

Rio de Janeiro, RJ
Dezembro, 2003

Autores

Alberto C. de Campos Bernardi, Pesquisador da Embrapa Solos.
alberto@cnpq.embrapa.br

Ricardo Soares
Universidade Federal Fluminense-UFF.
Instituto de Química.
ricardosoaressuff@yahoo.com.br

Viviane Escaleira
Assistente Administrativo da Embrapa Solos.
viviane@cnpq.embrapa.br

Comparação de Técnicas Analíticas para a Determinação de Cálcio, Magnésio e Alumínio Trocáveis em Amostras de Solos

Introdução

A análise química do solo é um dos sistemas mais usados no Brasil para avaliação da fertilidade do solo. Através de extratores químicos procura-se determinar o grau de suficiência ou deficiência destes elementos no solo, além de quantificar condições adversas que possam prejudicar o desenvolvimento das plantas. De acordo com (Fitts, 1974), um programa de análise como instrumento de avaliação e melhoramento da fertilidade do solo envolve as fases de amostragem, análise de laboratório, correlação dos resultados das análises com respostas à produção, interpretação e recomendações, transferência da informação aos produtores e pesquisa. Ainda segundo este autor, o laboratório de análise de solos é o ponto central de um programa de avaliação da fertilidade.

Um dos maiores problemas das análises de solos em laboratórios é a seleção de métodos de extração e de determinação destes elementos, os quais devem ser rápidos, exatos e de custo reduzido. Muitos trabalhos têm sido feitos no Brasil com este intuito, porém o constante aprimoramento dos equipamentos e dos métodos analíticos faz com que este tema esteja sendo constantemente revisto e reavaliado.

Cálcio e magnésio são considerados bases dos solos, devido ao caráter alcalino que apresentam. As formas mais disponíveis e móveis no solo são as formas trocáveis catiônicas Ca^{2+} e Mg^{2+} , adsorvidos pelas cargas negativas do solo. Estas formas são consideradas trocáveis por serem facilmente deslocadas do solo por soluções salinas, em quantidades estequiométricamente equivalentes de outros cátions. A forma trocável do alumínio (Al^{3+}) representa a acidez trocável dos solos, extraída com soluções de sais neutros não tamponados. Esta forma de alumínio é a fitotóxica e limitante ao crescimento vegetal (Rajj & Bataglia, 1991).

Os laboratórios de análise para avaliação da fertilidade do solo utilizam largamente a solução de KCl mol L^{-1} para a extração dos cátions trocáveis do solo: Ca^{+2} , Mg^{+2} e Al^{+3} (Rajj & Bataglia, 1991; Bernardi *et al.*, 2002).

A maioria destes laboratórios ainda determina o Ca e Mg trocáveis por titulação complexométrica com EDTA, na presença dos indicadores metalo-crômicos calcon para o Ca e o negro de eriocromo T para o Ca + Mg, sendo que o Mg é obtido por diferença (Lanyon & Heald, 1982; Silva *et al.*, 1998; Bernardi *et al.*, 2002). A determinação do Al trocável ocorre através de uma titulação de neutralização, utilizando hidróxido de sódio na presença do indicador azul de bromotimol (Barnhisel & Bertsch, 1982; Silva *et al.*, 1998; Bernardi *et al.*, 2002).

As determinações destes três elementos também podem ser feitas pela técnica multi-elementar com a espectrofotometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado - ICP-OES (Barnhisel & Bertsch, 1982; Soltanpur *et al.*, 1982), com as vantagens inerentes deste método como: maior precisão, exatidão, sensibilidade e rapidez. Esta técnica também apresenta a possibilidade de executar a análise destes três elementos simultaneamente, e permite a detecção em uma ampla faixa de concentração.

Na determinação multi-elementar, no ICP-OES, ocorre um complexo grupo de eventos para converter o material dissolvido no extrato da amostra até a emissão de átomos livres e íons no plasma. Inicialmente a solução deve ser nebulizada, e, em seguida, o aerossol contendo a

amostra deve passar pelos processos de dessolvatação, vaporização, dissociação e atomização, excitação e ionização existentes (Soltanpour *et al.*, 1982; Cienfuegos & Vaitsmans, 2000).

