

Dosagem de sulfato por turbidimetria em solos tiomórficos

Determination of sulphate by turbidimetry in acid sulphate soil

Enrique Miguel Combatt Caballero^{1*}, Víctor Hugo Álvarez V² e Andrés Ferreira Dos Santos²

¹Universidad de Córdoba, Colombia; ²Universidade Federal de Viçosa, Brasil *Autor para correspondência: ecombatt@hotmail.com

Rec.: 12.08.2012 Acep.: 28.02.2014

Resumo

O objetivo foi comparar três substâncias tensoativas na dosagem do teor de enxofre disponível de solos tiomórficos. Foram coletadas 12 amostras de solos no Estado do Espírito Santo - Brasil e, em Córdoba - Colômbia. Para avaliar o efeito das substâncias tensoativas na preparação de 20 ml de suspensão de leitura, tomou-se 5 ml da suspensão e adicionou-se 15 ml de reagente de trabalho (RT). Os 15 ml de RT teve 0.8 g de BaCl₂ e os tratamentos foram: 8 mg goma arábica, ou 0.15 ml tween ou 30 mg álcool polivinílico. Além de disso, foi aplicado 0.15 ml de HNO₃ 50 mmol/l para que o pH das suspensões de leitura ficassem entre 3 e 3.3. O enxofre foi extraído com Ca(H₂PO₄)₂, 500 mg/l de P, em HOAc 2 mol/l e determinado por turbidimetria. Para comparação das substâncias tensoativas de dosagem, se realizaram três repetições por método de dosagem e os dados obtidos foram analisados pelo teste de 't' e para comparação entre os métodos dosagem foi aplicado o teste estatístico de identidade de dois métodos. Pode-se concluir que a substância tensoativa goma arábica apresentou o melhor desempenho em termos operacionais, mas também é possível o uso de álcool polivinílico para dosagem na quantificação de S-SO₄²⁻.

Palavras chave: Disponível substâncias tensoativas, enxofre, goma arábica, sulfatos de bário.

Abstract

The objective has been compare three surfactants in dosage of sulfur available in acid sulphate soils. Were collected 12 Soil samples in the State of Espirito Santo - Brazil and in Córdoba -Colombia. To evaluate the effect of surfactants in the preparation of 20 ml suspension of reading, has been selected 5 ml of suspension and was added 15 ml of working reagent. The 15 ml had 0.8 g of BaCl₂ and the treatments were: 8 mg gum arabic, or 0.15 ml Tween, or 30 mg polyvinyl alcohol. In addition to this, was applied 0.15 ml of HNO₃/lt at a concentration 50mmol, in order that pH of the reading suspensions had been between 3 and 3.3. The sulfur was extracted with Ca (H₂PO₄)₂, 500 mg/lt P in HOAc 2 mol/l and determined by turbidimetry. For comparison of the surfactants were used three replicates by dosage and the data were analyzed by 't' test, to comparison between two methods was applied statistical test of identity of two methods. It can be concluded that the surfactant gum arabic showed the best performance in operational terms, but it is also possible to use polyvinyl alcohol for the quantification of S-SO₄²⁻.

Key words: Available sulfur, barium sulfate, gum Arabic, surfactants.

Introdução

As técnicas de dosagem turbidimétrica podem apresentar leituras diferentes para $S-SO_4^{2-}$ num mesmo extrato. Estas diferenças podem ser ocasionadas pelo acúmulo de precipitados que decantam com alta e variável rapidez, diminuindo a possibilidade de poder ser detectados com acurácia e precisão. Então é necessário aumentar a taxa de nucleação do sulfato e também o uso de substâncias tensoativas para aumentar o tempo para que o sulfato de bário (Ba) possa ficar em suspensão para a quantificação nos procedimentos turbidimétricos deste elemento. Segundo Charoen *et al.*, (2011) os biopolímeros com base em emulsionantes, tais como proteínas e polissacarídeos como goma arábica, têm demonstrado ser eficazes na formação e estabilização de emulsões que são adequadas para melhorar a biocompatibilidade, a disponibilidade e a estabilidade dos compostos ativos (Polizelli *et al.*, 2006). Morais *et al.*, (2006) expõem que a turbidimetria é uma técnica óptica essencialmente quantitativa baseada na atenuação da radiação incidente devido ao espalhamento pela concentração das partículas que encontram-se em suspensão em um meio não absorvente.

