

O MÉTODO DO EDTA NA DETERMINAÇÃO DO CÁLCIO E MAGNÉSIO «TROCÁVEL» DO SOLO

N. A. DA GLÓRIA, R. A. CATANI e T. MATUO

Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"

Universidade de São Paulo — Piracicaba

INTRODUÇÃO

A determinação do teor "trocável" de cálcio e magnésio de solo é executada na maioria dos laboratórios que se dedicam à análise de solos, em virtude da importância que esses dois elementos apresentam tanto para a nutrição vegetal, como para o conhecimento de determinadas propriedades químicas do solo.

O método analítico mais empregado para a determinação do cálcio é o permanganométrico, que apesar de preciso e exato, é moroso. A determinação do magnésio pode ser feita por diversos métodos, (volumétrico baseado no uso de 8-hidroxi-quinolina; colorimétrico que emprega tiazol amarelo; fotometria de chama, etc.) apresentando, porém, diversos inconvenientes.

SCHWARZENBACH (1946) sugeriu o método complexo-métrico baseado no uso do ácido etileno-diamino-tetraacético (EDTA) para a determinação da "dureza" de águas. Esse foi o trabalho original de determinação do cálcio e magnésio pelo EDTA.

CHENG & BRAY (1951) parece terem sido os primeiros autores a usarem o EDTA na determinação do cálcio e magnésio em solos e plantas.

WELCHER (1957) apresenta uma revisão bastante ampla das técnicas utilizadas na determinação do cálcio e magnésio pelo EDTA, em inúmeros materiais. Esse mesmo autor comenta alguns trabalhos efetuados até aquela data, visando a determinação dos mencionados cátions em extratos de solos.

A existência de ferro, alumínio manganês, fosfato e outros ions nos extratos do solo, pode ser considerada como a causa das interferências que surgem na aplicação do método em apreço.

E' conhecido também que em muitos solos do Estado de S. Paulo, qualquer que seja a extração efetuada (acetato de amônio, nitrato de sódio, ácido nítrico, etc.) a quantidade de manganês solubilizada é relativamente grande (CATANI & GALLO, 1951).

No Estado de São Paulo, a extração de cálcio e do magnésio "trocáveis" pode ser feita com solução 0,05 normal de HNO₃, já que os resultados assim obtidos, são equivalentes àqueles fornecidos quando a extração é realizada com solução de acetato de amônio pH 7 (CATANI & KUPPER, 1949).

Em geral, a eliminação dos interferentes já mencionados pode ser feita com hidróxido de amônio e água de bromo (SAIZ DE RIO & BORNEMISZAS, 1961), porém essa técnica tem se mostrando morosa e necessita ser feita cuidadosamente a fim de se obter completa separação do manganês. Outras técnicas de separação têm sido propostas, tal como a complexação dos interferentes com dietilditiocarbamato e posterior extração dos compostos formados com solventes (CHENG, MELSTED & BRAY, 1953).

Nos trabalhos preliminares que foram efetuados, foi observado que a eliminação de ferro, alumínio e fosfato, mediante o uso do hidróxido de amônio era satisfatória. Porém, a eliminação da interferência do manganês só foi possível mediante o uso de água de bromo e hidróxido de amônio, mas a operação exigiu muito cuidado e foi bastante morosa.

Baseando-se no que já havia sugerido outros pesquisadores (ITO & INAMATSU, 1955), os autores do presente trabalho determinaram o teor "trocável" de cálcio e de magnésio do solo, pelo método do EDTA, após eliminação dos principais interferentes com hidróxido de amônio e sulfeto de amônio em uma única operação. Além disso, foi feito um estudo a respeito da precisão e exatidão oferecidas pelo método quelatométrico, quando empregado conforme a técnica proposta.

MATERIAL E MÉTODOS

O material foi constituído de 9 amostras de solos, cujas características químicas são apresentadas no quadro I. Os valores do quadro I foram obtidos, conforme métodos já descritos (CATANI, GALLO & GARGANTINI, 1955.)

Quadro I — Características dos solos usados para o estudo de determinação de cálcio e magnésio pelo método do EDTA.
Em 100 g de terra fina seca ao ar.

