

A DETERMINAÇÃO DO MAGNÉSIO TROCÁVEL DO SOLO PELO MÉTODO
ESPECTROFOTOMÉTRICO DO METILTÍMOL AZUL¹

V.C. de Bittencourt²
R.A. Catani²
J.E. Soares³

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre o método espectrofotométrico do metiltímol azul para a determinação do magnésio trocável dos solos. São apresentados dados relativos à curva de absorção e à estabilidade do composto magnésio-metiltímol azul e do metiltímol azul. No estudo dos interferentes, foram considerados diversos íons, verificando-se que o principal deles é o íon cálcio, o qual é eliminado da solução através da precipitação com solução saturada de oxalato de amônio. Para a extração do magnésio trocável dos solos usou-se uma solução de KCl 1 N.

INTRODUÇÃO

A determinação do magnésio trocável dos solos é muito importante para a solução dos problemas de fertilidade. Como os solos brasileiros apresentam normalmente pequenas quantidades do elemento nessa forma, a sua determinação exige um método analítico com um limite de sensibilidade conveniente.

O método quelatométrico do EDTA (GLÓRIA et al, 1964), de uso mais generalizado, além de ser um método indireto de determinação, não apresenta uma sensibilidade apropriada.

A maioria dos métodos espectrofotométricos é baseada na formação de "lacas" coloridas, as quais variam com inúmeros fatores como, por exemplo, a quantidade do reagente, a natureza

¹ Entregue para publicação em 10/9/1969.

² Cadeira de Química Analítica e Físico-Química. E.S.A. "Luiz de Queiroz". USP.

³ Bolsista da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

do colóide protetor, a presença de outros íons, etc, (BRADFIELD, 1962).

Alguns autores têm procurado um procedimento que se baseie na formação de um complexo solúvel. Assim, POLLAND & MARTIN (1956) determinaram pequenas quantidades do elemento com eriocromo negro T e CUTTITA & WHITE (1959) usaram o etileno-diamino-bissalicideno. METCALFE (1965) preconizou o emprêgo do metiltimol azul para determinação do magnésio estudando-o em soluções puras.

O objetivo do presente trabalho é o estudo dos diversos fatores que podem influir sobre o método do metiltimol azul e estabelecer um procedimento apropriado para a determinação do magnésio trocável do solo.

MATERIAL E MÉTODOS

O material constituiu-se de 12 amostras de solos do Estado de São Paulo, cujos teores de cálcio são apresentados no Quadro 1.

QUADRO 1 - Concentrações de cálcio das amostras de solo

Terra Nº	e.mg Ca ²⁺ /100 g de solo(*)
1	0,432
2	4,000
3	2,400
4	0,216
5	3,440
6	3,360
7	0,680
8	2,820
9	6,480
10	0,080
11	1,760
12	1,920

(*) Extraído com solução de KCl 1 N.

Reativos

Solução estoque de magnésio. Transferir 1,7337 g de $MgCO_3$ para copo de 250 ml, adicionar, aproximadamente, 20 ml de água destilada e HCl (1 + 1) até completa dissolução do sal. Aquecer o copo em banho-maria até que toda a solução se evapore. Adicionar 50 ml de água destilada e transferir a solução para balão volumétrico de 1 litro, completando-se o volume com água destilada. Esta solução contém 500 microgramas do elemento por mililitro.

Soluções padrões de magnésio. A partir da solução estoque, preparar soluções padrões contendo 10 e 100 microgramas do cátion por mililitro.

Solução de álcool metílico a 70%. Misturar 70 ml de álcool metílico absoluto com 30 ml de água destilada.

Solução de metiltimol azul 0,15%. Transferir 0,150 g de metiltimol azul (sal sódico) para balão volumétrico de 100 ml, adicionar 5 ml de água destilada e completar o volume com álcool metílico a 70%.

Solução de amônia (1 + 1) e (1 + 7).

Solução de amônia a 20%.

Solução de álcool etílico a 96° G.L.

Solução de HCl (1 + 1).

Solução saturada de oxalato de amônio. Transferir 40 g de oxalato de amônio para um vidro de 1 litro, adicionar 500 ml de água destilada e agitar.

Solução compensadora. Transferir para balão volumétrico de 50 ml, 20 ml da solução de KCl 1 N, 5 ml da solução saturada de oxalato de amônio e completar o volume com água destilada.

Métodos

Obtenção da curva de absorção do metiltimol azul e do composto magnésio-metiltimol azul

Transferir para balões volumétricos de 50 ml, 0 e 3,5 ml da solução padrão contendo 10 microgramas de magnésio por

mililitro, solução de amônia (1 + 7), até pH 10,8, 2,5 ml da solução de metiltimol azul a 0,15%, 20 ml de álcool etílico 96° G.L. e completar o volume com água destilada. Obter as leituras em espectrofotômetro Beckman, modelo "DB", equipado com comprimento de onda variável mecanicamente. Empregar como solução referência a água destilada.