Kliemanee Malavolta (1993) indicam que a técnica de determinação turbidimétrica de $S-SO_4^{2-}$ apresenta pequena sensibilidade em baixas concentrações de sulfatos e que há necessidade de aprimoramento desta técnica nas etapas de extração e dosagem de $S-SO_4^{2-}$ em solos. Os métodos mais frequentemente utilizados na determinação quantitativa do $S-SO_4^{2-}$ nos laboratórios de fertilidade do solo são os volumétricos, gravimétricos, turbidimétricos, ou colorimétricos (Tabatabai, 1996; Alvarez *et al.*, 2001). Mais a concentração de íons sulfato pode ser também determinada por um dos três métodos, com plasma indutivamente acoplado (ICP, espectroscopia de emissão atômica) (Harris *et al.*, 2003). O método colorimétrico apresenta características favoráveis de simplicidade, baixo requerimento de instrumentação, robustez e rapidez. A técnica envolve a adição de compostos ou substâncias que possam formar uma suspensão estável e reprodutível para ser quantificada. Isto é conseguido por meio da taxa e grau de formação

de turbidez e da melhora das condições de viscosidade da suspensão de leitura. O objetivo deste estudo foi comparar três substâncias tensoativas na dosagem do teor de enxofre extraído com fosfato monocálcico em ácido acético por turbidimetria em solos tiomórficos.

Material e métodos

Utilizaram-se 12 amostras de solos coletadas de 0 - 20, 20 - 40 e 40 - 60 cm de profundidade. No Estado do Espírito Santo - Brasil foi coletado nove amostras (de 0 - 20 ou 20 - 40 cm nos perfis P1, P2, P4 e P5 13578; e de 20 - 40 cm no perfil P3) e no Vale do Rio Sinú em Córdoba - Colômbia, três amostras (de 0 - 20, 20 - 40 e 40 - 60 cm no perfil P6). As amostras foram secas em estufas por 24 h a 40 °C para reduzir o tempo de oxidação, destorroadas, moídas e posteriormente passadas por peneira com malha de 2 mm (TFSA) para análise química.

Na fração TFSA (≤ 2 mm) de cada solo foram realizadas as seguintes análises: frações granulométricas e condutividade elétrica segundo métodos descritos por Embrapa (2006), pH quantificado em água e em KCl 1 mol/lit usando uma relação solo:solução de 1:2.5. O teor de carbono de compostos orgânicos (CO) foi analisado via combustão seca em analisador elementar (CHNS/O), modelo Perkin Elmer, PE-2400. Para a acidez potencial (H + Al) foi utilizado o extrator $Ca(OAc)_2$ 0.5 mol/lit, pH 7, e determinada por titulometria segundo método descrito por Defelipo e Ribeiro, (1991). A capacidade de troca catiônica (CTC) foi determinada pelo método NH_4OAc 1 mol/lit a pH 7, e o S disponível foi extraído com $Ca(H_2PO_4)_2$, 500 mg/lit de P, em HOAc 2 mol/lit (Alvarez *et al.*, 2001) e determinado por turbidimetria (Quadro 1).

Método turbidimétrico.

As quantidades utilizadas para o preparo de 100 ml de reagente de trabalho foram: de $BaCl_2$ 4, 5.38 e 8 g; e para os três compostos tensoativos ou surfactante (G.A) 40, 53.3 e 80 mg —tween 80 (TW) 1, 3.33 e 666 ml e álcool polivinílico (PVA) 146.6, 200 e 246.6 mg—. Estas quantidades de reagente para formar uma suspensão de leitura de 20 ml correspondem a: $BaCl$ 20.6, 0.8 e 1.2 g e para

Quadro 1. Caracterização das amostras de solos tiomórficos utilizadas na pesquisa.

Perfil	Amostra de solo ^a	CE (dS/m)	pH _{H₂O}	pH _{KCl}	H + Al (cmol/cm ³)	CTC (cmol/cm ³)	CO (g/kg)	S (mg/dm ³)
P ₁	P ₁ H1	2.84	3.7	3.5	32.9	47.72	460	762.3
	P ₁ H2	8.36	3.0	3.0	144.8	160.90	67.5	14 803.5
P ₂	P ₂ H1	2.74	3.0	3.0	37.0	38.45	76.8	3 811.3
	P ₂ H2	5.57	3.0	3.0	99.7	102.80	319	5 574.6
P ₃	P ₃ Cg	5.88	3.1	3.0	7.4	7.67	10.9	650.5
P ₄	P ₄ H1	1.85	3.0	3.0	33.7	34.63	133.9	2 178.6
	P ₄ H2	3.41	3.2	3.0	18.4	34.59	62.3	1 789.6
P ₅	P ₅ A	4.38	3.0	3.0	58.0	72.22	54.2	5 849.2
	P ₅ Cg	1.08	3.1	3.0	16.3	17.03	24.3	1 211.7
P ₆	P ₆ Ap	1.54	4.6	3.2	7.1	39.32	8.6	1 142.6
	P ₆ Bgy	2.86	3.5	3.2	29.6	56.94	68.4	1 289.3
	P ₆ CBgy	1.18	3.8	3.2	18.6	35.69	6.4	1 084.4