Terra n.º	pH	Teor total em g		Teor "trocável" em e. mg		PO ₄ ⁻³ e. mg (*)
		C	N	K+	H+	
		%	%			
1	5,20	0,80	0,059	0,21	3,42	0,54
2	5,85	0,45	0,080	0,23	3,13	0,13
3	4,80	1,06	0,081	0,20	3,45	0,81
4	5,40	0,88	0,083	0,18	3,08	0,31
5	4,90	1,37	0,210	0,11	3,84	0,07
6	6,10	1,46	0,154	0,10	4,70	0,09
7	6,60	0,62	0,130	0,20	1,61	0,29
8	7,35	0,66	0,110	0,11	0,83	0,24
9	6,75	1,10	0,180	0,18	3,39	0,22

(*) Solúvel em H₂SO₄ 0,05N

Reativos

Dos reativos utilizados, merecem menção especial os seguintes :

Solução de EDTA dissódico 0,01M. O sal dissódico de EDTA p.a. foi seco a 70-80°C durante 2 horas e deixado esfriar em dessecador. Foram pesados 3,721 g do sal seco, transferidos para balão volumétrico de 1000 ml e o volume foi completado com água destilada.

Solução de sulfeto de amônio ± 6N. Duzentos mililitros de NH₄OH densidade 0,91 (conservado no gelo) foram saturados com H₂S, a seguir acrescentados mais 200 ml de NH₄OH sendo o volume completado a 1000 ml com água destilada.

Solução "tampão" pH 10. Foram adicionados 70 g de cloreto de amônio a 570 ml de NH₄OH densidade 0,91 e completado o volume a 1000 ml com água destilada.

Solução de Eriocromo Azul Negro R (CALCON) a 1%. Foram dissolvidos 0,100g do sal em 10 ml de álcool metílico.

Solução padrão de magnésio. Preparada a partir de MgCO₃ p.a., dissolvido em ácido clorídrico. A concentração da solução "estoque" contendo aproximadamente 1 mg por ml, foi determinada mediante titulação com EDTA 0,01M.

MÉTODOS

A extração do cálcio e magnésio foi feita na proporção de

10 g de solo para 100 ml de HNO_3 0,05N, com agitação durante 15 minutos (CATANI, GALLO & GARGANTINI, 1955).

O material foi filtrado e retirada uma alíquota de 50 ml, que foi transferida para Erlenmeyer de 250 ml. A seguir acrescentadas 2 gotas de solução alcoólica de vermelho de metila a 0,1% e NH_4OH (1 + 3) até viragem do indicador. A solução assim preparada foi aquecida até permanecer em ebulição durante 5 minutos.

A solução, depois de fria, foi juntado 1 ml de solução de sulfeto de amônio 6 N e transcorridos 10 minutos da adição desse reativo, o material foi filtrado para balão volumétrico de 100 ml, através de papel de filtro Whatman n. 1, sendo o Erlenmeyer e filtro, lavados com água destilada.

O volume foi completado, e após homogeneização da solução foi tomada uma alíquota de 50 ml e transferida para outro Erlenmeyer de 250 ml. A seguir foi adicionado água destilada até obter-se um volume de aproximadamente 100 ml e foram acrescentados pela ordem e seguidos de agitação os seguintes reativos: 2 ml de solução de NaOH a 20%, 10 gotas de trietanolamina, 2 ml de solução de KCN a 5% e 5 gotas de solução de calcon a 1%. A seguir foi feita a titulação com solução de EDTA dissódico 0,01 M até obtenção de uma cor azul puro estável.

O volume de solução de EDTA gasto na titulação, quando multiplicado pelo fator 0,8, forneceu o número de equivalentes miligramas de cálcio por 100 g de solo.

Outros 50 ml do filtrado da solução tratada com NH_4OH e $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, foram transferidos para Erlenmeyer de 250 ml, adicionados mais ou menos 50 ml de água destilada e mais os seguintes reativos, pela ordem: 0,5 ml de solução de NaOH a 20%, 10 gotas de trietanolamina, 5 ml de solução tampão pH 10, 2 ml de solução de KCN a 5% e 6-7 gotas de solução de Eriocromo Negro T a 0,5%. A titulação foi também realizada com solução de EDTA dissódico, 0,01M até a obtenção de cor azul puro estável.

O volume gasto nessa titulação menos o volume gasto na titulação do cálcio, multiplicado pelo fator 0,8, forneceu o número de equivalentes miligramas de magnésio por 100 g de solo.

Dessa forma foi possível a obtenção do teor "trocável" de cálcio e magnésio do solo, fazendo-se apenas uma extração.

