

## DETERMINAÇÃO DO CARBONATO DO SOLO CAFEIEIRO POR ANÁLISE EM FLUXO<sup>1</sup>

Viviane GRASSI - UEL; Mário MIYAZAWA – IAPAR, miyazawa@pr.gov.br; Marcos A. PAVAN - IAPAR; Marcos Y. KAMOGAWA – UF São Carlos

**RESUMO:** O objetivo deste estudo foi desenvolver um método de sistema de análise em fluxo acoplado ao pervaporação para determinação direta de carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$ , do solo cafeeiro. O módulo de pervaporação consiste de uma frasco com volume de 10 mL e uma rolha com dois orifícios, para entrada e saída de gás. Ao módulo de pervaporação foi acrescentado diretamente 1,0g da amostra de solo e um volume de 1,0 mL de HCl 1,0 M, promovendo assim a evolução de carbonato e/ou bicarbonato presentes na amostra. O  $\text{CO}_2$  foi transportado por um fluxo de ar para a câmara de difusão, passando através de uma membrana hidrofóbica PTFE e foi capturado por um fluxo de água deionizada. O fluxo de água foi para a célula condutivimétrica para detecção. A curva analítica foi preparada com  $\text{CaCO}_3$  com concentrações variando de 1,0 à 50,0  $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$  presentes ( $r = 0,9957$ ,  $y = -0,085x^2 + 12,21x + 124,07$ ) O limite de detecção foi de 0,18  $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$  de  $\text{CO}_2/\text{CO}_3^{2-}$ , a frequência analítica de 20 amostras por hora e o erro médio de 3,1%. O sistema pode ser aplicado no estudo da cinética do  $\text{CaCO}_3$  para amostras de um solo cafeeiro ácido e determinação de  $\text{CaCO}_3$  residual no solo.

**PALAVRAS CHAVE:** Adubação; solo ácido; FIA; condutivimetria

**ABSTRACT:** The objective of this study was to develop a continuous flow system coupled with pervaporation for the direct residual  $\text{CO}_3^{2-}$  determination in soil. The pervaporation module consists of a glass flask with a volume of 10 ml and a rubber cork with two orifices, for inlet and outlet gas. 1.0 g of soil sample and a volume of 1.0 ml M HCl, were added promoting the  $\text{CO}_2$  evolution from the carbonate and/or bicarbonate present in the sample. The  $\text{CO}_2$  was transported by an air flow to the gas diffusion chamber, passing through a hydrophobic PTFE membrane and was captured by deionized water. The water flow was directed the conductimetric cell for detection. The analytical reference curve used was the matrix matching to approach with  $\text{CaCO}_3$  concentration varying from 0.0 to 50.0  $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$  presented ( $r = 0.9957$ ,  $y = -0.085x^2 + 12.21x + 124.07$ ). The detection limit was 0.18  $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$  to  $\text{CO}_2/\text{CO}_3^{2-}$ , the analytical frequency was 20 sample  $\text{h}^{-1}$  and the mean division error was 3,1%. The system could be applied to studies of  $\text{CaCO}_3$  kinetic for acid soil sample and for residual  $\text{CaCO}_3$  determination in soil.

