

DETERMINAÇÃO CONDUTOMÉTRICA DE CARBONATO RESIDUAL DO CALCÁRIO APLICADO NO SOLO POR ANÁLISE EM FLUXO

Lilka Isuzu Kawazaki, Mario Miyazawa, Marcos Antonio Pavan e Julio Cezar Franchini
Instituto Agronômico do Paraná - IAPAR - CP 481 - 86001-970 - Londrina - PR

Recebido em 30/8/99; aceito em 21/12/99

CONDUCTIVIMETRIC DETERMINATION OF RESIDUAL CARBONATE FROM LIME AMENDED SOIL USING FLOW ANALYSIS. The objective of this study was to evaluate a flow injection system for determination of residual CO_3^{2-} in soil amended with lime material. It was used a closed system where the CO_2 released from soil sample acidified with 0.5 mol L^{-1} HCl was capted in a 0.2 mol L^{-1} NaOH solution. After 16h the capted CO_2 was determined by conductivimetry using a flow injection system. The results obtained by the proposed method were significantly correlated with those reported in soil samples used by the International Soil Analytical Exchange Programme. The regression equation was: $y = 0.987x - 0.075$ $r = 0.996$, $P > 0.01$. For acid soils amended with CaCO_3 the method showed a deviation error of 2.7%, detection limit was $0.077 \text{ mmol kg}^{-1}$ of CO_3^{2-} , and a recovery of 99.7% of the total CO_3^{2-} added in soil sample. The method was easily adapted for routine determination of residual CO_3^{2-} in soil samples with an analytical frequency of 40 samples per hour.

Keywords: lime; soil analysis; FIA system.

INTRODUÇÃO

A maioria dos solos brasileiros são ácidos e apresentam níveis tóxicos de alumínio e baixo teor de cálcio, características que reduzem a produtividade agrícola. A correção do solo com calcário é a prática recomendada para elevar o pH, neutralizar o Al tóxico e fornecer Ca e Mg para as plantas.

Os materiais corretivos mais utilizados na neutralização da acidez dos solos são os calcários dolomítico ($\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$) e calcítico (CaCO_3). A cinética da reação do calcário depende do grau de acidez do solo, da granulometria e da intimidade da mistura com o solo. Frequentemente, as quantidades de H^+ e Al^{3+} neutralizadas pelo CaCO_3 adicionado, são menores do que a esperada, principalmente para doses elevadas¹. Como possíveis causas deste comportamento, atribuiu-se à dissolução incompleta do CaCO_3 , às perdas de Ca por lixiviação e às reações de coprecipitação de Ca com hidróxidos de Al e de Fe¹. A determinação de Ca trocável e CO_3^{2-} , possibilitará o cálculo exato do balanço da reação do CaCO_3 aplicado em solos ácidos.

O método de determinação gravimétrica de CO_3^{2-} descrito por Allison e Moodie² baseia-se na perda de massa de CO_2 do solo pela adição do HCl em excesso. A maior desvantagem do método é a sua aplicação somente para solos que contêm mais de $200 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de CO_3^{2-} . Ashworth³ desenvolveu um método potenciométrico para análise de CO_3^{2-} de solo calcário em rotina. O princípio deste método foi o aumento de pH da solução de ácido acético pelo CO_3^{2-} . A sensibilidade deste método foi semelhante ao anterior, insuficiente para avaliar CO_3^{2-} residual do calcário aplicado em solos ácidos, onde as concentrações estão entre 1 a $10 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$. Por isso é necessário um método mais sensível para o estudo da reação do calcário aplicado em solo ácido.

Jenkinson e Powlson⁴ determinaram CO_2 desprendido do solo pelos microrganismos, capturado e em solução de NaOH + BaCl_2 e titulado o excesso de NaOH com solução de HCl. Brun e Cooper⁵ avaliaram a fotossíntese das plantas utilizando o método espectrofotométrico UV pela diminuição do teor de CO_2 atmosférico. Jardim et al.⁶ determinaram CO_2 liberado em meio de cultura pela *Escherichia coli* em sistema de análise por injeção em

fluxo (FIA) para teste antibiograma. A sensibilidade dos dois últimos métodos é na ordem de mmol L^{-1} , sendo portanto possível o seu uso para determinação do carbonato residual do calcário aplicado em solo ácido. O princípio básico do método FIA é a injeção de um volume selecionado da amostra no sistema seguido do transporte por uma solução carregadora, confluência com a solução ácida concentrada e desprendimento do CO_2 da solução. O gás CO_2 desprendido é separado através da membrana de teflon semipermeável e ao dissolver-se em água, forma os íons H^+ e HCO_3^- . A concentração do CO_2 é estimada pelo sinal transiente da condutância elétrica.