Para o estudo comparativo entre os resultados fornecidos pelo método quelatométrico, conforme é proposto e o método permanganométrico de acordo com o descrito por CATANI, GALLO & GARGANTINI (1955), foram realizadas 10 pesagens

da mesma amostra de cada um dos solos analisados sendo que, cinco delas foram utilizadas para a determinação de cálcio e magnésio pelo método do EDTA e as outras cinco para a determinação pelo método permanganométrico.

Quando foi realizado o estudo da recuperação oferecida pelo método quelatométrico de determinação do magnésio, procedeu-se de forma similar ao que já foi descrito, somente que foram tomados outros 25 ml do extrato do solo, tratados com NH_4OH e $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, da forma já mencionada e o material foi filtrado. A solução assim obtida, foi acrescentada uma quantidade de solução padrão de magnésio equivalente a 0,6 mg do elemento e a seguir procedeu-se a adição dos reativos conforme já descrito e afinal procedida a titulação com solução de EDTA dissódico 0,01M.

O volume de solução de EDTA gasto nessa titulação é correspondente ao cálcio e magnésio "trocável" de 2,50g de solo, mais o magnésio adicionado na forma de solução "padrão".

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Os dados obtidos na determinação de cálcio "trocável" de 9 amostras de solo de diversos tipos, pelo método baseado no uso do EDTA e com a técnica conforme é proposta, são apresentados no quadro II. Nêsse quadro pode ser feito um confronto entre os resultados fornecidos pelo método descrito e o método clássico, ou seja o permanganométrico.

Quadro II — Cálcio "trocável" em e. mg por 100g de solo, determinado por quelatometria com EDTA e por permanganometria. Médias de 5 repetições

Terra n.	Permanganometria e. mg Ca + $\frac{2}{100}$ g de solo	Método do EDTA e. mg Ca + $\frac{2}{100}$ g de solo
1	0,604 ± 0,027	0,512 ± 0,037
2	0,392 ± 0,036	0,276 ± 0,007
3	1,000 ± 0,000	0,882 ± 0,007
4	1,000 ± 0,000	0,880 ± 0,018
5	1,786 ± 0,032	1,616 ± 0,032
6	2,602 ± 0,059	2,608 ± 0,037
7	3,614 ± 0,027	3,680 ± 0,036
8	5,694 ± 0,061	5,502 ± 0,010
9	9,410 ± 0,038	9,696 ± 0,068

Os dados do quadro II permitem uma comparação entre os valores do teor "trocável" de cálcio do solo, quando determinado por quelatometria e permanganometria. Convém frizar que o método quelatométrico se equivale ao método permanganométrico quanto à precisão dos resultados, porém supera-o quanto à rapidez e simplicidade da técnica de análise.

Os inconvenientes dos métodos já preconizados para a determinação do magnésio "trocável" do solo, fizeram com que não fôsse procedida a uma comparação de resultados, de maneira similar ao que foi feito na determinação do cálcio.

Para servir de fundamento na avaliação da precisão oferecida pelo método de determinação do magnésio, foi feito um estudo da recuperação fornecida pelo método conforme a técnica proposta. Com essa finalidade, foi feita a determinação da maneira já descrita, tendo sido adicionada solução de magnésio às soluções a serem tituladas, conforme anteriormente foi esclarecido.

No quadro 3 são apresentados os dados fornecidos na determinação de magnésio "trocável" do solo, bem como a recuperação obtida com o método proposto.

Quadro III — Determinação de magnésio "trocável" do solo e estudo de recuperação. Médias de 5 repetições.

Terra n.	Mg+2		Mg+2 adicion. mg	Mg+2 recup.	
	e. mg/100g de solo			mg	
5	0,504	± 0,011	0,60	0,57	± 0,009
6	0,744	± 0,016	0,60	0,59	± 0,009
7	0,752	± 0,053	0,60	0,60	± 0,015
8	0,776	± 0,016	0,60	0,58	± 0,002
9	1,440	± 0,058	0,60	0,58	± 0,008

A observação dos dados do quadro III evidenciam a boa precisão oferecida pelo método, enquanto que o exame dos valores alinhados nas colunas 3 e 4 do citado quadro, mostra ser satisfatória a recuperação obtida.

