

DETERMINAÇÃO DO CÁLCIO TROCÁVEL EM SOLOS PELO MÉTODO DO
GLIOXAL bis (2-hidroxianil)¹

V.C. Bittencourt²
R.A. Catani²
H. Bergamin Filho²
J.E. Soares³

RESUMO

Neste trabalho é apresentado um estudo sobre a determinação do cálcio trocável do solo, através do método colorimétrico do glioxal bis (2-hidroxianil). São apresentados os dados referentes às curvas de absorção e a estabilidade do glioxal e do composto cálcio glioxal, a relação entre as leituras e a concentração de cálcio em soluções padrões e a interferência de diversos íons.

Com base nos resultados encontrados, é proposta uma técnica para a determinação do elemento, em extratos de solo, obtidos com solução de cloreto de potássio 1 normal, sendo os interferentes mascarados com cianeto de potássio e trietanolamina.

Os resultados obtidos na determinação do cálcio em oito amostras de solo do Estado de São Paulo, são comparados com aqueles encontrados através do método quelatométrico do EDTA.

INTRODUÇÃO

Os métodos colorimétricos baseados no uso do glioxal bis (2-hidroxianil) têm sua origem no trabalho de BAYER (1957). Este pesquisador preparou o glioxal bis (2-hidroxianil) a partir da reação entre o o-aminofenol e aplicou-o na investigação de diversos elementos, sem ter incluído o cálcio.

¹ Entregue para publicação em 29/10/1968.

² Cadeira de Química Analítica e Físico Química. ESALQ.

³ Bolsista da Fund. de Amparo à Pesquisa do Est.de S.Paulo.

GOLDSTEIN & STARK-MAYER (1958) estabeleceram um teste qualitativo para o cálcio a partir do glioxal bis (2-hidroxi - nil) que permite a identificação de pequenas quantidades do elemento.

KERR (1960) parece ter sido o primeiro autor a usar a reação em questão para fins quantitativos. Desenvolveu um método espectrofotométrico, que segue a lei de Beer para as concentrações de 0 a 4 ppm de cálcio, empregando uma mistura constituída de 50% de álcool etílico e 50% de álcool n-butílico, como solvente para o composto colorido.

WILLIAMS & WILSON (1961) descreveram um método colorimétrico que permite a determinação de 0,5 a 10,0 ppm do elemento, através da extração do composto com clorofórmio.

Finalmente, PEASLEE (1964) empregou o método na determinação do elemento em solos.

O objetivo do presente trabalho foi o de estabelecer uma técnica de determinação do cálcio em solos, através do uso do glioxal, levando-se em conta os diversos fatores que podem causar influência no método.

MATERIAL E MÉTODOS

O material utilizado constituiu-se de 8 amostras de solos do Estado de São Paulo, cujas características são apresentadas no Quadro 1.

QUADRO 1 - Características dos solos usados para o estudo da determinação do cálcio pelo método do glioxal bis (2-hidroxianil)

Terra n°	pH	Teor trocável em e.mg/100 g de terra seca			
		Mg ²⁺	Mn ²⁺	Al ³⁺	Cu ²⁺
1	4,75	0,10	0,03	2,95	0,0021
2	4,90	0,20	0,44	1,81	0,0015
3	4,80	0,41	0,16	1,25	0,0092
4	5,40	0,35	0,15	1,60	0,0060
5	5,10	0,70	0,28	0,58	0,0120
6	5,60	0,81	0,58	0,50	0,0105
7	5,69	1,50	0,33	0,32	0,0085
8	6,00	0,85	0,08	0,45	0,0034

extraído com HNO₃ 0,05 N

extraído com HCl 1 N

extraído com HCl 0,1 N

Reativos

Dos reativos usados merecem menção especial os seguintes:

Solução estoque de cálcio. Transferir 1,2486 g de carbonato de cálcio seco para copo de 250 ml. Adicionar 15 ml de HCl 2 N e secar em banho-maria. Quando seco retomar com água destilada, transferir a solução para balão volumétrico de 1.000 ml e completar o volume. Esta solução contém 500 microgramas de cálcio por mililitro.

A partir da solução estoque de cálcio, foram preparadas soluções padrões contendo 10-20-30 e 40 microgramas do cátion por mililitro.