**KEY WORDS:** Lime; soil acid; FIA; conductivimetry

### INTRODUÇÃO

A acidez é uma das principais características dos solos brasileiros. A maioria destes solos apresentam teores tóxicos de alumínio e baixos teores de cálcio, características que reduzem a produtividade da cultura do café. A melhor faixa de pH para cultura de *Coffea arabica* está entre 6,0 e 6,5 porque nesta faixa há o melhor equilíbrio de disponibilidade de nutrientes, tanto de macro como de micronutrientes, e não há quantidades prejudiciais de alumínio, de ferro e de manganês. Os materiais mais utilizados na correção dos solos ácidos são o calcário dolomítico ( $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ ) e o calcítico ( $\text{CaCO}_3$ ), estes materiais elevam pH e neutralizam a toxidez do Al. Os carbonatos de cálcio e magnésio 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 solo. Entretanto em áreas de culturas perenes, a aplicação do calcário na superfície do solo associada ao manejo de resíduos vegetais, tem observado aumentos no valor de pH e nos teores de Ca e Mg e na redução do teor de Al até camada subsuperficial. Essa redução da acidez em profundidade, nestes sistemas de produção tem sido 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 (Pavan, 1994; Oliveira e Pavan, 1996; Caires et al., 1999). Por isso, após longo tempo de aplicação, espera-se um acúmulo de Ca e um aumento de pH na camada superficial, devido sua baixa mobilidade no solo. Mas, raras vezes observa-se estes fatos, principalmente em solos arenosos. Há duas possibilidades do não acúmulo de Ca e não aumento de pH na

<sup>1</sup> Trabalho financiado pelo Consórcio Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento do Café – CBP&D-Café/CNPq/PIBIC

superfície do solo. A primeira seria baixa cinética de reação do calcário no solo e a segunda seriam a lixiviação do Ca pelo processo semelhante ao observado em plantio direto. Para esclarecer esta dúvida é necessário monitorar teores de Ca e Mg trocáveis, pH e  $\text{CO}_3^{2-}$  do perfil do solo. Há poucos laboratórios que dispõem de métodos para determinar  $\text{CO}_3^{2-}$  do solo em larga escala, que apresentem sensibilidade analítica e que possa monitorar a decomposição do calcário no solo. Visando aumentar sensibilidade dos métodos de determinação do  $\text{CO}_3^{2-}$  dos solos e associar a facilidade da técnica de pervaporação na separação do  $\text{CO}_2$  liberado dos solos, desenvolveu-se um método de determinação do  $\text{CO}_3^{2-}$  residual do calcário aplicado em solos ácidos. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um método de determinação do  $\text{CO}_2/\text{CO}_3^{2-}$  da amostra sólida do solo cafeeiro por condutivimetria em sistema FIA integrada a pervaporação.

## MATERIAL E MÉTODOS

Transferiu-se 1,0 g de amostra de solo, partículas menores que 1,0 mm, para um módulo de pervaporação. O módulo de pervaporação foi conectado manualmente ao sistema FIA. Um volume de 1,0 mL de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> foi injetado através do tubo plástico atingindo no fundo do frasco. A solução de HCl foi carregada por um fluxo de ar purificado, com vazão de 3,7 mL min<sup>-1</sup>, que consiste na sucessiva passagem do ar por uma solução de NaOH 2,0 mol L<sup>-1</sup> e solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup>. O gás  $\text{CO}_2$  desprendido no módulo de pervaporação foi carregado para a câmara de difusão, onde o gás foi difundido através de uma membrana de teflon<sup>®</sup> hidrofóbica. O gás  $\text{CO}_2$  difundido, foi capturado em H<sub>2</sub>O deionizada, isenta de  $\text{CO}_2$ , com vazão de 0,7 mL min<sup>-1</sup> e o sinal analítico foi detectado por condutivímetro. Após atingir o pico máximo do sinal analítico, o injetor de FIA foi comutado para preencher o volume da alça de HCl, concomitantemente efetuou-se a limpeza da câmara de difusão com H<sub>2</sub>O deionizada, isenta de  $\text{CO}_2$ , a uma vazão de 3,8 mL min<sup>-1</sup>. A concentração de  $\text{CO}_2$  foi estimada por curva analítica. O esquema do sistema FIA integrado a pervaporação para a determinação de  $\text{CO}_3^{2-}$  da amostras de solo encontra-se ilustrado na figura 1.