E' de se salientar que os dados do quadro II e III referem-se à média de 5 repetições, que conforme já foi ressaltado foram realizadas procedendo-se 10 pesagens diferentes de cada amostra de solo. Portanto êsse é mais um fator a comprovar a satisfatória precisão que oferece não só o método em si, como tôda a técnica proposta.

RESUMO E CONCLUSÕES

O presente trabalho descreve a determinação do teor "trocável" de cálcio e magnésio do solo, pelo método do EDTA.

A extração dos citados ions mediante agitação de certa quantidade de solo com solução de HNO_3 0,05N, acarreta a presença de quantidades variáveis de ferro, alumínio, manganês e fosfato na solução, na qual devem ser determinados cálcio e magnésio. A eliminação dos ions interferentes citados é fundamental para uma boa aplicação do método quelatométrico.

O uso de hidróxido de amônio e sulfeto de amônio, apresentou resultados satisfatórios na eliminação dos mencionados interferentes. Assim, foi realizada uma série de determinações de cálcio e magnésio "trocáveis", em solos de diversos tipos, com a finalidade de avaliar a precisão oferecida pelo método, quando se emprega os dois citados reativos na eliminação dos ions interferentes.

A comparação dos resultados obtidos com a determinação do cálcio pelo método quelatométrico e permanganométrico e a recuperação do magnésio estudada através do método quelatométrico, permitem algumas conclusões que são expostas a seguir :

a) O método de determinação do cálcio e magnésio "trocável" do solo, mediante titulação desses ions com solução de EDTA, pode ser empregado desde que se faça a eliminação dos interferentes, fazendo o tratamento da solução com NH_4OH e $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ conforme o descrito.

b) A determinação do magnésio "trocável" pode ser feita, procedendo-se a uma titulação dos ions cálcio e magnésio da alíquota do extrato e subtraindo-se a quantidade de cálcio existente nessa alíquota e previamente determinado. Essa técnica é rápida, possibilita a análise conjunta dos dois ions em apreço e fornece ainda resultados satisfatórios quanto à precisão dos resultados.

c) A determinação do cálcio "trocável", de acôrdo com o método conforme é proposto, é rápida, simples e de precisão equivalente ao método permanganométrico.

SUMMARY

This paper describes the determination of exchangeable calcium and magnesium in soil by using ethylenediamine tetracetic acid, after the separation of the principal interferents (iron, aluminum, manganese and phosphate) by using both

ammonium hydroxide and ammonium sulfide in only one operation.

In order to compare the chelometric and the permanganometric methods for determining exchangeable calcium, five replications of nine soils were analysed by both methods.

The accuracy of the determination of exchangeable magnesium in soil was evaluated by means of the recovered magnesium, when the proposed method was applied.

The data obtained in both studies allowed to conclude that the technique proposed is good and the accuracy is satisfactory.

LITERATURA CITADA

- CATANI, R. A. & A. KUPPER, 1949 — As formas "trocável" e "fixa" dos cátions K, Ca e Mg nos solos de Estado de São Paulo. *Bragantia* 9: 185-192.
- 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. São Paulo, Instituto Agrônomo de Campinas (Boletim n. 69).
- CHENG, K. L. & R. H. BRAY, 1951 — Determination of calcium and magnesium in soil and plant material. *Soil Sci.* 72: 449-558.
- CHENG, K. L., S. W. MELSTER & R. H. BRAY, 1953 — Removing interfering metals in the versenate determination of calcium and magnesium. *Soil Sci.* 75: 37-40.
- ITO, M. & K. INAMATSU, 1955 — The determination of exchangeable calcium and magnesium in soils by the use of versene. *J. Sci. Soil Manure, Japan*, 25: 197-202 (original não consultado, citado em *Chemical Abstracts* 49: 7165, 1955).
- SAIZ DEL RIO, J. F. & E. BORNEMISZAS, 1961 — *Análisis químico de suelos*, Turrialba, Costa Rica. Centro Tropical de Investigación y Enseñanza. Instituto Interamericano de Ciéncias Agrícolas de la OEA. 95 pp.
- SCHWARZENBACH, G., W. BIEDERMAN & F. BANGERTER, 1946 — Komplexone VI. Neue einfache Tritriermethoden zur Bestimmung der Wasserhaert. *Helv. Chim. Acta* 29: 811-818.
- WELCHER, F. J., 1957 — *The analytical uses of ethylenediamine tetraacetic acid*, Princeton, New Jersey, D. Van Nostrand Company Inc., 366 pp.