O objetivo do estudo foi avaliar a aplicabilidade dos sistemas de captação de CO_2 e do FIA-condutometria na determinação do CO_3^{2-} do solo em análises de rotina.

PARTE EXPERIMENTAL

Os componentes básicos do sistema de análise por injeção em fluxo (FIA) foram semelhantes aos utilizados por Jardim et al.⁶, consistindo de: uma bomba peristáltica de 4 canais, injetora de amostra, câmara de difusão de gás, célula condutivimétrica e registradora. A Figura 1 apresenta o diagrama do sistema FIA utilizado na análise. As adequações das dimensões físicas (volume da amostra injetada, vazão da solução de H_2SO_4 , solução carregadora KCl e água destilada) e as variáveis químicas (concentração da solução de H_2SO_4 e solução carregadora KCl) foram definidas em função da concentração do CO_3^{2-} na amostra.

Preparou-se duas curvas analíticas de CO_3^{2-} , a primeira foi de 0,0 a $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e a segunda foi de 0,0 a $100,0 \text{ mmol L}^{-1}$ utilizando o reagente Na_2CO_3 . A primeira curva foi para a determinação de baixa concentração de CO_3^{2-} e a segunda para alta concentração, principalmente para amostras de solos que receberam de CaCO_3 . As vazões dos reagentes do sistema FIA para a primeira curva analítica foram: $0,78 \text{ mL min}^{-1}$ de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $0,78 \text{ mL min}^{-1}$ de água destilada e $0,78 \text{ mL min}^{-1}$ da solução carregadora KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e o volume da amostra injetada foi de $275 \mu\text{L}$. Para alta concentração de CO_3^{2-} as vazões das soluções foram de $1,2 \text{ mL min}^{-1}$ de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $1,2 \text{ mL min}^{-1}$ de água destilada e $1,2 \text{ mL min}^{-1}$ da solução

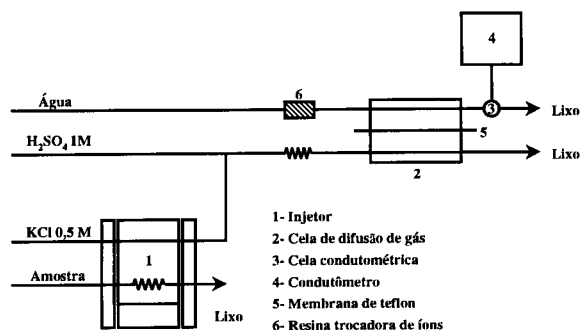


Figura 1. Diagrama do sistema FIA para determinação de CO_3^{2-} .

carregadora KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e o volume da amostra injetada foi de $175 \mu\text{L}$. Todas as soluções foram preparadas com água destilada e fervida por 15 minutos. A solução de NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada a partir da solução saturada.

O diagrama do sistema de captação de CO_2 desprendido do solo, utilizado neste experimento, está apresentado na Figura 2. O procedimento analítico foi o seguinte: pesou-se de 1,0 a 5,0 g (conforme teor de CO_3^{2-}) da amostra de solo seco, com partículas menores que $0,50 \text{ mm}$, em frasco plástico de 20 ml e em outro frasco plástico pipetou-se 2,0 ml de NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Ambos os recipientes foram transferidos para frasco de vidro de 250 ml, com tampa de metal rosqueada e adicionou-se 5,0 ml de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na amostra de solo. O gás CO_2 desprendido foi capturado na solução de NaOH e após 16 h determinou-se CO_3^{2-} por FIA.

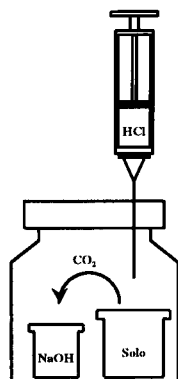


Figura 2. Sistema de captura de CO_2 liberado do solo.

