

DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO «TROCÁVEL» EM SOLOS, POR FOTOMETRIA DE CHAMA (*)

R. A. CATANI e N. A. DA GLÓRIA

Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"
Universidade de S. Paulo — Piracicaba

INTRODUÇÃO

A determinação do cálcio "trocável" em solos se reveste de elevada importância, quando se considera que o citado cátion contribui com cerca de 80% do teor de bases trocáveis de muitos solos.

A extração do teor "trocável" de cálcio dos solos do Estado de S. Paulo, pode ser feita com solução 0,05 normal de HNO_3 , uma vez que os dados assim obtidos, são equivalentes aos fornecidos quando se faz a extração com solução normal de acetato de amônio, com $\text{pH} = 7$ (CATANI & KUPPER, 1949).

O método analítico mais usado para a determinação do cálcio em solos, e em outros materiais, é o baseado na titulação do ácido oxálico, procedente do oxalato de cálcio, com permanganato de potássio. Apesar desse método oferecer precisão e exatidão elevadas, a sua morosidade tem levado muitos pesquisadores a investigarem métodos mais rápidos.

Dentre os métodos rápidos de determinação do cálcio "trocável", o baseado na fotometria de chama tem merecido a atenção de diversos autores, conforme citam BURRIEL MARTI & RAMIREZ-MUÑOZ (1957). Entretanto, o método de determinação de cálcio por fotometria de chama tem apresentado uma certa dificuldade na obtenção de dados precisos e exatos, em virtude da interferência de diversos íons. Assim, a presença dos íons alumínio, fosfato, ferro e manganês nos extratos de solos, tornam necessário um tratamento prévio da solução, com a finalidade de atenuar ou eliminar as interferências provocadas pelos citados íons (DINNIN, 1960; PRATT & BRADFORD, 1960; WILLIAMS, 1960).

(*) Trabalho executado com aparelhamento doado pela Fundação Rockefeller.

O objetivo do presente trabalho foi estudar a determinação do cálcio trocável, por fotometria de chama, em solos do Estado de São Paulo, procurando eliminar ou atenuar as interferências de diversos íons.

MATERIAL E MÉTODOS

O material constituiu-se de 10 amostras de solos de diversos tipos, cujas características são apresentadas no quadro I. Tais características foram obtidas, segundo métodos já descritos (CATANI, GALLO & GARGANTINI, 1955).

Quadro I — Características dos solos usados para o estudo da determinação do cálcio por fotometria de chama
Em 100 g de terra fina seca ao ar

Terra n.º	pH	Teor total em g		Teor trocável em e. mg			
		C	N	K+	Mg++	PO ₄ ⁻³	H+
1	6,20	1,59	0,153	0,12	0,63	0,04	4,65
2	6,10	1,46	0,154	0,10	0,60	0,09	4,70
3	5,10	0,71	—	0,05	—	0,03	—
4	5,85	0,45	0,080	0,23	—	0,13	3,13
5	6,60	0,62	0,130	0,20	0,70	0,29	1,61
6	6,75	1,10	0,180	0,18	2,05	0,22	3,39
7	5,40	0,88	0,083	0,18	0,42	0,31	—
8	4,90	1,37	0,210	0,11	0,43	0,07	3,84
9	4,80	1,06	0,081	0,20	0,23	0,81	—
10	5,20	0,80	0,059	0,21	0,46	0,54	—

O aparelho usado foi um fotômetro de chama Coleman, modelo 21, com filtro para cálcio. Usou-se chama de butano e oxigênio, com a pressão de gases regulada em 2 e 10 psi respectivamente.

Reativos

Dos reativos usados, os que merecem menção especial são os seguintes:

Solução padrão de cálcio — Preparada a partir de CaCO₃ p.a.. Foram dissolvidos 1,250 g do sal em ácido nítrico diluído, deixou-se secar completamente e a seguir o resíduo foi dissolvido em água destilada, completando-se o volume a 500 ml. A solução assim preparada contendo 1000 ppm de Ca, constituiu a solução estoque. Por diluição da mesma com água destilada, foram preparadas as soluções padrões de menor concentração.