Porém, esta solução salina utilizada como extrator (KCl mol L⁻¹) apresenta alto teor de sólidos dissolvidos, que provocam, por abrasão, um efeito de desvitrificação na extremidade da tocha. Isso compromete a estabilidade de formação do plasma e determinação dos elementos, devido a uma diminuição crescente de sua área de formação e da janela de observação. Ocorre uma diminuição sensível da vida útil da tocha, levando a substituições prematuras e interrupções nas análises, e conseqüente aumento no custo de manutenção do equipamento.

O objetivo deste trabalho foi comparar os métodos titulométrico e espectrofotométrico de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) para a determinação de Ca, Mg e Al trocáveis em solos.

Material e Métodos

Neste estudo, foram usadas 15 amostras de solos de referência oriundas do Programa de Análise de Qualidade de Laboratórios de Fertilidade (PAQLF) que utilizam o método Embrapa, cujos valores médios, intervalos de confiança e desvios padrões para os teores de Ca, Mg e Al eram previamente conhecidos (Bernardi & Silva, 2001; Bernardi, 2002; Bernardi, 2003). Além destes valores, na Tabela 1 também estão algumas características destas amostras de solos, como granulometria, pH e capacidade de troca catiônica.

As extrações para cada um dos 15 solos utilizados foram realizadas com três repetições. O procedimento utilizado foi o descrito por Silva *et al.* (1998): agitação por 5 minutos de 10 cm³ das amostras em 100 mL da solução de KCl 1 mol L⁻¹ e filtragem, e retirada de 4 alíquotas com 25,0 ml cada.

Em uma das alíquotas, adicionou-se 5 ml de uma solução composta por: NaOH 200 g, KCN 5 g e 100 mL de trietanolamina em 1 litro e cerca de 30 mg de calcon, determinando-se Ca por titulação complexométrica com EDTA 0,005 mol L⁻¹. Em outra alíquota, adicionou-se 4 ml de solução-tampão pH 10 (NH₄Cl 68 g, NH₄OH 0,61 g, MgSO₄.7H₂O, EDTA dissódico 0,93 g, KCN 5 g, Trietanolamina 100 mL, em 1 litro), na presença de indicador negro de eriocromo T e determinou-se Ca+ Mg por titulação complexométrica com EDTA 0,005 mol L⁻¹. Na terceira alíquota, determinou-se o alumínio por titulação de neutralização com NaOH 0,025 mol L⁻¹, na presença de azul de bromotimol.

Na quarta alíquota, determinou-se Ca, Mg e Al, simultaneamente, por espectrofotometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Para isso, utilizou-se um espectrofotômetro de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), da Perkin-Elmer modelo OPTIMA 3000 e software ICP-Winlab. As condições de operação do aparelho foram: 1.500 w de potência, 15 L min⁻¹ de vazão de gás no plasma, 0,5 L min⁻¹ de vazão de gás auxiliar, 0,80 L min⁻¹ para nebulização, vazão de purga do gás normal, resolução normal, 3 replicatas, tempo automático de leitura (1 a 10 segundos), 2,0 mL min⁻¹ de taxa de vazão da amostra, 4,0 mL min⁻¹ de taxa de fluxo de amostra, 55 segundos de intervalo de tempo de leitura. Os comprimentos de onda e alturas de janelas óticas respectivamente utilizados para os elementos em estudo foram: 317,93 nm e 9,0 mm para cálcio; 279,2074 nm e 9,0 mm para magnésio; 308,209 nm e 9,0 mm para alumínio.

A alíquota restante foi então diluída em cinco e 10 vezes, obtendo-se, assim, as concentrações de KCl de 0,2 e 0,1 mol L⁻¹, respectivamente.

Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente através da comparação de variância e teste de médias (Tukey) para os teores de Ca, Mg e Al determinados por titulometria e ICP-OES, e estão apresentados na Tabela 2. Estabeleceram-se, também, as correlações entre os métodos de determinação e nas diferentes relações utilizadas.