Para avaliar recuperação do CO_3^{2-} , adicionou-se 0, 10 e 100 $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de CaCO_3 PA em amostras de solo seco passado em peneira de $0,25 \text{ mm}$ e determinou-se o CO_3^{2-} do solo pelo método proposto. Estas amostras também foram analisadas 10 vezes consecutivas para avaliar a precisão do método. Foram determinados o CO_3^{2-} residual de 15 solos agrícolas do Paraná corrigidos com calcário comercial há mais de 8 meses e também 12 amostras de solos proveniente do controle de qualidade de análise de solos para avaliar exatidão do método.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas analíticas do CO_3^{2-} estão apresentadas nas Figuras 3A e 3B. A não linearidade das curvas demonstram uma característica de ácido fraco (H_2CO_3) formando-se os íons H^+ , HCO_3^- e CO_3^{2-} na sua dissociação. A curva mostra também que a dissociação do ácido foi maior em baixas concentrações. O limite de detecção da primeira curva foi de $0,077 \text{ mmol L}^{-1}$ de CO_3^{2-} (Figura 3A) e da segunda curva foi de $0,83 \text{ mmol L}^{-1}$ (Figura 3B).

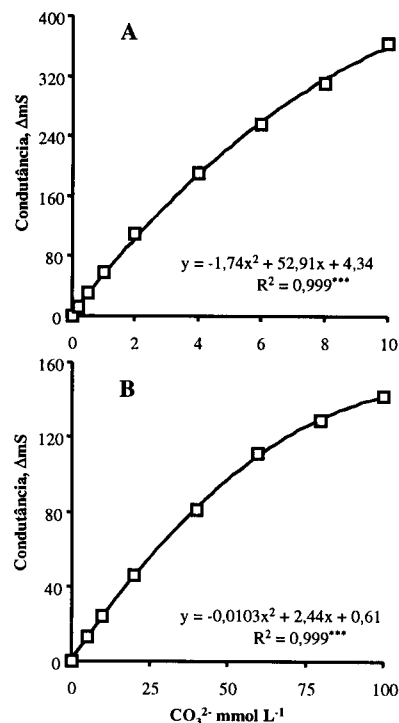


Figura 3. Curvas analíticas de CO_3^{2-} . A = 0 a 10 $\text{CO}_3^{2-} \text{ mmol L}^{-1}$ e B = 0 a 100 $\text{CO}_3^{2-} \text{ mol L}^{-1}$.

Avaliou-se em temperatura ambiente, o tempo necessário para captação do CO_2 liberado do solo neste sistema. A fração de CO_2 capturado por uma hora de um solo contendo $40 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de CaCO_3 foi de 61,5%. Para duas e quatro horas de captação, as frações aumentaram para 71,5% e 91,7%, respectivamente. A recuperação do CO_3^{2-} foi completa para tempo superior a seis horas. Entretanto, o tempo de captação foi reduzido para quatro horas, quando o sistema foi aquecido a 45°C na estufa. Porém, como os frascos de amostras ocupam um grande volume na estufa, o processo da captação de CO_2 foi feito em temperatura ambiente e o CO_2 foi determinado após uma noite, aproximadamente 16 horas.

O sistema de captação do CO_3^{2-} do solo foi avaliado adicionando-se quantidades conhecidas de CaCO_3 em solo ácido. O CO_3^{2-} do solo foi determinado pelo sistema proposto e a quantidade recuperada está apresentada na Tabela 1. As quantidades entre 5 a $500 \mu\text{mol}$ de CO_3^{2-} do solo determinadas foram semelhantes às calculadas, apresentando uma recuperação média de 99,8%. Conforme o cálculo, somente com o aumento do peso da amostra para 10 g pode se determinar até $0,5 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de CO_3^{2-} do solo. As quantidades de CO_3^{2-} determinadas por 10 vezes consecutivas nestas três amostras de solos apresentaram um erro relativo médio de 2,7%.

Os valores do CO_3^{2-} residual determinados nas amostras de solos agrícolas corrigidos com calcário comercial e os demais parâmetros químicos: (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Al^{3+} e pH) de 15 amostras de solos estão apresentados na Tabela 2. Os teores de CO_3^{2-} variaram de 2,6 a $134,5 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$. Observou-se que para pH do solo inferior a 5,9, a concentração do CO_3^{2-} foi menor que $4,2 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$, independente dos valores de Ca, Mg, K e Al, ou seja, a concentração de CO_3^{2-} em solos com pH inferior a 5,9 foi extremamente baixa. Quantidade apreciável de CO_3^{2-} foi encontrada somente em pH superior a 6,1, maior que $12,3 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$. O carbonato encontrado nos solos com pH inferiores a 5,9, provavelmente, foram as espécies HCO_3^- , H_2CO_3 e CO_2 adsorvidos nas superfícies das partículas do solo ou grânulos de CaCO_3 não reagido. Esta hipótese é provável pois o diagrama de distribuição das espécies de $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{CO}_3^{2-}$ mostra

Tabela 1. Recuperação do CO₃²⁻ adicionado no solo.