Solução padrão de ferro — Preparada a partir da solubilização de Fe_2O_3 p.a. em HCl .

Solução padrão de alumínio — Preparada a partir do Al metálico dissolvido em HCl .

Solução padrão de fosfato — Preparada a partir do $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ p.a.

As soluções padrões de magnésio, manganês, potássio e sódio foram preparadas a partir dos respectivos cloretos.

MÉTODOS

Relação entre leituras no fotômetro e concentração em cálcio.

A relação entre leituras no galvanômetro do aparelho e a concentração em cálcio, foi estabelecida a partir de soluções aquosas e soluções 0,02 N e 0,05 N em NH_4NO_3 . O estudo da determinação do cálcio em presença de NH_4NO_3 apresenta interesse porque a extração do cálcio do solo é executada com solução de HNO_3 , que é neutralizada com NH_4OH , resultando o mencionado sal.

As soluções aquosas de padrões de cálcio, foram preparadas da seguinte maneira: foram transferidos 1, 2, 3, 4 e 5 ml da solução estoque de cálcio, contendo 1000 ppm do elemento, para balões de 50 ml e o volume foi completado com água destilada. Obtiveram-se assim soluções 0,001 N, 0,002 N, 0,003 N, 0,004 N e 0,005 N em cálcio, respectivamente.

O nitrato de amônio foi preparado pela neutralização de HNO_3 pelo NH_4OH de modo a se obter solução 0,02 N e 0,05 N em NH_4NO_3 . Os padrões de cálcio foram adicionados e assim foram obtidas soluções 0,001 N, 0,002 N, etc., até 0,005 N em cálcio, em solução 0,02 N e em solução 0,05 N em NH_4NO_3 .

As leituras foram feitas com o aparelho ajustado de maneira a se obter uma leitura 100, queimando-se a solução pura 0,005 N em cálcio e o zero da escala do aparelho foi obtido com água destilada.

Influência de diversos íons sobre a determinação do cálcio.

O estudo da influência dos diversos cátions e ânions, sobre a determinação do cálcio, foi feito adicionando-se à solução 0,02N em NH_4NO_3 , com e sem cálcio, quantidades conhecidas de padrões dos íons interferentes. Os dados assim obtidos foram comparados com os determinados em soluções isentas de íons interferentes.

Determinação do cálcio "trocável".

A extração do cálcio foi feita na proporção de 10 g de solo para 100 ml de HNO₃ 0,05N, com agitação durante 15 minutos (CATANI, GALLO & GARGANTINI, 1955).

Tôdas as amostras de terra estudadas foram pesadas cinco vêzes para a determinação do cálcio, pelo método permanganométrico e cinco vêzes, para a determinação do citado elemento pelo fotômetro de chama. A determinação do cálcio, pelos dois métodos, foi feita após precipitação dos ions ferro, alumínio, manganês e fosfato, por hidróxido de amônio e água de bromo, conforme CATANI, GALLO & GARGANTINI (1955).

No caso especial da determinação por fotometria de chama, foram tomados 20 ou 40 ml do extrato do solo, conforme se tratasse de um solo com maior ou menor quantidade de cálcio "trocável", e após a eliminação por precipitação, de ferro, alumínio, manganês e fósforo, o volume foi completado a 50ml.

As leituras foram feitas com o aparelho ajustado para a leitura 100, com solução 0,005N em cálcio, de acôrdo com o teor de cálcio "trocável" do solo.

A relação entre as leituras obtidas no aparelho e as concentrações em cálcio foi linear, quando se empregou como referência, quer a solução 0,001N como a solução 0,005N em cálcio. Dêsse modo, as leituras do aparelho foram convertidas em e.mg Ca⁺ por 100 g de solo, multiplicando-se apenas por um fator.

