ar), ar atmosférico purificado, vazão de 3,7 mL min⁻¹ e o ácido clorídrico 1,0 mol L⁻¹ (H⁺), alça de amostragem (B, 1,0 mL).

Transferiu-se 1,0 g de amostra de solo, contendo partículas inferiores à 1,0 mm, para módulo de pervaporação com capacidade de 10 mL, que foi conectado manualmente ao sistema FIA. Um volume de 1,0 mL de HCl 1,0 mol L⁻¹ foi impulsionado até a base do módulo de pervaporação (MP) através de um fluxo de ar purificado, vazão de 3,7 mL min⁻¹. Este sistema de borbulhamento de ar agita a suspensão e favorece desprendimento de gás CO₂ produzido na amostra. A purificação do ar foi obtida através da sucessiva passagem em soluções de NaOH 2,0 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹. O gás desprendido no módulo de pervaporação foi transportado para a câmara de difusão, onde foi difundido através de uma membrana hidrofóbica de Teflon®. Esse gás foi capturado em um fluxo de H₂O desionizada isenta de CO₂, com vazão de 0,7 mL min⁻¹ e o sinal analítico detectado por condutivimetria. Após atingir o máximo sinal analítico, o

injetor foi comutado, preenchendo o volume da alça de HCl. Concomitantemente efetuou-se a limpeza da câmara de difusão com H₂O desionizada, isenta de CO₂, a uma vazão de 3,8 mL min⁻¹. A concentração de CO₂ foi estimada por curva analítica.

O gás CO₂ desprendido do solo pela adição do HCl é resultante de várias formas encontradas no solo. Espécies dominantes existem devido a alguns fatores como o pH, o teor de matéria orgânica, a concentração salina e o potencial oxidação-redução do solo. As possíveis formas de CO₂ são: a) CO₂ adsorvido nos sítios de troca das partículas do solo, b) H₂CO₃ e HCO₃⁻ dissolvidos na solução do solo e c) CO₃²⁻ propriamente dito (CaCO₃, MgCO₃, MnCO₃), por isso a quantidade de CO₃²⁻ determinado neste método foi simbolizado de CO₂/CO₃²⁻.

A curva analítica do CO₃²⁻ foi preparada através da adição de CaCO₃, qualidade analítica, a um solo seco a 105 °C, triturado e passado em peneira de 0,25 mm. As concentrações foram: 0,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0 e 50,0 mmol_e kg⁻¹. A amostra padrão foi preparada a cada bimestre.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Experimentos foram realizados para a otimização do sistema em fluxo proposto, sendo avaliadas as seguintes variáveis: a) relação entre a quantidade de amostra e volume de HCl 1,0 mol L⁻¹; b) quantidade de amostra de solo; c) temperatura do módulo de pervaporação; d) vazões dos fluxos de ar transportador e H₂O; e e) comparação de métodos.

Relação volume de ácido/massa de solo

A relação volume de ácido e massa de amostra, é um critério importante que influencia diretamente na sensibilidade e reprodutibilidade do método¹⁴. Volume pequeno de ácido em relação a massa de amostra pode acarretar uma derivatização incompleta, que proporciona resultados errôneos. O volume mínimo de ácido aplicado à amostra é variável devido às próprias características dos solos, sendo argilosos ou arenosos. Levando em consideração esse critério, avaliou-se o efeito da relação entre a quantidade de amostra e o volume de HCl 1,0 mol L⁻¹ no sinal analítico entre 0,5/1,0; 1,0/1,0; 1,0/0,5 e 0,5/2,0 (g/mL), os valores estão apresentados na Figura 2.

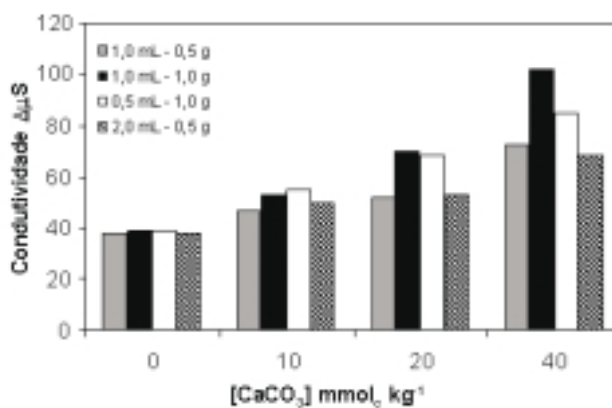


Figura 2. Efeito da relação entre a quantidade de amostra e o volume de HCl no sinal analítico.