O gás  $\text{CO}_2$  desprendido do solo pela adição do HCl é resultante de várias formas encontrados no solo. As espécies dominantes são função do pH, do teor da matéria orgânica, da concentração salina, do potencial oxidação e redução do solo, as possíveis formas de  $\text{CO}_2$  são: a)  $\text{CO}_2$  adsorvidos nos sítios de troca das partículas do solo, b)  $\text{H}_2\text{CO}_3$  e  $\text{HCO}_3^-$  dissolvidos na solução do solo e c)  $\text{CO}_3^{2-}$  propriamente dito ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$ ), por esta razão, a quantidade de  $\text{CO}_3^{2-}$  determinado neste método foi simbolizado de  $\text{CO}_2/\text{CO}_3^{2-}$ .

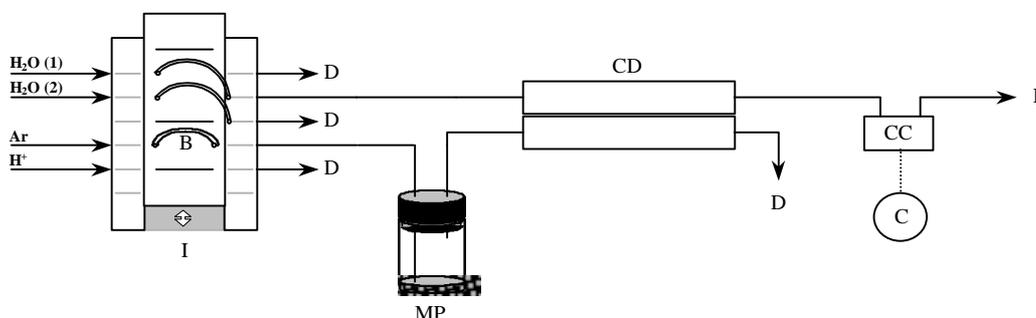


Figura 1- Diagrama do sistema FIA integrada a pervaporação. As três peças retangulares representam um esquema do injetor-comutador (I), sendo as duas peças externas fixas e a central móvel. CD, câmara de difusão gasosa; CC, célula condutivimétrica; C, condutivímetro; MP, módulo de pervaporação e D, descarte.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os experimentos preliminares foram realizados para a otimização do sistema em fluxo proposto onde foram avaliadas as seguintes variáveis: a) relação entre a quantidade de amostra e volume de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>; b) quantidade de amostra de solo; c) temperatura do módulo de pervaporação; d) vazões dos fluxos de ar carregador e H<sub>2</sub>O; e) comparação de métodos.

### Relação solução/solo

A relação volume de ácido e massa de amostra, é um critério importante que influencia diretamente na sensibilidade e reprodutibilidade do método (Kubáň, 1992). Volumes pequenos de ácido em relação à massa de amostra, pode ocorrer 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<sup>-1</sup> no sinal analítico entre 0,5/1,0; 1,0/1,0; 1,0/0,5 e 0,5/2,0 (g/mL).

A maior variação no sinal analítico foi observada para relação de 1,0 mL de HCl e 1,0 g de amostra, os valores relativos médios das demais relações (solo/solução) 0,5/1,0; 1,0/0,5 e 2,0/0,5 foram: 66%, 54% e 62%, respectivamente em relação a 1,0/1,0 (solo/solução). Para todos os experimentos subsequentes foram utilizadas relações de 1,0/1,0 (m/v).

#### Massa de amostra

Foi avaliado o efeito da variação da quantidade de amostra de solo: 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 g no sinal analítico na determinação de  $\text{CO}_2/\text{CO}_3^{2-}$  (FIGURA 2).

