

O USO DA TIOACETAMIDA NO MÉTODO DO EDTA DE DETERMINAÇÃO DO TEOR TROCÁVEL DE CÁLCIO E MAGNÉSIO DO SOLO

N. A. DA GLÓRIA e E. CASTELASSI

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

RESUMO

O presente trabalho descreve uma nova técnica na aplicação do método do EDTA, na determinação do teor trocável de cálcio e magnésio do solo, mediante eliminação dos cátions interferentes, por precipitação com solução de tioacetamida. A técnica proposta suprime o uso de agentes complexantes auxiliares (KCN e trietanolamina) e preconiza o preparo de soluções de indicadores, contendo trietanolamina.

Os resultados fornecidos pela citada técnica, são avaliados mediante a determinação de cálcio e magnésio, em diferentes solos. Os dados obtidos com a técnica em apreço, foram comparados com aqueles fornecidos pelo método do EDTA, quando se empregou técnica similar, isto é, precipitação de interferentes com solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ e uso de agentes complexantes auxiliares.

INTRODUÇÃO

A determinação do cálcio e magnésio na forma trocável do solo, através do método volumétrico baseado no emprego do ácido etileno diamino tetra acético ou seus sais (EDTA), tem sido preconizada por diversos autores (CHENG & BRAY, 1951; WELCHER, 1958; GLÓRIA, CATANI & MATUO, 1954).

Em um dos trabalhos mais recentes (GLÓRIA, CATANI & MATUO, 1964), foi proposta uma técnica para o citado método, na qual a separação dos cátions interferentes era feita através da precipitação na forma de sulfeto, empregando-se uma solução de sulfeto de amônio. No citado trabalho, por medida de segurança, os autores preconizavam também o uso de agentes complexantes auxiliares (KCN e trietanolamina).

O preparo da solução de sulfeto de amônio, é, na maioria das vezes moroso e o trabalho com tal reativo é desagradável, em virtude do desprendimento de gás sulfídrico.

O emprego da tioacetamida como reagente precipitante

para inúmeros cátions, é uma técnica bastante utilizada, conforme comentam diversos autores (GORDON, SALUTSKY & WILLARD, 1959; SWIFT & ANSON, 1960). Na determinação de cálcio e magnésio, em extratos de solos, já foi salientado, que a presença de quantidades apreciáveis de manganês nesses materiais, é uma das principais causas de interferência (GLÓRIA, CATANI & MATUO, 1964).

FLASCHKA & ABDINE (1955), demonstraram que é possível precipitar o manganês, na forma de sulfeto, e em presença de cálcio e magnésio, empregando-se solução de tioacetamida em meio tamponizado em pH 10.

Tendo em vista tais fatos é que procurou-se estabelecer algumas modificações na técnica descrita anteriormente, substituindo-se o reativo precipitante por uma solução de tioacetamida e eliminando-se o uso de agentes complexantes auxiliares. E' de se salientar também, que o preparo das soluções dos indicadores (Calcon e Eriocromo Negro T), sofreram algumas modificações, já descritas em trabalho anterior (GLÓRIA, CATANI & MATUO, 1966), visando melhorar não apenas a sua conservação, mas também facilitar a percepção do ponto final da titulação.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

Foram empregadas nove amostras de solos, cujas características químicas são apresentadas no quadro I. Tais valores foram obtidos conforme métodos descritos por CATANI, GALLO & GARGANTINI (1955).

QUADRO I — Características dos solos usados para o estudo da determinação de cálcio e magnésio pelo método do EDTA (em 100g de terra fina, seca ao ar)

Solo n. ^o	pH	Teor total em g		Teor trocavel em e.mg P ₀₄ ³⁻ ⊕		
		C	N	K+	H+	
		%	%	e.mg	e.mg	e.mg
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 0,05 N.

Reativos

Dos reativos utilizados, merecem menção especial os seguintes :

Solução de EDTA dissódico 0,01 M. O sal dissódico dihidratado do ácido etileno diamino tetra acético p.a. foi sêco a 70 80°C durante duas horas e deixado esfriar em dessecador. Foram pesados 3,7225g do sal sêco, transferidos para balão volumétrico de 1000ml e o volume foi completado com água desmineralizada.

Solução de tioacetamida 1 M. Foram pesados 7.5140g de CH₃-CS-NH₂, transferidos para balão volumétrico de 100ml e o volume foi completado com água destilada.

Solução tampão pH 10. Foram adicionados 70g de cloreto de amônio a 580ml de NH₄OH densidade 0,91 e completado o volume a 1000ml com água destilada.