A maior variação no sinal analítico foi observada para relação de 1,0 ml de HCl e 1,0 g de amostra, os valores médios relativos das demais combinações (solução/solo) 1,0/0,5; 0,5/1,0 e 2,0/0,5 foram: 66%, 54% e 62%, respectivamente da relação 1,0/1,0 (solução/solo).

Para todos os experimentos subseqüentes foram utilizadas relação de 1,0/1,0 (m/v).

Massa de amostra

A Figura 3 mostra o efeito da variação da quantidade de amostra de solo: 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 g no sinal analítico na determinação de $\text{CO}_2/\text{CO}_3^{2-}$.

Em média, os sinais analíticos obtidos pelas massas de 1,0; 2,0 e 3,0 g foram respectivamente 49, 61 e 83% em relação ao sinal analítico obtido pela massa de 4,0 g de amostra. A Figura 3, mostra que para as amostras com baixas concentrações de CaCO_3 , é sugerido o uso de maior quantidade de solo. Por outro lado, para solos com altas concentrações de CaCO_3 , recomenda-se massas menores que 1,0 g. As amostras de solo de origem calcária necessitaram de uma diluição em material sólido inerte (vermiculita), uma vez que violento desprendimento de CO_2 durante adição de HCl, transportou a suspensão para câmara de difusão de gás, comprometendo a difusão.

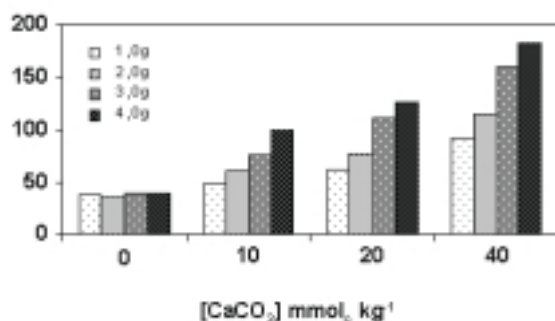


Figura 3. Efeito da variação da quantidade de amostra no sinal analítico.

Vazão do carregador e da água

Avaliou-se o efeito da vazão de água e do ar purificado no transporte da solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ sobre o sinal analítico (Figura 4).

Os sinais analíticos da vazão de 0,7; 1,1 e 1,7 mL min⁻¹ de H₂O e 2,7; 4,3 e 6,6 mL min⁻¹ de ar transportador, para 1,0 g de amostra de solo contendo 20,0 mmol_c kg⁻¹ CO₃²⁻, foram 434; 395 e 327 mS, respectivamente. Como era previsto, o maior sinal foi para menor vazão de água e de ar, porque maior tempo de contato permite difundir maior quantidade de gás para solução aceitadora de CO₂.

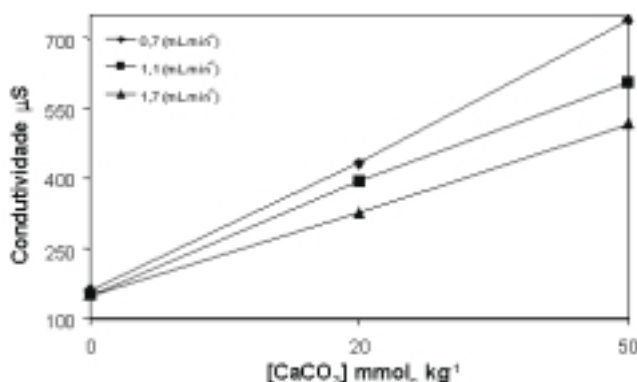


Figura 4. Efeito da vazão da solução de HCl sobre o sinal analítico.

Curva Analítica

A curva analítica de CO₃²⁻ foi preparada através do CaCO₃, qualidade analítica, em solo ácido, seco a 105° C peneirado em peneira

malha 0,25 mm. As concentrações foram 0,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0 e 50,0 mmol_c kg⁻¹. A equação da curva analítica foi: $Y = -0,0855x^2 + 12,208x + 124,07$; $R^2 = 0,9957$ (Figura 5).