Estudo da estabilidade do composto magnésio-metiltimol azul e do metiltimol azul

Transferir para balões volumétricos de 50 ml, 0 - 5 e 7 ml da solução padrão contendo 10 microgramas de magnésio por mililitro, adicionar solução de amônia (1 + 7) até pH 10,8, 2,5 ml da solução de metiltimol azul a 0,15%, 20 ml de álcool etílico 96° G.L. e completar os volumes com água destilada. Obter as leituras após vários intervalos de tempo, em espectrofotômetro Beckman, modelo "B", com comprimento de onda de 590 milimicrons contra água.

Influência dos interferentes

Transferir para balões volumétricos de 50 ml, a solução padrão de magnésio contendo 10 microgramas do elemento por mililitro, volumes variáveis da solução do interferente em estudo, e adicionar os outros reativos, seguindo o procedimento já descrito. Obter as leituras em espectrofotômetro Beckman, modelo "B" com comprimento de onda de 590 milimicrons contra uma prova em branco.

Eliminação do íon cálcio

Transferir para copos de 100 ml a solução padrão de magnésio contendo 100 microgramas do cátion por mililitro, volumes variáveis de solução padrão de cálcio e adicionar 1 ml da solução de HCl (1 + 1). Aquecer as soluções até a ebulição, adicionar 5 ml da solução saturada de oxalato de amônio a 80-90°C e 1,5 ml da solução de amônia (1 + 1). Deixar em repouso por 30 minutos a 60-70°C e, após esse período, filtrar as soluções para balões volumétricos de 50 ml, através de papel de filtro S&S 589, faixa azul, lavando-se os copos e precipitados com 5 porções de 3 ml de água quente. Completar os volumes com água destilada e transferir alíquotas de 5 ml para balões volumétricos de 50 ml. Adicionar solução de amônia a 20% até pH 10,8, 2,5 ml da solução de metiltimol azul 0,15%, 20 ml de álcool etílico 96° G.L. e completar os volumes com água destilada. Obter as leituras em espectrofotômetro Beckman, modelo "B", com compri -

mento de onda de 590 milimicrons, contra uma prova em branco.

Relação entre a absorbância e a concentração das soluções padroes de magnésio

Transferir para balões volumétricos de 50 ml, 0 - 1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6 e 7 ml da solução padrão de magnésio contendo 100 microgramas do elemento por mililitro, 20 ml da solução de KCl 1 N, 1 ml da solução de HCl (1 + 1), 5 ml da solução saturada de oxalato de amônio, 1,5 ml da solução de amônia (1 + 1) e completar os volumes com água destilada. Pipetar alíquotas de 5 ml para balões volumétricos de 50 ml, adicionar 15 ml da solução compensadora, 7,5 ml da solução de amônia a 20% (pH 10,8), 2,5 ml da solução de metiltimol azul a 0,15% e 20 ml de álcool etílico 96° G.L. Obter as leituras da maneira já descrita.