Resultados e Discussão

Na Tabela 2 são apresentadas as médias dos resultados de Ca, Mg e Al determinados por titulometria e no ICP-OES. Uma das desvantagens do método de titulação complexométrica é o cálculo por diferença para a determinação do Mg. A técnica não apresenta sensibilidade para a detecção de concentrações de Ca e Al menores que 50 e 1 mg kg⁻¹, respectivamente. Já o ICP-OES, que permitiu a análise simultânea dos três elementos, também possibilitou a ampliação da faixa de detecção em concentrações mais baixas. Os resultados do ICP-OES foram mais precisos para Ca e Mg, com menores desvios entre as repetições. Dentro da faixa de detecção, os valores dos três elementos obtidos por titulação foram sempre maiores que os obtidos pelo ICP-OES. Embora o método titulométrico seja muito utilizado nos laboratórios de análise de solo (Bernardi *et al.*, 2002), a técnica analítica alternativa de ICP-OES apresentou vantagens como: maior sensibilidade para as menores concentrações dos elementos, maior rapidez, com a determinação simultânea dos três elementos e maior precisão na determinação de Ca e Mg. No entanto, as técnicas apresentaram correlações positivas e significativas, e os coeficientes e as equações das retas estão apresentados na Tabela 3.

Comparando-se os resultados dos intervalos de confiança para cálcio, magnésio e alumínio nas amostras de referência, obtidos pelos laboratórios participantes do PAQLF (Tabela 1), com os determinados por titulometria e ICP-OES (Tabela 2), observou-se que o método de volumetria foi mais exato que o ICP-OES para todos os três elementos, uma vez que um maior número de resultados situaram-se dentro do intervalo de confiança. Destes, o magnésio foi o mais exato para ambas as técnicas, seguido de cálcio e alumínio para volumetria e alumínio e cálcio para ICP-OES. Tal tendência justifica-se pela grande maioria dos laboratórios de fertilidade ainda usarem o antigo método volumétrico, sendo pequena a parcela daqueles que atualmente utilizam-se de técnicas analíticas mais modernas como espectrometria de absorção atômica (AAS), como foi mostrado por Bernardi *et al.* (2002).

Apesar das vantagens apresentadas por esta técnica de determinação multi-elementar, verificou-se a necessidade de um ajuste da metodologia, pois a solução salina de KCl (mol L⁻¹) utilizada na extração de Ca, Mg e Al provoca um efeito de desvitrificação na extremidade da tocha, devido à abrasão do choque destes átomos altamente energizados com esta parte o equipamento (Figura 1).

Este processo todo tem início na formação do plasma, que é um gás altamente energizado. Sua formação ocorre em função de um fluxo de gás (argônio) que atravessa uma região onde se encontra uma bobina de indução, alimentada

por um sistema gerador de radiofrequência, formando, então, um campo magnético. Por este campo passa o fluxo de gás, tornado condutivo por uma descarga de elétrons (centelha de Tesla). Este gás condutivo chega ao campo magnético, as partículas carregadas, íons e elétrons são acelerados e ocorre um processo de aquecimento por colisões das espécies existentes, que pode atingir 10.000 K. O plasma é instantaneamente formado e mantido na forma toroidal, enquanto o fluxo de gás e a alimentação da bobina de indução permanecem constantes (Cienfuegos & Vaitsmans, 2000; Soltanpour *et al.*, 1982).

Na tentativa de eliminar este problema, procedeu-se a diluição dos extratos obtidos de KCl (mol L⁻¹), em 5 e 10 vezes, alcançando a concentração de 0,2 e 0,1 mol L⁻¹, respectivamente. Os resultados nos gráficos da Figura 2 ilustram as correlações entre o extrato concentrado e as 2 diluições. Observa-se que houve correlações positivas para as determinações de Ca e Mg quando utilizado o extrato de KCl diluído. Para o Al, observou-se que, na diluição dos extratos de amostras com baixa concentração do elemento, os valores apresentaram-se abaixo do limite de detecção. No entanto, para aqueles que estavam dentro do limite, obteve-se coeficientes adequados, sendo estes resultados apresentados na Figura 2. Isso indica que a possibilidade de proceder com a diluição sem que haja prejuízo com a qualidade da análise para Ca e Mg. Para o Al esta qualidade não poderá ser assegurada nas baixas concentrações no extrato.

Tabela 1. Análise granulométrica, pH, capacidade de troca catiônica e média, intervalo de confiança (IC) e desvio padrão (DP) de cálcio, magnésio e alumínio das amostras de referência do PAQLF.