Solução de glioxal bis (2-hidroxianil) a 0,25%. Dissolver 0,25 g do sal em 100 ml de álcool etílico absoluto.

Solução tampão pH 12,0 - 12,6. Dissolver 10 g de hidróxido de sódio e 10 g de tetraborato de sódio em água des-

tilada e completar o volume a um litro.

Mistura de álcool etílico e álcool n-butílico. Misturar volumes iguais de álcool etílico absoluto e álcool butílico normal.

Solução de cianeto de potássio a 0,5%. Dissolver 0,5g de cianeto de potássio em 100 ml de água destilada.

Trietanolamina a 99,5%.

Métodos

Obtenção da curva de absorção e da estabilidade do glioxal e do composto cálcio-glioxal e da relação entre as absorbâncias e as concentrações de cálcio em soluções padrões

Transferiram-se para balões volumétricos de 25 mililitros, 1 ml das soluções padrões de cálcio contendo 10-20-30 e 40 microgramas do elemento por mililitro. Adicionaram-se, então, pela ordem os seguintes reativos: 1 ml de solução de KCl 1 N, 1 ml da solução tampão pH 12-12,6, 1 ml da solução de KCN 0,5%, 1 gota de trietanolamina a 99,5%, 1 ml da solução de glioxal a 0,25% e 10 ml da mistura de álcool etílico e álcool butílico. Completaram-se os volumes com água destilada, agitaram-se as soluções e obtiveram-se as leituras após vários intervalos de tempo, em espectrofotômetro Beckman, modelo "DB", equipado com comprimento de onda variável mecanicamente e com colorímetro Klett-Summerson com filtro nº 50. A solução referência empregada foi água destilada.

Influência dos diversos íons

O estudo da influência dos diversos íons, foi feito separadamente, procurando-se determinar para cada elemento, a quantidade máxima que não causa qualquer variação nas absorbâncias de soluções padrões de cálcio.

As soluções foram preparadas, transferindo-se para balões volumétricos de 25 ml, a solução padrão de cálcio e volumes variáveis da solução padrão do interferente em estudo, após o que, foram adicionados os outros reativos e seguido o procedimento já descrito.

Determinação do cálcio trocável do solo

Transferiram-se 10 g de cada amostra de terra

para frascos de Erlenmeyer de 250 ml, adicionaram-se 100 ml de solução de KCl 1 N e agitaram-se por 15 minutos. Filtraram-se os materiais, transferiram-se alíquotas de 10 ml para balões volumétricos de 100 ml e completaram-se os volumes com água destilada. Após homogeneização, transferiram-se alíquotas de volume variável, de acordo com a concentração de cálcio, para balões volumétricos de 25 ml e também, volumes variáveis de uma solução compensadora de KCl 0,1 N, de modo a manter constante a concentração de cloreto de potássio. Homogeneizaram-se novamente e adicionaram-se na ordem os seguintes reativos: 1 ml de solução tampão pH 12,0-12,6, 1 ml de solução de KCN a 0,5%, 1 gota de trietanolamina a 99,5%, 1 ml de solução de glioxal a 0,25% e 10 ml da mistura de alcoóis. Completaram-se os volumes com água destilada e agitaram-se as soluções. Após 15 minutos obtiveram-se as leituras em colorímetro Klett-Sumner son com filtro nº 50 contra a água destilada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura nº 1 mostra os dados referentes à curva de absorção do glioxal e do composto cálcio-glioxal. Verifica-se que a máxima diferença entre as absorbâncias das duas substâncias é para o comprimento de onda de 520 milimicrons, podendo-se, portanto, selecionar este valor como o mais apropriado para as determinações.

O estudo da estabilidade do composto formado nessas condições é mostrado na Figura 2, a qual evidencia que as leituras são constantes para um intervalo de tempo entre 15 e 25 minutos após a colocação dos reativos.

A Figura 3 mostra a relação entre as concentrações de soluções padrões de cálcio e as absorbâncias. Observa-se que a relação é reta, até uma concentração máxima de 40 microgramas do elemento. Nota-se também, que as retas obtidas em espectrofotômetro e colorímetro apresentam-se paralelas, mostrando, portanto, precisão equivalente.