peso da amostra g	CaCO ₃ adicionado (mmol _c kg ⁻¹) ¹	calculado	CO ₃ ²⁻ determin. (μmol _c)	recuperado	(%)
0,0	0,0	—	14,55	—	—
0,5	10,0	5,0	18,95	4,40	88,0
1,0	10,0	10,0	23,90	9,35	93,5
2,0	10,0	20,0	36,45	21,90	109,5
0,5	100,0	50,0	63,10	48,55	97,1
1,0	100,0	100,0	120,95	106,4	106,4
2,0	100,0	200,0	223,90	209,3	104,6
5,0	100,0	500,0	510,70	496,2	99,2

(1) mmol_c kg⁻¹ = miliequivalente por kg. Unidade adotada pela Sociedade Internacional da Ciência do Solo.

Tabela 2. Valores de CO₃²⁻ e demais parâmetros químicos dos solos agrícolas

Solo nº	Ca	Mg	K (mmol _c kg ⁻¹)	Al	CO ₃ ²⁻	pH CaCl ₂
1	23,1	1,8	0,5	0,5	4,2	5,0
2	36,8	1,0	0,5	0,0	4,2	5,9
3	52,2	0,4	0,5	0,0	18,0	7,2
4	62,8	0,3	0,5	0,0	78,5	7,4
5	64,2	0,2	0,5	0,0	99,9	7,5
6	50,2	7,2	0,5	0,0	13,5	6,4
7	64,8	5,9	0,7	0,0	9,9	6,6
8	91,7	3,8	0,5	0,0	43,4	7,2
9	110,2	1,4	0,7	0,0	88,0	7,6
10	111,4	1,2	0,5	0,0	134,5	7,7
11	32,8	3,5	0,7	1,2	4,2	4,7
12	59,4	3,0	1,8	0,0	2,6	5,2
13	88,8	1,7	1,6	0,0	12,3	6,1
14	113,4	1,1	1,2	0,0	20,1	6,4
15	126,2	0,3	1,6	0,0	71,5	7,1

Tabela 3. Comparação de métodos de determinação de CO₃²⁻ do solo

	CO ₃ ²⁻ (mmol _c kg ⁻¹)											
ISAEP	186	20	342	0	0	0	60	16	194	30	36	20
FIA	166,8	9,4	355,0	8,2	7,4	6,8	58,4	17,4	177,6	28,4	38,2	17,8

a ausência da espécie CO₃²⁻ em pH inferior a 6,0⁷. Por isso, o CO₃²⁻ encontrado nas amostras de solos com pH inferior a 6,0 seria a somatória das espécies CO₃²⁻, HCO₃⁻, H₂CO₃ e CO₂ adsorvidas no solo.

Para avaliar a exatidão do método, foram selecionadas 12 amostras de solos com teores variando de 0 a 342 mmol_c kg⁻¹ de CaCO₃, provenientes do controle de qualidade de análise de solos do "International Soil Analytical Exchange Programme" (ISAEP) (Tabela 3).

Os valores dos teores de CaCO₃ dos solos do ISAEP e de CO₃²⁻ determinados pelo método proposto estão apresentados na Tabela 3. Os dois métodos apresentaram valores similares, a equação da reta entre os métodos foi: y = 0,9871x - 0,075; r² = 0,9915. Nas três amostras do ISAEP com teores de 0 mmol_c kg⁻¹ (não detectado) foram encontrados 6,8 a 8,2 mmol_c kg⁻¹ de CO₃²⁻ pelo método proposto. Este resultado pode ser devido a maior sensibilidade do método FIA-condutometria.

CONCLUSÃO

- O método proposto é aplicável na determinação de CO₃²⁻

na análise de solo em rotina, com velocidade analítica de 40 amostras/ hora e com limite de detecção de 0,077 mmol_c kg⁻¹ de CO₃²⁻ do solo.

REFERÊNCIAS

1. Ziglio, C. M.; Miyazawa, M.; Pavan, M. A.; Resumo. Livro de resumos da 18ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambú, MG 1995.
2. 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.
3. Ashworth, J.; *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* **1997**, 28, 841.
4. Jenkinson, D. S.; Powlson, D. S.; *Soil Biol. Biochem.* **1976**, 8, 203.
5. Brun, W. A.; Cooper, R. L.; *Crop Sci.* **1967**, 7, 451.
6. Jardim, W.; Pasquini, C.; Guimarães, J. R.; Faria, L. C.; *Water Res.* **1990**, 24, 351.
7. Lindsay, W. L.; *Chemical Equilibria in Soils*; John Wiley & Sons, New York, 1979.