Solo	Argila	Silte	Areia	pH	CTC	Ca			Mg			Al		
						Média	IC	DP	Média	IC	DP	Média	IC	DP
g kg ⁻¹			H ₂ O	cmol _c dm ⁻³	cmol _c dm ⁻³									
1	100	76	824	4,50	4,73	0,43	0,30 – 0,60	0,09	0,20	0,10 – 0,30	0,07	1,0	0,7 – 1,4	0,2
2	360	120	520	5,20	7,26	2,1	1,4 – 2,7	0,3	1,5	0,8 – 2,0	0,4	0,13	0,10 – 0,20	0,04
3	480	316	204	5,60	21,82	10,5	8,0 – 13,2	1,4	5,0	3,2 – 6,9	0,9	0,15	0,10 – 0,20	0,04
4	340	106	554	6,54	9,39	4,5	3,3 – 5,7	0,6	2,6	1,7 – 3,6	0,5	0,01	0,00 – 0,00	0,02
5	180	132	688	4,55	7,72	0,47	0,30 – 0,60	0,08	0,3	0,2 – 0,5	0,1	1,40	1,1 – 1,7	0,2
6	344	140	511	4,53	9,52	0,9	0,6 – 1,2	0,2	0,8	0,6 – 1,1	0,1	1,2	0,8 – 1,5	0,2
7	318	179	503	6,09	14,89	6,0	4,6 – 7,4	0,7	3,5	2,2 – 4,7	0,6	0,01	0,00 – 0,00	0,04
8	527	228	250	4,73	12,31	1,7	1,2 – 2,2	0,3	1,4	0,9 – 1,9	0,3	2,1	1,5 – 2,8	0,35
9	151	93	753	5,99	6,88	2,9	2,2 – 3,5	0,3	1,4	0,9 – 1,9	0,2	0,05	0,00 – 0,01	0,03
10	39	38	897	5,79	2,58	0,7	0,5 – 1,0	0,1	0,4	0,2 – 0,6	0,1	0,02	0,00 – 0,10	0,03
11	241	118	635	5,00	7,15	2,1	1,7 – 2,6	0,2	0,9	0,5 – 1,2	0,2	0,2	0,1 – 0,3	0,07
12	227	190	587	5,58	11,60	3,6	2,5 – 4,6	0,5	3,0	2,0 – 4,0	0,5	0,06	0,00 – 0,10	0,04
13	241	118	636	5,14	7,61	1,7	1,20 – 2,30	0,4	1,4	1,0 – 1,8	0,3	0,20	0,10 – 0,30	0,07
14	169	89	723	5,20	4,97	0,15	0,10 – 0,20	0,02	0,70	0,10 – 1,0,	0,02	0,25	0,19 – 0,69	0,04
15	740	97	163	3,70	14,14	0,40	0,10 – 0,70	0,05	0,30	0,10 – 0,70	0,05	0,30	0,18 – 0,70	0,05

Tabela 2. Teores de Ca, Mg e Al determinados pelas técnicas analíticas da volumetria, ICP-AES e EAA.

Solo	Ca		Mg		Al	
	Volumetria	ICP-OES	Volumetria	ICP-OES	Volumetria	ICP-OES
	cmol _c dm ⁻³					
1	0,0b	0,23a	0,47a	0,10b	0,73	0,57
2	1,77a	1,13b	1,30a	0,80b	0,10a	0,0b
3	8,77a	5,73b	4,70a	2,97b	0,17a	0,00b
4	0,0b	0,3a	0,77a	0,20b	1,10a	0,80b
5	3,80a	2,57b	2,37a	1,53b	0,00	0,00
6	0,60a	0,47b	0,80a	0,47b	0,97a	0,67b
7	1,33a	0,97b	1,43a	0,90b	1,27a	1,00b
8	1,33a	1,00b	1,33a	0,80b	1,73	1,43
9	2,37a	1,67b	1,40a	0,87b	0,00	0,00
10	0,57a	0,37b	0,40a	0,20b	0,00	0,00
11	5,03a	3,50b	3,37a	2,67b	0,00	0,00
12	3,33a	2,27b	3,00a	1,77b	0,10a	0,00b
13	1,50a	1,00b	1,37a	0,80b	0,20a	0,10b
14	1,17a	0,90b	0,77a	0,40b	0,30a	0,20b
15	0,00b	0,20a	0,43a	0,10b	2,17a	1,70b

Obs.: médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Tabela 3. Equações e coeficientes de correlação de Pearson (r) na comparação das técnicas analíticas titulométrica em relação à espectrofotometria (ICP-OES) usando solução extratora de KCl 1,0 mol L⁻¹.