a. P1H1 e P1H2/. Perfil 1, horizontes H1 e H2, solo Organossolo Tiomórfico fibrício salino. P2H1 e P2H2/. Perfil 2, horizontes H1 e H2, solo Organossolo Tiomórfico fibrício salino. P3Cg/. Perfil 3, horizontes Cg, Gleissolo Tiomórfico Órtico (Salino). P4H1 e P4H2/. Perfil 4, Horizonte H1 e H2, solo Gleissolo Tiomórfico Húmico típico. P5A e P5Cg/. Perfil 5, horizontes A e Cg, solo Gleissolo Tiomórfico húmico sódico. P6Ap, P6Bgy e P6CBgy/. Perfil 6, horizontes Ap, Bg e CBg, solo Gleissolo Tiomórfico Húmico típico (Sulfic Endoaquepts).

os três compostos surfactante: goma arábica (G.A) 6, 8 e 12 mg (tween 80 (TW) 0.1, 0.5 e 1.0 ml e álcool polivinílico (PVA) 22, 30 e 37 mg. Além disso, como o pH da suspensão de leitura deve ficar entre 3 e 3.3 também dentro de cada método se teve que ajustar o pH, testando diferentes quantidades 0.5, 1.5, 2 e 3 ml de HNO₃ em concentrações de 25 e 50 mmol/l para preparo de 100 ml de solução reagente de trabalho.

Ao final se determinaram os tempos para formação de precipitado, depois de adicionar os 15 ml do reagente de trabalho contendo BaCl₂, e as quantidade de cada compostos surfactante e as concentrações de S-SO₄²⁻ dos pontos da curva mais água para completar 20 ml de suspensão de leitura. Os pontos da curva estiveram compostos por 0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 8 e 10 mg/lit de S-SO₄²⁻. Seguidamente de determinou que entre 45 min e 1h se apresenta a maior formação de precipitado.

Na segunda etapa, depois de definidas as quantidades de reagentes necessários para

preparar 20 ml de suspensão de leitura e o tempo de leitura, tomou-se 5 ml da suspensão (extrator/solo) e adicionou-se 15 ml de reagente de trabalho (RT). Os 15 ml de RT continham 0.8 g de BaCl₂ e os tratamentos, contendo as substâncias surfactante, sendo que as dosagens foram: 8 mg goma arábica, ou 0.15 ml tween ou 30 mg álcool polivinílico. Além de disso, no preparo dos 15 ml de RT deve haver 0.15 ml de HNO₃ 50 mmol/lit, que correspondem a 1.5 ml de HNO₃ 50 mmol/lit no preparo de 100 ml de RT. Estas quantidades de HNO₃ são necessárias para que o pH das suspensões de leitura ficassem entre 3 e 3.3.

Os dados de três repetições por método, obtidos com as três substâncias surfactante, foram submetidos a análises de variância e teste de 't' (SAS-Statistical Analysis System) (SAS, 2007). Além para comparação entre os métodos dosagem foi aplicado o teste estatístico de identidade de dois métodos proposto por Leite e Oliveira (2002). Segundo Leite e

Oliveira (2002) dois métodos são considerados estatisticamente iguais se, simultaneamente, após o ajuste da regressão linear, $\hat{y} = \beta_0 + \beta_1 X + e$, β_0 for igual a zero e β_1 for igual a 1, estando o valor de r próximo a 1. No entanto o estatístico 't', testa se $\beta_0 \neq 0$ ou se $\beta_1 \neq 1$, ou seja, o procedimento não testa se $\beta_0 = 0$ ao mesmo tempo que $\beta_1 = 1$. Para resolver esse problema, a estatística 'F' modificada que testa simultaneamente se $\beta_0 = 0$ ao mesmo tempo em que $\beta_1 = 1$ através da hipótese $H_0: \beta' = [0 \ 1]$.

Além do teste 'F', é importante avaliar a precisão do método alternativo em relação ao método padrão, por meio da quantificação do erro médio. Querendo observar se o erro é significativo, se faz o uso da estatística 't'. Neste caso, o 't' calculado sendo < 0 , 't' tabelado para n - 1 graus de liberdade, se aceita a hipótese ($H_0: \bar{e} = 0$) de que o erro médio é igual a 0. Com base nessas informações, seguiu-se a regra decisória para testar a hipótese de identidade entre dois métodos (Quadro 2).