Solução de Eriocromo Azul Negro R (Calcon) a 0,5%. Foram dissolvidos 100mg do sal em 10ml de álcool metílico e 10ml de trietanolamina.

Solução de Eriocromo Negro T a 0,5%. Foram dissolvidos 100mg do sal em 10ml de álcool metílico e 10ml de trietanolamina.

Métodos

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

O material foi filtrado e retirada uma alíquota de 50ml que foi transferida para frasco de Erlenmeyer de 125ml. A seguir, acrescentados 2 gotas de solução alcoólica de vermelho de metila a 0,1% e solução de NH₄OH (1 + 3) até viragem do indicador. A solução assim preparada foi aquecida até atingir a ebulição.

A seguir foram acrescentados 2ml de solução de tioacetamida 1 M, 3ml de solução tampão pH 10 e o material assim preparado foi de novo aquecido, evitando-se que a solução tornasse a entrar em ebulição.

Em seguida, o material foi filtrado, através de papel de filtro Whatman n. 1, recebendo-se o filtrado em balão volumétrico de 100ml. Depois do Erlenmeyer e o papel de filtro terem sido lavados com água destilada, o volume foi completado e a solução homogeneizada.

Uma alíquota de 50ml dessa solução, foi transferida para outro frasco de Erlenmeyer de 125ml, e foram acrescentados 2ml de solução de NaOH a 20%, 5 a 7 gotas de solução de calcon a 0,5% e procedeu-se à titulação com solução de EDTA,

0,01M, empregando-se microbureta, até a obtenção de cor azul puro estável. O volume da solução de EDTA, gasto na titulação, quando multiplicado pelo fator 0,8, forneceu o número de equivalentes miligrama de cálcio em 100g de solo.

Outros 50ml da solução, foram transferidos para frasco de Erlenmeyer de 125ml, acrescentou-se 2ml de solução tampão pH 10 e 3 a 5 gotas de solução de Eriocromo Negro T a 0,5%. Procedeu-se à titulação, de maneira idêntica ao descrito para a titulação do cálcio, até obtenção da cor azul puro estável. O volume de solução de EDTA, consumido nessa titulação, menos o volume gasto na titulação do cálcio, multiplicado pelo fator 0,8, forneceu o número de equivalente miligrama de magnésio por 100g de solo.

Os resultados obtidos dessa forma, foram comparados com aqueles fornecidos pelo mesmo método, porém, empregando-se a técnica descrita por GLÓRIA, CATANI & MATUO (1964).

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Os dados obtidos na determinação do cálcio "troçável" do solo, mediante o emprêgo da técnica de precipitação de interferentes com solução de tioacetamida e sem o uso de agentes complexantes auxiliares, são apresentados no quadro II. Nesse quadro pode também ser feito o confronto com os dados obtidos, quando se empregou o método do EDTA, com a técnica proposta anteriormente (precipitação dos interferentes com solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ e usando agentes complexantes auxiliares, KCN e trietanolamina).

QUADRO II — Determinação do cálcio "troçável" pelo método do EDTA, mediante o emprêgo de duas técnicas de eliminação de interferentes

Solo nº.	Técnica baseada no	Técnica baseada no
	emprêgo da d tioacetamida	emprêgo de (NH_4) 2S
	e. mg/100g solo	e. mg/100g solo
1	0,512 ± 0,007	0,512 ± 0,037
2	0,296 ± 0,010	0,276 ± 0,007
3	0,840 ± 0,017	0,882 ± 0,007
4	0,792 ± 0,010	0,880 ± 0,018
5	1,512 ± 0,022	1,616 ± 0,032
6	2,560 ± 0,017	2,608 ± 0,037
7	3,600 ± 0,036	3,680 ± 0,036
8	5,984 ± 0,039	5,502 ± 0,010
9	9,328 ± 0,479	9,696 ± 0,068

Os dados do quadro II, permitem uma comparação entre os resultados obtidos, mediante o emprego das duas técnicas, e se comparados aos resultados do trabalho anterior (GLÓRIA, CATANI & MATUO, 1964), permitem uma avaliação em relação ao método permanganométrico.

A determinação do magnésio foi realizada em cinco amostras de solos, exatamente aquelas já estudadas no trabalho já citado (GLÓRIA, CATANI & MATUO, 1964). Os dados obtidos através da determinação, empregando-se a técnica atualmente proposta, são apresentados no quadro III. No mesmo quadro, são também apresentados, os resultados obtidos com o método do EDTA, empregando-se solução $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ e agentes complexantes auxiliares.