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Influência de diversos ions

Em primeiro lugar foi estudada a influência do ion amônio. O quadro II resume os dados obtidos com o mencionado ion na forma de NH₄NO₃.

Quadro II — Influência do ion amônio sôbre a determinação do cálcio

NH ₄ ⁺ em ppm	Concentração da solução em ppm de cálcio					
	0	20	40	60	80	100
	leit.	leit.	leit.	leit.	leit.	leit.
0	0	20	41	60	81	100
360	0	20	40	61	80	100
900	0	20	40	60	81	100

Pode-se observar pelos dados do quadro II, que o ion amônio não exerceu qualquer influência na determinação do cálcio dentro dos limites de concentração estudados.

A interferência de outros ions, tais como ferro, alumínio, manganês, magnésio, sódio, potássio e fosfato, sôbre a determinação do cálcio em solução 0,02N em NH_4NO_3 , preparada conforme já foi descrita, pode ser observada no quadro III.

Quadro III — Influência de diversos ions, sôbre a determinação do cálcio em solução 0,02N em NH_4NO_3

Ion colocado em ppm	Concentração de cálcio		Cálcio deter- minado em ppm	Desvio porcentual
	0 ppm	50 ppm		
	leit.	leit.		
0	0	50	50	—
manganês				
4	0	49	49	— 2
8	0	50	50	0
12	0	49	49	— 2
magnésio				
10	0	50	50	0
20	0	50	50	0
50	0	50	50,5	+ 1
potássio.				
4	0	50	50	0
8	0	50	50	0
16	0	50	50	0
sódio				
2	0	50	50	0
4	0	50	50	0
8	0	50	50	0
ferro				
50	1	51	51	+ 2
100	2	52	52	+ 4
200	5	55	55	+ 10
alumínio				
50	0	28	28	— 44
100	0	22	22	— 56
200	0	20	20	— 60
fosfato				
2	0	42	42	— 16
4	0	42	42	— 16
10	0	40	40	— 20

Pelo exame do quadro III, pode-se concluir, que os cátions manganês, magnésio, potássio e sódio não afetaram a determinação do cálcio nos níveis estudados.

O cátion ferro, a partir de 100 ppm, afetou a determinação do cálcio, elevando as leituras. Com 200 ppm de ferro e 50

ppm de cálcio, a leitura obtida foi de 55, que correspondeu a um desvio percentual de + 10% de cálcio existente.

O alumínio e o fosfato deprimiram as leituras. O alumínio mesmo na proporção de 50 ppm causou um desvio percentual de - 44%, quando em presença de 50 ppm de cálcio. O ânion fosfato na proporção de 2 ppm de PO_4 ——— para 50 ppm de Ca^{++} , determinou um desvio percentual de - 16%.

Deve ser salientado, que as concentrações estudadas para os íons interferentes, foram calculadas em função de teor considerado alto para os solos do Estado de São Paulo (CATANI & GALLO, 1951; CATANI, GALLO & GARGANTINI, 1955).

Determinação de cálcio "trocável"

Considerando-se os resultados obtidos no estudo da influência de diversos íons sobre a determinação do cálcio, procurou-se eliminar os citados íons pela precipitação com hidróxido de amônio e água de bromo, conforme técnica já descrita.

Os dados obtidos na determinação do cálcio "trocável" em 10 amostras de solos de diversos tipos são apresentados no quadro IV. Nesse quadro são mostrados os resultados obtidos empregando-se o método permanganométrico e o baseado em fotometria de chama.

Conforme evidenciam os dados apresentados, o método baseado na fotometria de chama se equivale ao permanganométrico na determinação do cálcio "trocável", segundo a técnica proposta. Entretanto deve ser acentuado que a rapidez do método fotométrico supera em muito o volumétrico.