Resultados e discussão

Destaca-se, por exemplo, que na fase de experimentação em laboratório não foi observada a formação de alta turbidez nas suspensões pesquisadas. Este é um aspecto positivo, sendo que a suspensão de leitura pode apresentar compostos coloidais que poderiam agir como núcleos primários e apresentar-se uma alta

decantação. Para comparar as substâncias tensoativas, optou-se neste trabalho por apresentar os resultados em mg/dm de solo.

Determinou-se que os teores médios de S-SO₄²⁻ obtidos pelas três substâncias surfactante apresentaram valores próximos, já que a variação nos teores de S-SO₄²⁻ entre goma arábica (G.A.) e entre (TW) foi 354.91 mg/dm, G.A. e álcool polivinílico (PVA) de 41.2 mg/dm e entre TW e PVA de 396 mg/dm. Estes resultados demonstram que as três substâncias surfactante formam uma suspensão estável que evita que se apresentem soluções coloidais que possam agir como núcleos primários e conseqüentemente diminuído a possibilidade de apresentar-se decantação do S-SO₄²⁻ na suspensão de leitura. Com relação ao pH das suspensões de leitura, verificou-se que este ficou entre 3.10 e 3.17, pH que se ajusta ao intervalo de 3 e 3.3 exigido para aumentar a precipitação de S-SO₄²⁻ e Ba²⁺, além disso, poder reduzir o erro na quantificação do elemento.

Comparações das substâncias surfactante

Para esta verificação aplicou-se o teste de identidade entre métodos analíticos (Leite e Oliveira, 2002), considerando as substâncias tensoativas de dois em dois e verificando a equação que explica a relação entre os teores obtidos pelos reagentes (Quadro 3).

Quadro 2. Regra de decisão para comparação entre métodos de dosagem.

Situação	F(H ₀)	t \bar{e}	r	Decisão G.A. ^(a) vs TW ^(b)	Decisão GA vs PVA ^(c)	Decisão PVA vs TW
1	ns	ns	$r \geq (1 - \bar{e})$	GA = TW	GA = PVA	PVA = TW
2	ns	ns	$r \leq (1 - \bar{e})$	GA \neq TW	GA \neq PVA	PVA \neq TW
3	ns	*	$r \geq (1 - \bar{e})$	GA \neq TW	GA \neq PVA	PVA \neq TW
4	ns	*	$r \leq (1 - \bar{e})$	GA \neq TW	GA \neq PVA	PVA \neq TW
5	*	ns	$r \geq (1 - \bar{e})$	GA \neq TW	GA \neq PVA	PVA \neq TW
6	*	ns	$r \leq (1 - \bar{e})$	GA \neq TW	GA \neq PVA	PVA \neq TW
7	*	*	$r \geq (1 - \bar{e})$	GA \neq TW	GA \neq PVA	PVA \neq TW
8	*	*	$r \leq (1 - \bar{e})$	GA \neq TW	GA \neq PVA	PVA \neq TW

a. = Goma arábica; b. = Tween 80; c. = Álcool polivinílico, ns e * denotam, respectivamente, não significativo e significativo (P < 0.05). Fonte: Leite y Oliveira (2002).

Quadro 3. Resultados obtidos na comparação das substâncias surfactantes com a aplicação do teste de identidade.

Situação	Equações	R ²	F(H ₀)	t \bar{e}	r	Decisão
G.A vs. TW	$\hat{Y} = -177.930 + 0.9485x$	0.96	ns	*	$r \leq (1 - \bar{e})$	G.A. \neq TW
G.A vs. PVA	$\hat{Y} = 94.064 + 0.9827x$	0.98	ns	ns	$r \geq (1 - \bar{e})$	G.A. = PVA
PVA vs. TW	$\hat{Y} = -288.09 + 0.9672x$	0.99	*	*	$r \geq (1 - \bar{e})$	PVA. \neq TW

G.A. = goma arábica. TW = tween 80. PVA = álcool polivinílico. ns e * denotam, respectivamente, não-significativo e significativo a 5 %. Fonte: Leite y Oliveira (2002).

Quando comparados as substâncias (Quadro 2) que utilizam goma arábica e tween 80, e tween com álcool polivinílico, o teste de identidade indicou que são diferentes, ou seja, existem efeitos diferenciais nas substâncias surfactante de tween e álcool polivinílico em relação à substância tensoativa que utiliza goma arábica, apresentando-se erros sistemáticos ($\beta_0 \neq 0$), e as diferenças entre os métodos não ocorreram ao acaso ($t\bar{e} > t\alpha (n-1)$).