Elemento	Equação	r
Ca	y= 0,6413x+24,809	0,9987
Mg	y= 0,6763x-16,012	0,9932
Al	y= 0,8063x-3,2469	0,9972

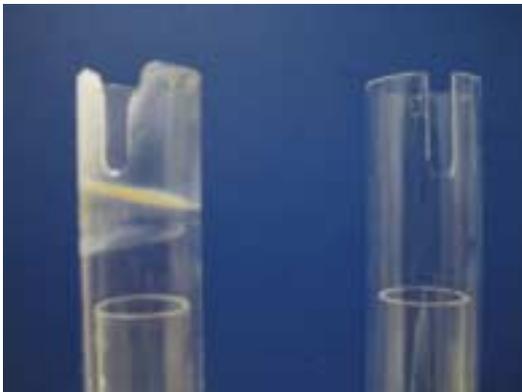


Figura 1. Aspectos da tocha no ICP-OES (A) e da erosão do material devido à abrasão que levou à desvitrificação (B e C).

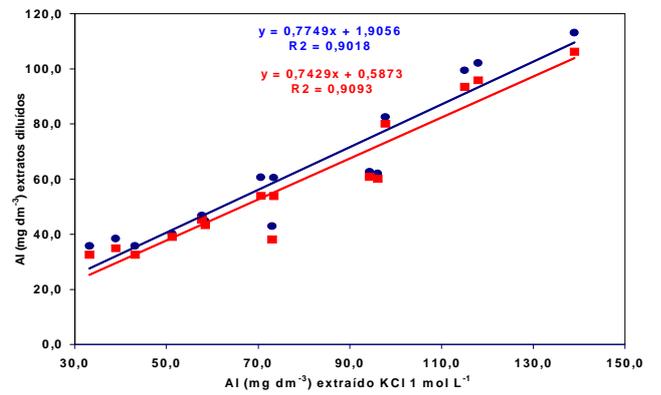
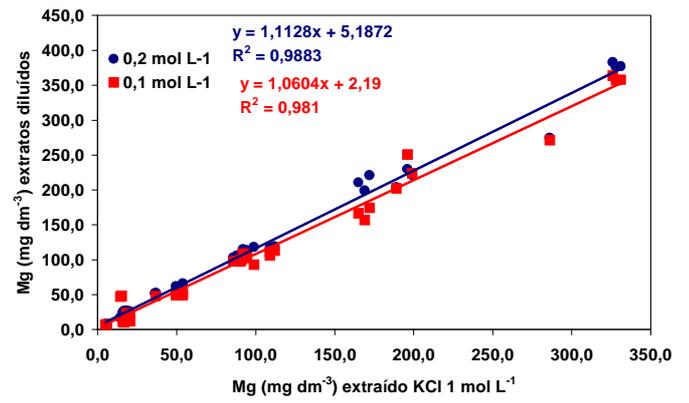
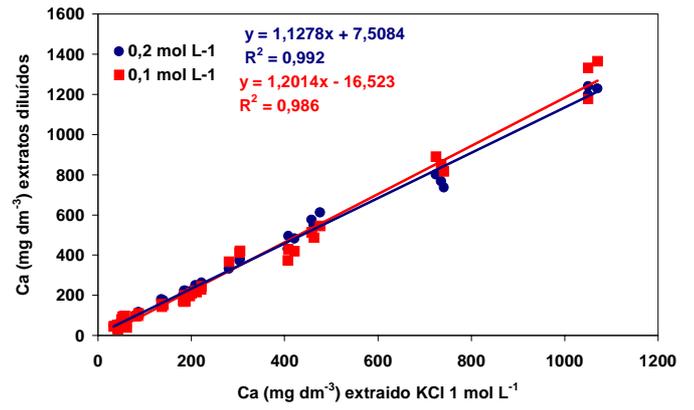


Figura 2. Gráficos das correlações entre as soluções diluídas de KCl nas concentrações de 0,1 e 0,2 mol L⁻¹ e a solução de KCl 1 mol L⁻¹ para as determinações de Ca, Mg e Al no ICP-OES.