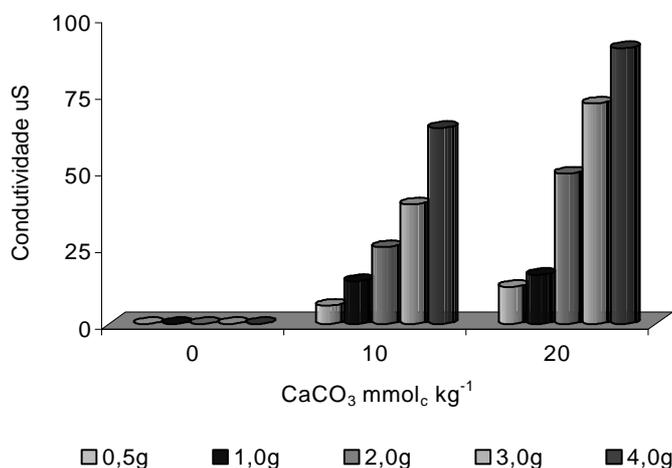


FIGURA 2: Efeito da variação da quantidade de amostra no sinal analítico.

As variações dos sinais analíticos,  $\Delta\mu\text{S}$ , relativo médio obtido na concentração de 20  $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$  de  $\text{CO}_3^{2-}$  foram: 13%, 17%, 54% e 80%, respectivamente para 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 g de amostra de solo. Esta figura mostra que para amostras de baixa concentração de  $\text{CaCO}_3$  sugere utilizar 4,0 g de solo, por outro lado, para solos de alta concentração de  $\text{CaCO}_3$  recomenda-se massa menor que 1,0 g. Para as amostras de solo de origem calcário, necessitou de uma diluição da amostra em material sólido inerte, uma vez que violento desprendimento de alta quantidade de  $\text{CO}_2$  foi observado durante adição de HCl, podem transportar a suspensão para câmara de difusão de gás, comprometendo assim a difusão.

#### Vazão do carregador e da água

Avaliou-se o efeito da vazão de fluxo de água e do ar purificado no transporte da solução de HCl 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  sobre o sinal analítico. Os sinais analíticos da vazão de 0,7; 1,1 e 1,7  $\text{mL min}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}$  e 3,7; 4,3 e 6,6  $\text{mL min}^{-1}$  de ar carregador, para amostra de solo contendo 20,0  $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$   $\text{CO}_3^{2-}$ , foram 434; 395 e 327  $\Delta\mu\text{S}$ , respectivamente. Como era previsto, o maior sinal foi para menor vazão de água e de ar.

#### Curva Analítica

A curva analítica de  $\text{CO}_3^{2-}$  foi preparada através do  $\text{CaCO}_3$  qualidade PA. em solo ácido, seco a 105° C menor que 0,25 mm, as concentrações foram de 0,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0 e 50,0  $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$ . A equação da curva analítica foi:  $Y = -0,0855x^2 + 12,208x + 124,07$ ;  $R^2 = 0,9957$ .

A não linearidade da curva analítica do  $\text{CO}_3^{2-}$  é típica do ácido fraco  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , 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 e conseqüentemente um sinal maior. Isso ocorre devido a uma maior transferência de massa pelo aumento da pressão de vapor no interior da câmara. Foram avaliados os efeitos das temperaturas de 24°C, 44°C, 64°C e 80°C no sinal analítico.

As variações médias relativas dos sinais analíticas de 24 °C e 44 °C foram 68% e 88%, respectivamente do 64°C. O sistema de módulo de pervaporação dos experimentos posteriores foram aquecidos a 64 °C.

#### Precisão do método

O erro médio de 10 determinações consecutivas de amostras de solos contendo 10 e 25  $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$  de  $\text{CO}_3^{2-}$  foi de 3,1%. E o limite de detecção das amostras de solos contendo 0,0; 0,2; 0,5 e 2,5  $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$  de  $\text{CO}_3^{2-}$  determinados por seis vezes consecutivas foi de 0,18  $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$ .

#### Comparação de método

O teor de  $\text{CO}_3^{2-}$  de 12 amostras de solos foi determinado por método proposto e os valores foram comparados ao método FIA desenvolvido por Kawazaki et al. (2000). Os intervalos das concentrações de

$\text{CO}_3^{2-}$  das amostras de solos foram 0,65 a 88,3  $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$ . A figura 3 está ilustrando o gráfico da correlação entre dois métodos de determinação de  $\text{CO}_3^{2-}$ .