Quando ajustada a regressão linear simples dos teores de S-SO₄²⁻ extraído com Ca(H₂PO₄)₂. 500 mg/lit em 2.0 mol/lit de HOAc, usando no reagente de trabalho álcool polivinílico (método alternativo) e reagente de trabalho com goma arábica (método convencional), a regressão obtida foi: $\hat{y} = 94.064 + 0.9827x$, com R² = 0.9834. Aplicando o teste de identidade foi verificado que a hipótese de intercepto $\beta_0 \neq 0$ foi não significativo, e que a hipótese $\beta_1 \neq 1$ foi não significativo a 5%. A diferença entre a comparação dos dois métodos é admitida como casual ($t\bar{e} < t\alpha (n-1)$). Na comparação de goma arábica e tween e entre tween e álcool polivinílico o teste de identidade indicou que as substâncias tensoativas são estatisticamente diferentes. As regressões obtidas foram: $\hat{y} = -177.930 + 0.9485x$, e $\hat{y} = 94.064 + 0.9827x$, com R² de 0.96 e 0.99. O intercepto β_0 foi significativo, o seja $\beta_1 \neq 0$ e β_1 foi significativo a 5%, indicando que $\beta_1 \neq 1$, além de cumprir a condição de ($t\bar{e} < t\alpha (n-1)$) (Quadro 3).

Conclusões

Com o uso do teste de identidade foram encontradas diferenças significativas entre as substâncias surfactantes de goma arábica e tween e álcool polivinílico com tween 80, mas os resultados estimados pelo teste de

't' indicam que as substâncias tensoativas são iguais.

Quando comparados os dados obtidos pelo teste de identidade de métodos, se encontrou que a substância de goma arábica apresenta resultados semelhantes aos obtidos com a substância tensoativa de álcool polivinílico.

Pode-se concluir que a substância tensoativa goma arábica apresentou o melhor desempenho em termos operacionais, mas também é possível o uso de álcool polivinílico para a dosagem na quantificação de S-SO₄²⁻.

Agradecimentos

À Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Solos e ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, pela oportunidade oferecida para a realização da pesquisa. À Coordenadoria de Aperfeiçoamento da (CAPES) pelo auxílio financeiro.

Referências

- Alvarez, V. H.; Dias, L. E.; Ribeiro Jr., E. S.; Souza, R. B.; y Fonseca, C. A. 2001. Métodos de análises de enxofre em solos e plantas. Viçosa: Editora UFV. 131p.
- Charoen, R.; Jangchud, A.; Jangchud, K.; Harnsilawat, T.; Naivikul, O. y McClements, D. J. 2011. Influence of biopolymer emulsifier type on formation and stability of rice bran oil-in-water emulsions: whey protein, gum arabic, and modified starch. J. Food Sci. 76(1):E165 - E172.
- Defelipo, B. V. y Ribeiro, A. C. 1997. Análise química do solo. 2.ed. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa. 26p.
- Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). 2006. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 2ed. Rio de Janeiro, Embrapa Solos. 306 p.
- Harris, P.; Scullion, T.; Sebesta, S.; y Carlos, G. 2003. Measuring sulfate in subgrade soil-difficulties and

- triumphs. National Research Council, Washington, D.C. Transp. Res. Record 1837:3 - 11.
- Kliemann, J. H. y Malavolta, E. 1993. Disponibilidade de enxofre em solos Brasileiros. III. Avaliação do enxofre – sulfato disponível por extratores químicos. Anais Esc. Agron. Vet. 23(1):165 - 186.
- Leite, H.G. y Oliveira, F.H.T. 2002. Statistical procedure to test identity between analytical methods. Comm. Soil Sci. Plant Anal. 37:1105 - 1118.
- Morais, I. P.; Toth, I. V.; y Rangel, A. O. 2006. Turbidimetric and nephelometric flow analysis: concepts and applications. Spectroscopy Letters 39(6):547 p.
- Polizelli, M.; Nicoletti, V.; Amaral, L.; y Feitosa, E. 2006. Formation and characterization of soy bean oil/surfactante/water microemulsions. Colloids and surface, A: Physicochem. Eng. Aspects 281:230 - 236.
- Tabatabai, M. A. 1996. Sulphur En: Sparks, D. L.; Page, A. L.; Helmke, P. A.; Loeppert, R. H.; Soltanpour, P. N.; Tabatabai, M. A.; Johnston, C. T.; y Sumner, M. E. Methods of soil analysis. Part 3 - Chemical methods. Madison. Book Series. Soil Sci. Soc. Am. 921- 960p.