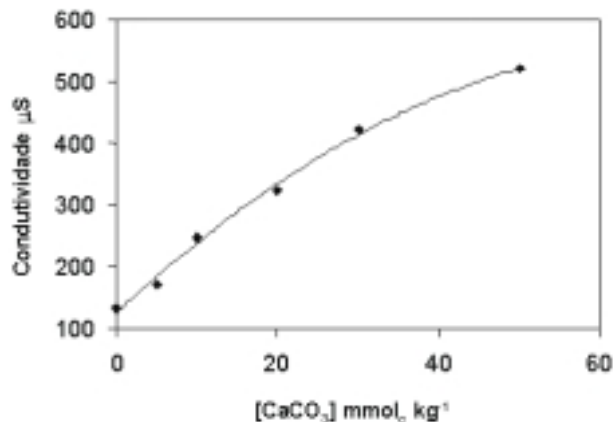


Figura 5. Curva analítica para a determinação de CO₃²⁻ do solo.

A não linearidade da curva analítica do CO₃²⁻ é típica do ácido fraco H₂CO₃, por apresentar baixa dissociação. A curva mostra que a dissociação do ácido foi maior em baixas concentrações.

Efeito da temperatura no módulo de pervaporação

O aumento da temperatura aumenta a velocidade de formação dos compostos voláteis e também o coeficiente de difusão através da membrana, produzindo consequentemente um sinal maior. Isso ocorre devido a uma maior transferência de massa e a um aumento da pressão de vapor no interior da câmara.

Os valores médios dos sinais analíticos à 24 °C e 44 °C foram 68% e 88%, inferiores respectivamente a do sinal obtido à 64 °C. O módulo de pervaporação nos experimentos posteriores foi aquecido à 64 °C (Figura 6).

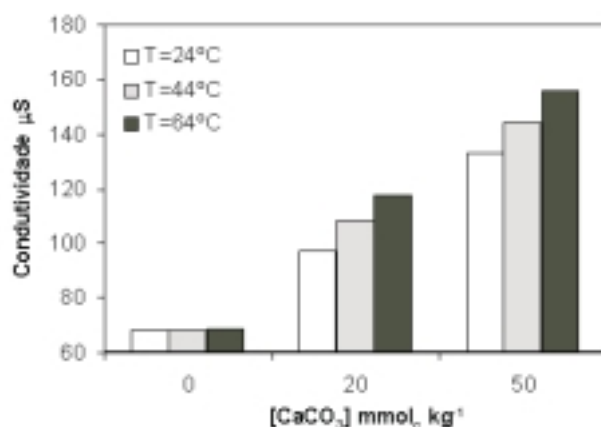


Figura 6. Efeito da temperatura do módulo de pervaporação no sinal analítico.

Os resultados dos experimentos demonstram que a definição da quantidade de amostra, vazão da água captora de CO₂ e de ar, e temperatura do módulo de pervaporação é função da concentração de CO₃²⁻ das amostras de solos. Assim, amostras de baixa concentração, necessitam de maior quantidade, menor vazão de água e de ar, e maior temperatura do módulo de pervaporação. Com isto, serão ob-

tidos ganhos no sinal analítico, porém com a diminuição na velocidade analítica.

Precisão e limite de detecção

Para avaliar precisão do método foram determinados por 10 vezes consecutivas as amostras de solos contendo 10 e 25 mmol_c kg⁻¹ de CO₃²⁻, o erro relativo médio obtido foi de 3,1%.

O valor de limite de detecção obtido em amostras contendo 0,0; 1,0 e 2,5 de mmol_c kg⁻¹ foi de 0,054 mmol_c kg⁻¹, o que equivale a 5,4 kg ha⁻¹ de calcário.

Comparação de métodos

Os teores de CO₃²⁻ de 12 amostras de solos foram determinados pelo método proposto e os valores comparados ao método volatilização-captção⁸. O intervalo das concentrações de CO₃²⁻ das amostras de solos foi de 0,65 a 88,3 mmol_c kg⁻¹. A Figura 7 mostra a correlação entre os métodos de determinação de CO₃²⁻ sendo que a equação de regressão entre eles foi: $y = 1,050x - 0,822$; $r^2 = 0,9549$.