Conclusões

Dentro das condições testadas, os resultados permitem concluir que:

- Pode-se utilizar técnicas multi-elementares como a de ICP-AES, em lugar das técnicas de titulação complexométrica para determinar a disponibilidade de Ca, Mg e Al, trocáveis no solo.
- A diluição é uma alternativa viável, que pode atenuar a erosão vítrea, pois uma vez diluída a solução extratora menor será a presença de sólidos na suspensão nebulizada.

Agradecimentos

Às assistentes de operações Simone Pimenta Pérez e Lilian Cunha de Oliveira pelo auxílio na execução das determinações por titulometria das amostras.

Referências Bibliográficas

- BARNHISEL, R.; BERTSCH, P. M. Aluminum. In: PAGE, A. L.; MILLER, R. H.; KEENEY, D. R. (Ed.) **Methods of soil analysis**. Part 2. Chemical and Microbiological properties. 2.ed. Madison: Soil Science Society of America, 1982. p. 275-300.
- BERNARDI, A. C. C.; SILVA, C. A. **Programa de análise de qualidade de laboratórios de fertilidade (PAQLF) que usam o método Embrapa: desempenho em 2000**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2001. 8 p. (Embrapa Solos. Comunicado Técnico, 6).
- BERNARDI, A. C. C. **Programa de análise de qualidade de laboratórios de fertilidade (PAQLF) que usam o método Embrapa: resultados de 2001**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2002. 12 p. (Embrapa Solos. Comunicado Técnico, 11).
- BERNARDI, A. C. C. **Programa de análise de qualidade de laboratórios de fertilidade (PAQLF) que usam o método Embrapa: resultados de 2002**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2003. 14 p. (Embrapa Solos. Comunicado Técnico, 14).
- BERNARDI, A. C. C.; SILVA, C. A.; PÉREZ, D. V.; MENEGUELLI, N. A. Analytical quality program of soil fertility laboratories that adopt Embrapa methods in Brazil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 33, n. 15-18, p. 2661-2672, 2002.
- CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000. 606 p.
- FITTS, J. W. Proper soli fertility evaluation as na key to increse crop yields. In: HERNANDO, V. (Ed.) **Fertilizers, crop quality and economy**. Amsterdam: Elsevier. 1974. p. 5-44.
- LANYON, L. E.; HEALD, W. R. Magnesium, calcium, strontium, and barium. In: PAGE, A. L.; MILLER, R. H.; KEENEY, D. R. (Ed.) **Methods of soil analysis**. Part 2. Chemical and Microbiological properties. 2.ed. Madison: Soil Science Society of America, 1982. p. 247-273.
- RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001. 285 p.
- RAIJ, B. van; BATAGLIA, O. C. Análises de laboratório. In: OLIVEIRA, A. J.; GARRIDO, W. E.; ARAÚJO, J. D.; LOURENÇO, S. (Coord.) **Métodos de pesquisa em fertilidade do solo**. Brasília: EMBRAPA-SEA. 1991. p. 81-101. (EMBRAPA-SEA. Documentos, 3).
- SILVA, F. C.; EIRA, P. A.; BARRETO, W. O.; PÉREZ, D. V.; SILVA, C. A. **Manual de métodos de análises químicas para avaliação da fertilidade do solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1998. 56 p. (Embrapa-CNPS. Documentos, 3).
- SOLTANPOUR, P. N.; JONES JR., J. B.; WORKMAN, S. M. Optical emission spectrometry. In: PAGE, A. L.; MILLER, R. H.; KEENEY, D. R. (Ed.) **Methods of soil analysis**. Part 2. Chemical and Microbiological properties. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America, 1982. p. 29-65.

Circular Técnica 21

Exemplares desta edição podem ser obtidos na
Embrapa Solos

Endereço: Rua Jardim Botânico, 1.024 Jardim Botânico. Rio de Janeiro, RJ. CEP: 22460-000

Fone: (21) 2274.4999

Fax: (21) 2274.5291

E-mail: sac@cnps.embrapa.br

http://www.cnps.embrapa.br/solosbr/conhecimentos.html

1ª edição

1ª impressão (2003): 300 exemplares

Expediente

Supervisor editorial: Jacqueline S. Rezende Mattos

Revisão de texto: André Luiz da Silva Lopes

Tratamento das ilustrações: Jacqueline S. R. Mattos

Editoração eletrônica: Jacqueline Silva Rezende Mattos