Sendo assim, as leituras para os trabalhos de rotina podem ser obtidas em colorímetro, com o filtro adequado.

No Quadro 2 são apresentadas as quantidades máximas dos diversos íons que não interferem na determinação de até 40 microgramas de cálcio.

FIGURA 1 - Curvas de absorção do glioxal e do composto e do composto cálcio-glioxal para diversas concentrações de cálcio.

- (1) - 0 ug de Ca^{2+} /25 ml
- (2) - 10 ug de Ca^{2+} /25 ml
- (3) - 20 ug de Ca^{2+} /25 ml
- (4) - 30 ug de Ca^{2+} /25 ml
- (5) - 40 ug de Ca^{2+} /25 ml

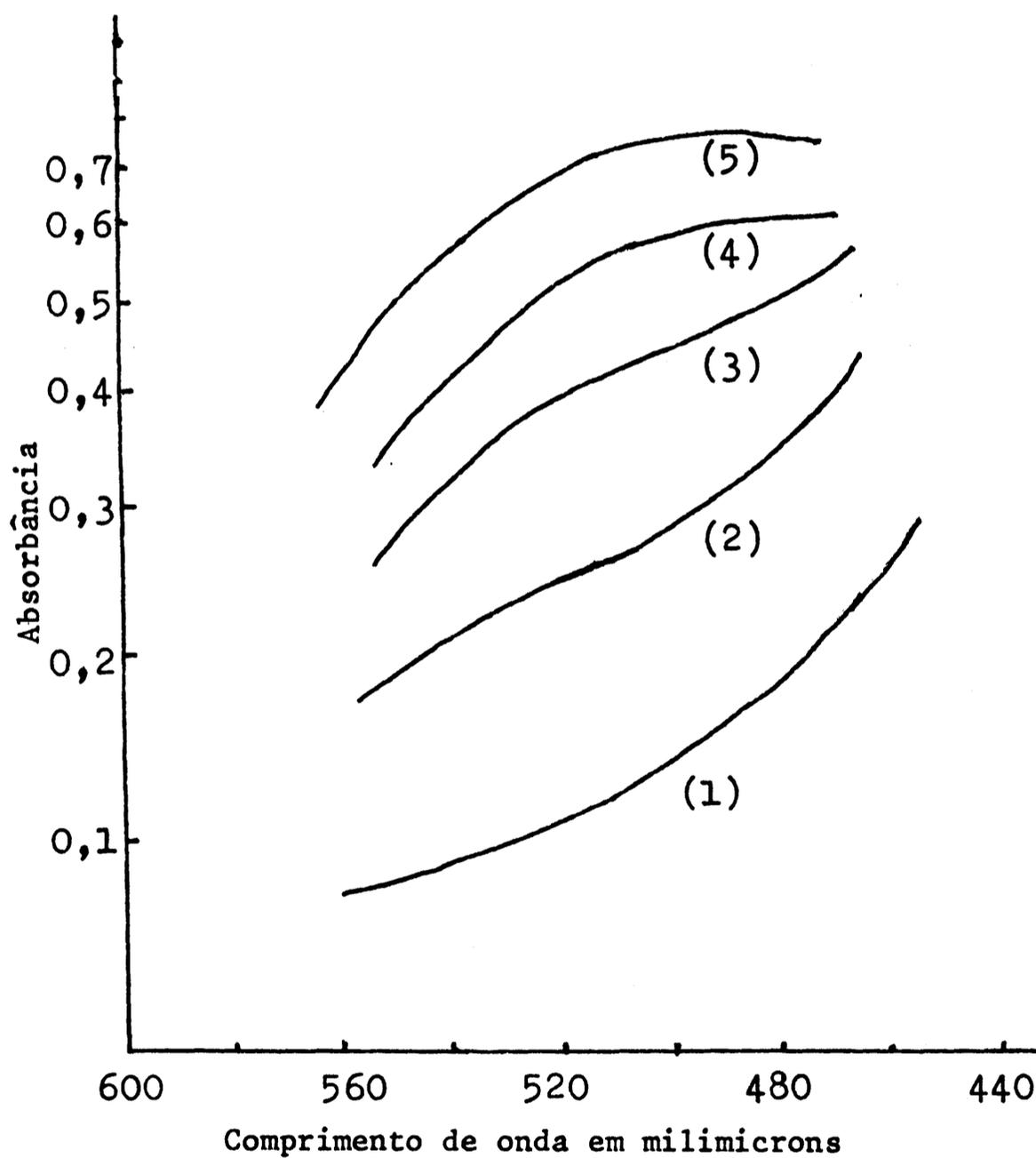


FIGURA 2 - Influência do tempo sobre a estabilidade do glioxal e do composto cálcio-glioxal