Quadro IV — Cálcio "trocável" em solos, determinado pelo método permanganométrico e por fotometria de chama (média de 5 repetições)

Solo n.º	Permanganometria e. mg/100g de solo	Fotometria de chama e. mg/100g de solo
1	3,58 ± 0,004	3,75 ± 0,040
2	2,60 ± 0,059	2,53 ± 0,026
3	0,54 ± 0,025	0,69 ± 0,034
4	0,39 ± 0,036	0,37 ± 0,020
5	3,61 ± 0,027	3,22 ± 0,044
6	9,41 ± 0,038	9,40 ± 0,074
7	1,00 ± 0,000	0,93 ± 0,001
8	1,79 ± 0,032	1,53 ± 0,069
9	1,00 ± 0,000	0,92 ± 0,000
10	0,60 ± 0,027	0,58 ± 0,033

RESUMO

O presente trabalho relata o método de determinação do cálcio "trocável" dos solos do Estado de São Paulo, baseado na fotometria de chama.

O método baseado na fotometria de chama foi comparado com o permanganométrico, através da determinação do cálcio "trocável" em 10 amostras de terra, tendo sido feitas 5 repetições com cada método.

Foi estudada também a influência de diversos íons (magnésio, manganês, potássio, sódio, ferro, alumínio e fóstato) na determinação do cálcio por fotometria de chama.

O método de determinação do cálcio "trocável" do solo, baseado em fotometria de chama forneceu resultados equivalentes ao método permanganométrico, com enorme vantagem na rapidez.

CONCLUSÕES

Os dados obtidos permitem concluir que :

a) Os íons amônio, sódio, potássio, manganês e magnésio não exerceram influência na determinação do cálcio por fotometria de chama, quando presentes nas concentrações estudadas.

b) Os íons ferro, alumínio e fóstato afetaram a determinação do cálcio.

c) O método de determinação do cálcio "trocável" do solo baseado em fotometria de chama apresentou precisão equivalente ao método permanganométrico.

Entretanto, o método da fotometria de chama é muito mais rápido do que o permanganométrico, permitindo a execução de um número mais elevado de determinações na mesma unidade de tempo.

SUMMARY

This paper describes the determination of exchangeable calcium in soils, by the flame photometric method.

A study was made concerning the interference of several ions on calcium determination by flame photometry. Iron, aluminum and phosphate interfere, when present in concentration considered high for the soils of the State of São Paulo, Brazil.

In order to compare the flame photometric method with the permanganometric method for determining exchangeable

calcium, five replications of ten soils were analysed by both methods. The ions that interfere (iron, aluminum, phosphate, etc.) were separated by ammonium hydroxide and bromine and the data obtained allow to conclude that the two methods are equivalent.

LITERATURA CITADA

- BURRIEL-MARTI & RAMIREZ MUÑOZ, 1957 — **Flame photometry**, Elsevier Publishing Company, New York, 531 pp.
- CATANI, R. A. & J. R. GALLO, 1951 — A extração do manganês e suas formas de ocorrência em alguns solos do Estado de São Paulo. **Bragantia** 11: 255-266.
- CATANI, R. A., J. ROMANO GALLO & H. GARGANTINI, 1955 — Amostragem de solo, métodos de análise, interpretação e indicações gerais para fins de fertilidade. Boletim 69, 28 pp., Instituto Agronômico de Campinas.
- CATANI, R. A. & KUPPER, 1949 — As formas “trocável” e “fixa” dos cations K, Ca e Mg nos solos do Estado de São Paulo. **Bragantia** 9: 185-192.
- DINNIN, J. I., 1960 — Releasing effects in flame photometry. Determination of calcium. **Anal. Chem.** 32: 1475-1478.
- PRATT, P. F. & G. R. BRADFORD, 1960 — Determination of exchangeable cations in soils with the Beckman Model B flame spectrophotometer. **Soil Science** 89: 342-346.
- WILLIAMS, C. H., 1960 — The use of lanthanum chloride to prevent interferences in flame photometry. Determination of exchangeable calcium in soils. **Analytica Chimica Acta** 22: 163-171.