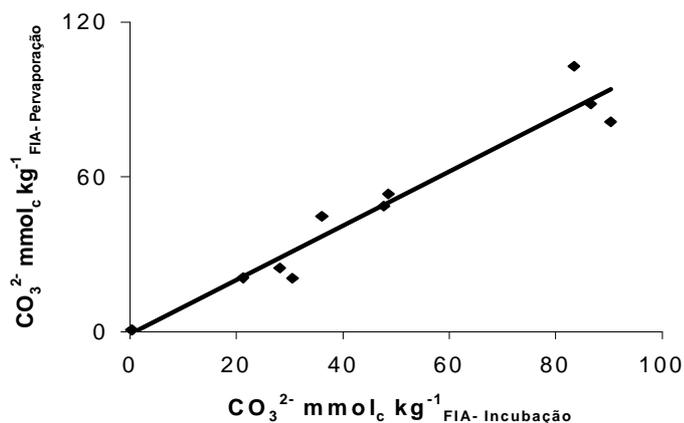


FIGURA 3: Comparação entre métodos FIA-pervaporação e FIA-incubação (Kawasaki et al., 2000) na determinação de  $\text{CO}_3^{2-}$  do solo.

Os valores dos dois métodos foram concordantes e a equação da correlação entre dois métodos foi:  $y = 1,0495x - 0,822$ ;  $R^2 = 0,9549$ . As vantagens do método proposto comparado com o utilizado por Kawasaki et al. (2000) foram maior estabilidade da linha de base da condutivimetria da FIA e maior durabilidade da membrana de teflon por não entrarem em contato com a solução da amostra acidificada. A outra vantagem foi a dispensa do uso do frasco de captação de  $\text{CO}_2$  desprendido da amostra e o tempo gasto na captura de gás por solução de  $\text{NaOH}$ . O sistema de captação requer cuidado na vedação da tampa do frasco para evitar evasão do gás desprendido da amostra e também evitar a contaminação por  $\text{CO}_2$  atmosférico.

### CONCLUSÃO

O método é aplicável no estudo na cinética da reação química do  $\text{CaCO}_3$  aplicado em solo ácido cafeeiro e na determinação de  $\text{CaCO}_3$  residual aplicado no solo. O limite de detecção foi de 0,18  $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$  de  $\text{CO}_2/\text{CO}_3^{2-}$  e com velocidade analítica de 20 amostras  $\text{h}^{-1}$ .

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- CARIES, E.F.; FONSECA, A.F.; MENDE, J.; CHUEIRI, W. A.; MADRUGA, E.F.; *Revista Brasileira de Ciência do solo*, 1999, 23 (2):315-327.
- AWAZAKI, L. I.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A.; FRANCHINI, J. C.; *Química Nova*, 23:560-562, 2000.
- KUBÁÑ, V.; *Critical Rev. Anal. Chem.*, 1992, 23 (5): 323-354
- OLIVEIRA, E. L.; PAVAN, M. A.; *Soil and Tillage Research*, 1996, 38:47-57.
- PAVAN, M.A.; *Revista Brasileira de Fruticultura*, 1994, 16(1):86-91.

## **AVISO**

ESTA PUBLICAÇÃO PODE SER ADQUIRIDA NOS  
SEGUINTE ENDEREÇOS:

### **FUNDAÇÃO ARTHUR BERNARDES**

Edifício Sede, s/nº. - Campus Universitário da UFV  
Viçosa - MG  
Cep: 36571-000  
Tels: (31) 3891-3204 / 3899-2485  
Fax : (31) 3891-3911

### **EMBRAPA CAFÉ**

Parque Estação Biológica - PqEB - Av. W3 Norte (Final)  
Edifício Sede da Embrapa - sala 321  
Brasília - DF  
Cep: 70770-901  
Tel: (61) 448-4378  
Fax: (61) 448-4425