- (1) - 0 ug de Ca^{2+} /25 ml
(2) - 10 ug de Ca^{2+} /25 ml
(3) - 30 ug de Ca^{2+} /25 ml

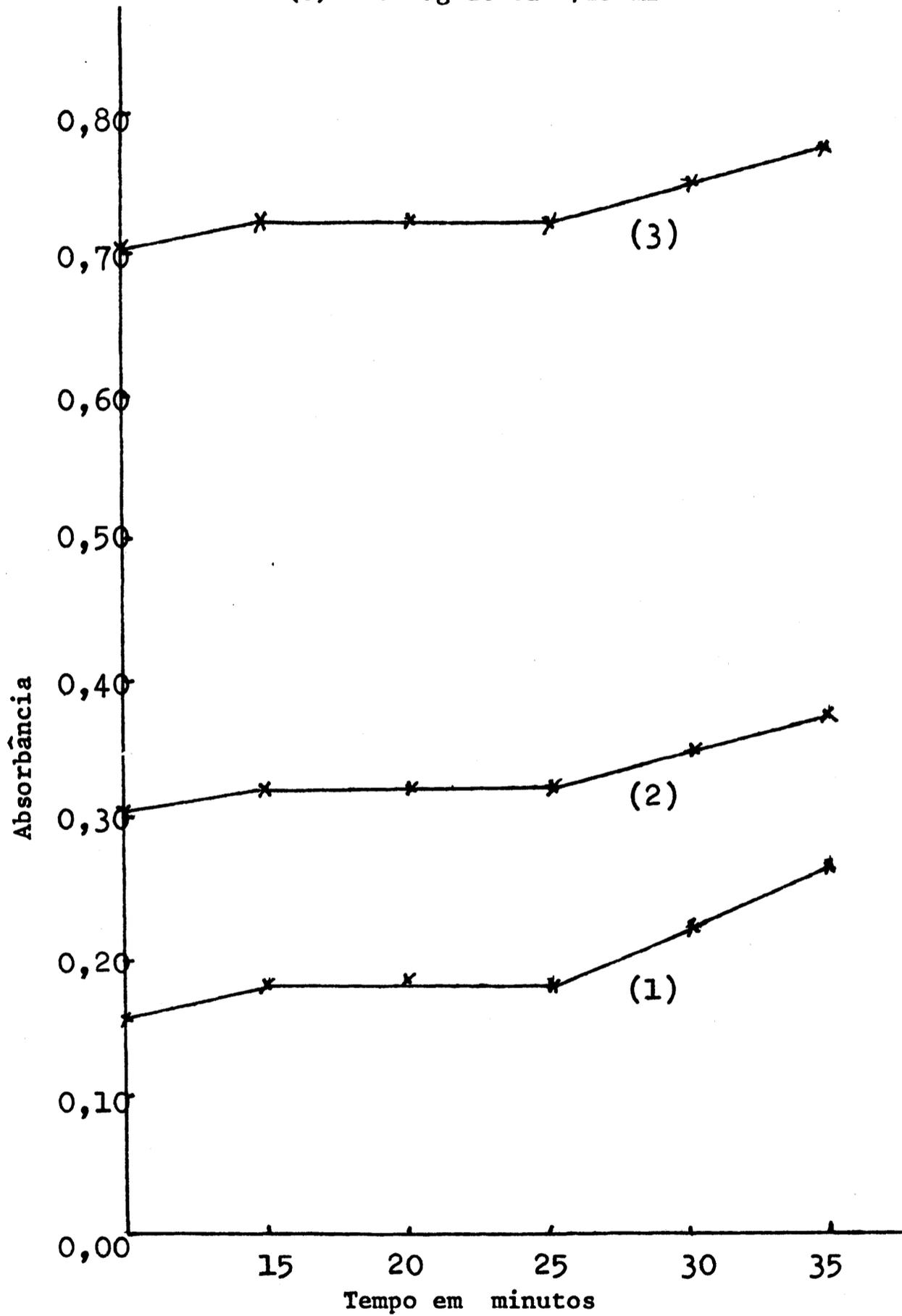
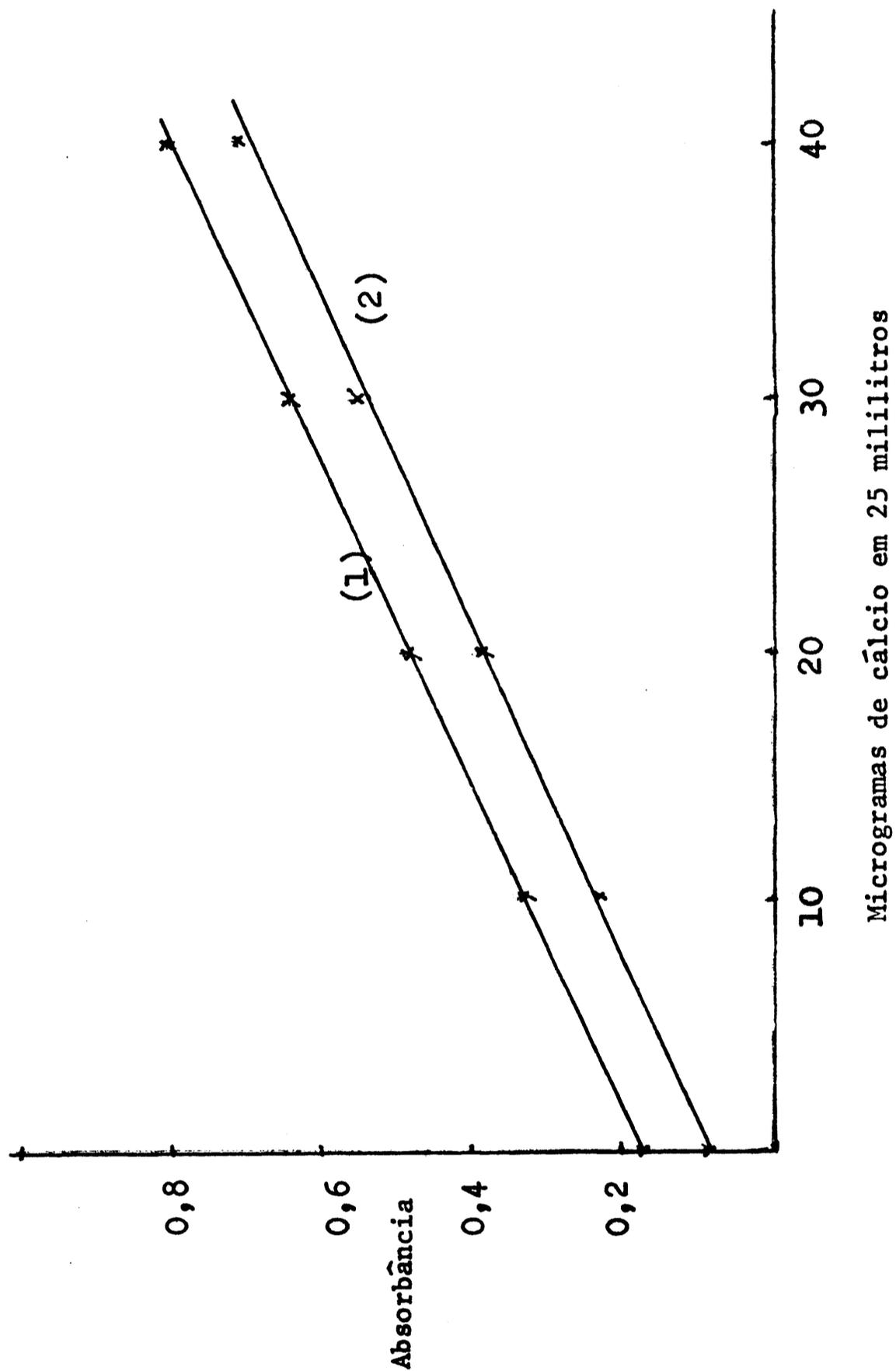