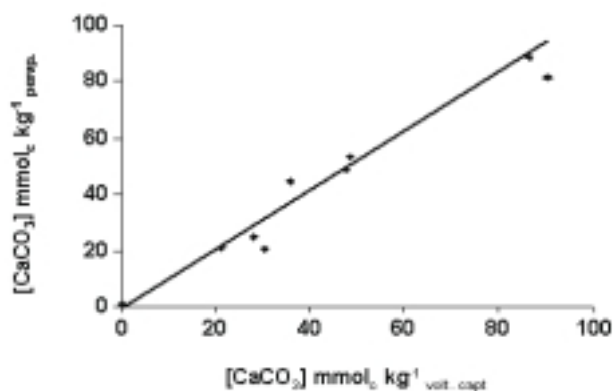


Figura 7. Comparação entre métodos pervaporação e volatilização-captção na determinação de CO₃²⁻ do solo.

As vantagens do método proposto comparado ao da volatilização-captção⁸ foram: a) maior estabilidade da linha de base do detector no sistema FIA; b) maior durabilidade da membrana de Teflon[®]; c) dispensa sistema de captação de CO₂; d) menor contaminação com CO₂ atmosférico, e e) maior frequência analítica. Este método oferece estas vantagens porque a única solução que fluiu na câmara de difusão foi a água desionizada. Além disso, como a membrana não

entra em contato com a solução da amostra, a difusão de sais através de eventuais microporos existentes na membrana foi evitada.

As desvantagens observadas foram: a) intenso desprendimento de CO₂ em amostras de solo de origem calcária, durante reação com a solução de HCl e b) partículas muito finas, provenientes de solos orgânicos, dificultam o umedecimento com solução de HCl.

CONCLUSÕES

O calcário é um dos insumos essencial na recuperação de solos ácidos degradados. A eficiência do calcário na neutralização da acidez do solo depende do teor de CO₃²⁻ e da granulometria do material. A determinação do CO₃²⁻ do solo é um dos meios para avaliar a qualidade do calcário.

O método de determinação CO₃²⁻ em amostra sólida em fluxo integrada a pervaporação é aplicável ao estudo da cinética da reação do CaCO₃ adicionado ao solo ácido. O limite de detecção foi de 0,054 mmol_c kg⁻¹ de CO₂/CO₃²⁻, com frequência analítica de 20 amostras h⁻¹.

A determinação direta dos analitos em amostras sólidas de solos dispensa a extração e/ou a digestão, e é uma das técnicas que pode evoluir em futuro próximo. Esta técnica possibilita a automação da análise, minimiza o uso de materiais e reduz contaminação, além da economia de tempo e de custo.

REFERÊNCIAS

- Oliveira, E.L.; Pavan, M.A.; *Soil and Tillage Research* **1996**, 38, 47.
- Pavan, M.A.; *Rev. Bras. Fruticultura* **1994**, 16, 86.
- Caries, E.F.; Fonseca, A.F.; Mende, J.; Chueiri, W.A.; Madruga, E.F.; *Rev. Bras. Ciência do Solo* **1999**, 23, 315.
- Franchini, J.C.; Borkert, C.M.; Ferreira, M.M.; Gaudêncio, C.A.; *Rev. Bras. Ciência do Solo* **2000**, 24, 459.
- Allison, L.E.; Moodie, C.D.; *Carbonate*. In: Black, C.A.; Evans, D.D.; White, J.L.; Ensminger, I.E.; Clark, F.E.; (Eds). *Method of Soil Analysis*. American Society of Agronomy, Madison, **1965**, 9, 379.
- Ashworth, J.; *Communications in Soil Science and Plant Analysis* **1997**, 28, 841.
- Silva, M.H.; Rohwedder, J.; Pasquini, C.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, 366, 223.
- Kawazaki, L.I.; Miyazawa, M.; Pavan, M.A.; Franchini, J.C.; *Quim. Nova* **2000**, 23, 560.
- Mattos, I.L.; Luque De Castro, M.D.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, 298, 159.
- Mattos, I.L.; Queiroz, R.R.U.; *Quim. Nova* **1998**, 21, 202.
- Izquierdo-Ferrero, J.M.; Fernandez-Romero, J.M.; Luque de Castro, M.D.; *Analyst* **1997**, 122, 119.
- Mataix, E.; Luque de Castro, M.D.; *Anal. Chim. Acta* **1999**, 381, 23.
- Miyazawa, M.; Pavan, M.A.; Franchini, J.C.; In: *International Meeting of the International Humic Substance Society*. Adelaide - Australia, 1998, 166.
- Papaefstathiou, I.; Luque de Castro, M.D.; *Anal. Chem.* **1995**, 67, 3916.
- Kubán, V.; *Critical Rev. Anal. Chem.* **1992**, 23, 323.