QUADRO III — Determinação do magnésio "trocável" do solo, pelo método do EDTA, empregando-se técnicas diferentes para eliminação de interferentes

Solo nº.	Técnica baseada no	Técnica baseada no
	emprego da tioacetamida	emprego de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$
	e. mg/100g solo	e. mg/100g solo
5	0,584 ± 0,028	0,504 ± 0,011
6	0,768 ± 0,016	0,744 ± 0,016
7	0,776 ± 0,022	0,752 ± 0,053
8	0,816 ± 0,037	0,776 ± 0,016
9	1,176 ± 0,080	1,440 ± 0,058

Os dados do quadro III, demonstram que os resultados obtidos através do emprego das duas técnicas descritas são comparáveis.

O exame dos dados do quadro II e III demonstram a boa precisão oferecida pela técnica proposta. Deve ser ressaltado, que o emprego da técnica, conforme é descrita, além de tornar o método mais rápido e simples, torna-o mais econômico, e permite condições de trabalho mais satisfatórias.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que:

a) O método de determinação do cálcio e magnésio "trocável" do solo, mediante titulação desses íons com solução de EDTA, pode ser empregado desde que se faça a eliminação dos

ações interferentes, mediante o tratamento do extrato do solo, com solução de tioacetamida, em meio tamponizado a pH 10, conforme técnica descrita.

b) A técnica proposta fornece resultados equivalentes, aos obtidos através de técnica similar, anteriormente descrita, permitindo a análise conjunta do cálcio e magnésio.

c) A técnica em apreço, além de rápida e precisa, é mais econômica e possibilita melhores condições de trabalho, do que aquela que emprega solução de sulfeto de amônio e agentes complexantes auxiliares.

SUMMARY

The present work reports a modification on the method of determination of exchangeable calcium and magnesium in soils by EDTA titration. In the proposed technique, the interferences were precipitated by thiocetamide the auxiliary complexing agents was not used and the solutions of the indicators were prepared with triethanolamine.

In order to evaluate the method employing the proposed technique, nine different soils were analysed. The results were compared with that obtained by the same method, employing a similar technique, with $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ for precipitation of interferences and auxiliary complexing agents, KCN and triethanolamine.

The data obtained allow to conclude that the proposed technique is good and affords a satisfactory precision.

LITERATURA CITADA

CATANI, R. A., J. ROMANO GALLO & H. GARGANTINI, 1955 — Amostragem de solos, 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 Science* 72: 449-558.

FLASCHKA, H. & H. ABDINE, 1955 — *Chemist Analyst* 44: 3 (1955) (original não consultado, citado por GORDON, L., M. L. SALUTSKY & H. H. WILLARD, 1959 — Precipitation from homogeneous solution. New York, John Wiley & Sons, Inc., 187 pp. (pg. 86-88).

GLÓRIA, N. A. DA, R. A. CATANI & T. MATUO, 1964 — Método do EDTA na determinação do cálcio e magnésio "trócavei" do solo. *Anais da E. S. A. "Luiz de Queiroz"* 21: 220-228.

GLÓRIA, N. A. DA, R. A. CATANI & T. MATUO, 1966 — A determinação de cálcio e magnésio em rochas carbonatadas pelo método do EDTA. *Revista de Agricultura* 42 (2): 65-74.

GORDON, L., M. L. SALUSTKY & H. H. WILLARD, 1959 — *Precipitation from homogeneous solution*, New York, John Wiley & Sons, Inc. 187 pp.

SWIFT, E. H. & F. C. ANSON, 1960 — The analytical chemistry of thioacetamide. In REILLEY, C. N., 1960 — *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*, vol. 1, New York, Interscience Publishers, Inc., 445 pp. (pag. 293-345).

WELCHER, F. J., 1958 — *The analytical uses of ethylenediamine tetra-acetic acid*, 2a. ed., Princeton, New Jersey, D. Van Nostrand Company Inc., 366 pp.

MAUSA - Metalúrgica de Acessórios para Usinas S/A

Rua Santa Cruz, 1.482 — Caixa Postal, 81
Enderêço Telegráfico "MAUSA" — Fone: P.B.X. 3016
PIRACICABA — Estado de São Paulo

Fabricação dos produtos :

Geradores de energia
Bombas centrífugas
Bombas de vácuo
Pontes rolantes
Filtros para indústrias químicas e do açúcar
Peneiras vibratórias
Redutores de velocidade
Centrifugas De Laval-Mausa
Centrifugas para açúcar
Fundição de bronze e ferro