FIGURA 3 - Relação entre a concentração de soluções padrões de cálcio e as absorbâncias, obtidas em colorímetro Klett-Summerson com filtro nº 50 (1) e em espectrofotômetro com comprimento de onda de 520 milimicrons (2)



QUADRO 2 - Quantidades máximas dos elementos que não interferem na determinação do cálcio

IONS	MICROGRAMAS
SO_4^{2+}	20
Mg^{2+}	40
Cu^{2+}	15
Mn^{2+}	15
Al^{3+}	40
Fe^{3+}	30

O cobre em concentrações superiores a 15 microgramas, acarreta um aumento na absorbância do composto colorido. O manganês acima de 15 microgramas, turva a solução devido à formação de um precipitado. Concentrações de ferro superiores a 30 microgramas, interferem na determinação, apenas para concentrações de cálcio maiores que 20 microgramas, o que sugere a possibilidade de uma reação entre o glioxal e o interferente.

Os dados obtidos na determinação do cálcio trocável pelos métodos do glioxal e do EDTA (GLÓRIA et al., 1964), em diversas amostras de solo, são apresentadas no Quadro 3.

Observa-se pelos dados do Quadro 3, que a precisão dos métodos são comparáveis, ainda que o método do glioxal tenha fornecido resultados um pouco mais baixos que o método do EDTA.

QUADRO 3 - Determinação do cálcio em extratos de solos, pelos métodos do glioxal e do EDTA. Média de 5 determinações.

Terra n°	MÉTODO DO EDTA	MÉTODO DO GLIOXAL
	e.mg Ca ²⁺ /100 g de solo	e.mg Ca ²⁺ /100 g de solo
1	0,220 ± 0,012	0,196 ± 0,006
2	0,351 ± 0,015	0,332 ± 0,009
3	0,608 ± 0,013	0,572 ± 0,010
4	0,767 ± 0,010	0,734 ± 0,011
5	1,542 ± 0,021	1,501 ± 0,029
6	2,100 ± 0,040	2,074 ± 0,038
7	2,600 ± 0,045	2,520 ± 0,052
8	3,720 ± 0,078	3,630 ± 0,089

CONCLUSÕES

Pelos dados obtidos, conclui-se que o método colorimétrico do glioxal pode ser empregado na determinação do íon cálcio na forma trocável do solo, quando extraído com solução 1 N de KCl. Como a maioria dos íons presentes pode causar variações nas leituras, empregaram-se cianeto de potássio e trietanolamina como agentes mascarantes. Os resultados encontrados, permitem indicar a presente técnica, como a mais apropriada para as determinações.

SUMMARY

The method for the colorimetric determination of exchangeable calcium in soils, based on the reaction with glyoxal is proposed.

The interference of some ions which are normally found in soil extracts, (magnesium, copper, manganese, aluminum, iron and sulfate) as well as its elimination with KCN and trie-

tanolamine, were studied.

The new method was compared with the one using EDTA titration, the results showing the same precision for both.

LITERATURA CITADA

- BAYER, E., 1957. Metallkomplexe schiffscher basen aus o-amino-pheno und dicarbonylverbindungen. Ber. dtsh. Chem.Ges., 90: 2325.
- GLÓRIA, N.A., R.A. CATANI & T. MATUO, 1964. Método do EDTA na determinação do cálcio e magnésio trocável do solo. Anais da ESALQ, XXI: 220-228.
- GOLDSTEIN, D. & C.STARCK-MAYER, 1958. New especific test for calcium. Anal. Chim. Acta, 19(5): 437-439.
- KERR, J.R.W., 1960. The Spectrophotometric Determination of Microgram Amounts of Calcium. The Analyst, 85: 867-870.
- PEASLEE, D.E., 1964. Colorimetric Determination of Calcium in Soil Extracts. Soil Sci., 97 (4): 248-251.
- WILLIAMS, K.T. & J.R. WILSON, 1961. Colorimetric determination of ultramicro quantities of calcium using glyoxal bis (2-hydroxyanil). Anal. Chem., 33(2): 244-245.