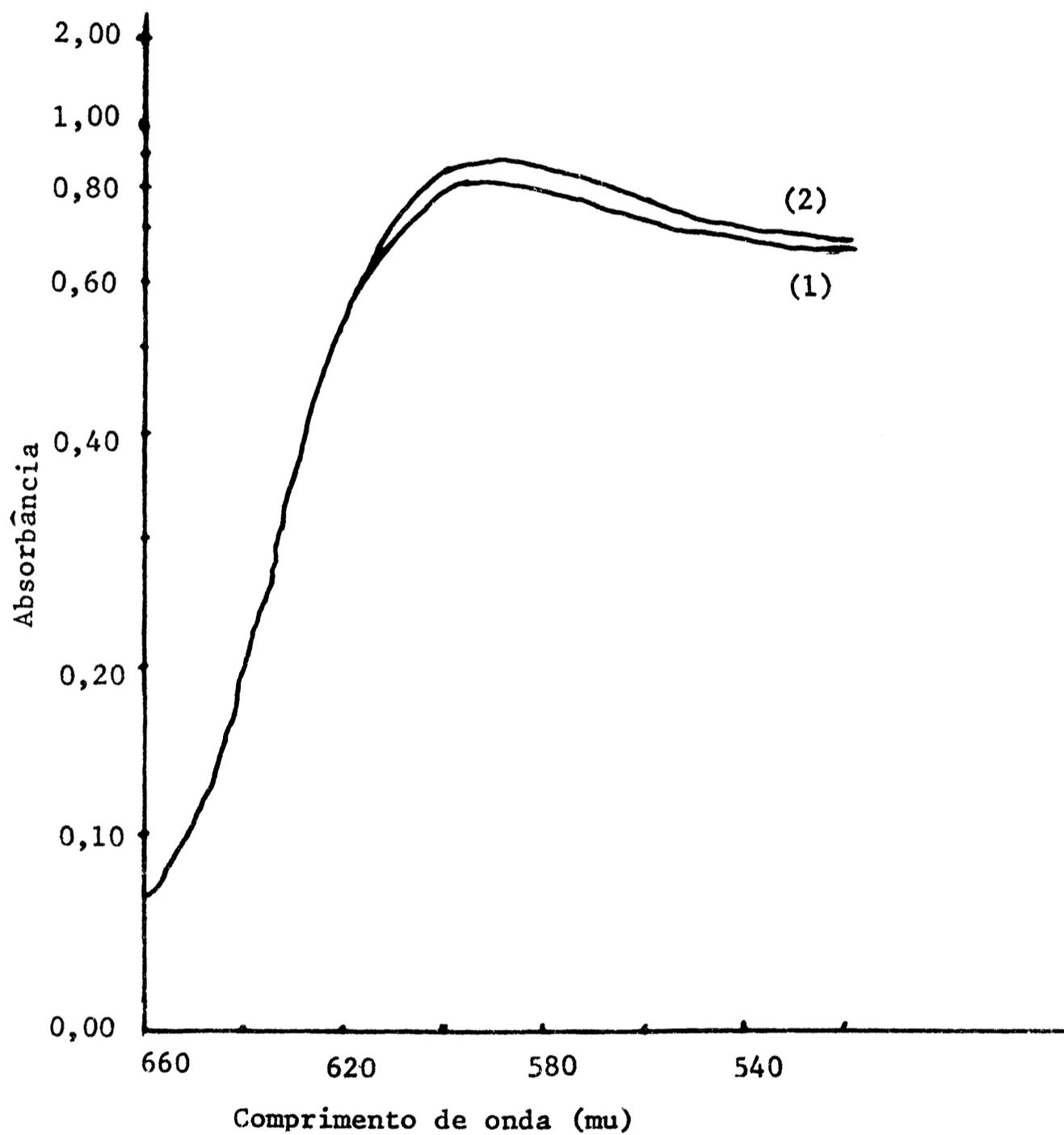
Determinação do magnésio trocável do solo

Transferir 10 g de terra para frascos de Erlenmeyer de 250-300 ml, adicionar 100 ml de solução de KCl 1 N e agitar por 15 minutos. Filtrar os materiais para copos de 250 ml, através de papel de filtro Whatman nº 1. Transferir alíquotas de 20 ml do filtrado para copos de 100 ml e adicionar 1 ml da solução de HCl (1 + 1). Aquecer as soluções à ebulição, adicionar 5 ml da solução saturada de oxalato de amônio a 80-90° C, 1,5 ml da solução de amônia (1 + 1) e deixar em repouso por 30 minutos a 60-70°C. Após esse período, filtrar as soluções para balões volumétricos de 50 ml através de papel de filtro S&S 589, faixa azul, lavando os copos e os precipitados com 5 porções de 3 ml de água quente. Completar os volumes com água destilada e transferir alíquotas de volumes variáveis até 20 ml de acordo com a concentração de magnésio, para balões volumétricos de 50 ml. Quando a alíquota for menor que 20 ml, adicionar solução compensadora até completar o mencionado volume. Adicionar solução de amônia a 20% até pH 10,8 2,5 ml da solução de metiltimol azul a 0,15% e 20 ml de álcool etílico 96° G.L. Obter as leituras em espectrofotômetro Beckman, modelo "B", com comprimento de onda de 590 milimicrons contra uma prova em branco.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra os dados referentes à curva de absorção do metiltimol azul e do composto magnésio-metiltimol azul. Verifica-se que a diferença entre a absorbância das duas

FIGURA 1 - Curva de absorção do metiltimol azul e do composto magnésio-metiltimol azul.



- 1 - Metiltimol azul
- 2 - Magnésio-metiltimol azul

soluções é máxima para o comprimento de onda de 590 milimicrons.

No Quadro 2 são apresentados os dados sobre a estabilidade das soluções. Pode-se notar que tanto o composto magnésio-metiltimol azul como o reagente se mantêm estáveis por 60 minutos.

QUADRO 2 - Influência do tempo sobre a estabilidade do metiltimol azul e do composto magnésio-metiltimol azul

Microgramas de magnésio	Tempo em Minutos					
	10	20	30	40	50	60
0	A 0,70	A 0,71	A 0,70	A 0,70	A 0,70	A 0,70
50	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40
70	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60

No Quadro 3 são apresentadas as concentrações máximas dos diversos íons que não interferem na determinação do magnésio.

QUADRO 3 - Concentrações máximas dos íons interferentes na determinação do magnésio

Íons	Microgramas
Al ³⁺	20
Ca ²⁺	10
Fe ³⁺	60
Cu ²⁺	50
Zn ²⁺ e Mn ²⁺	30
NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ e SO ₄ ²⁻	100
PO ₄ ³⁻	200

O alumínio em concentração superior a 20 microgramas, provoca diminuição na absorbância do composto magnésio-metiltimol azul. O ferro em concentrações superiores a 60

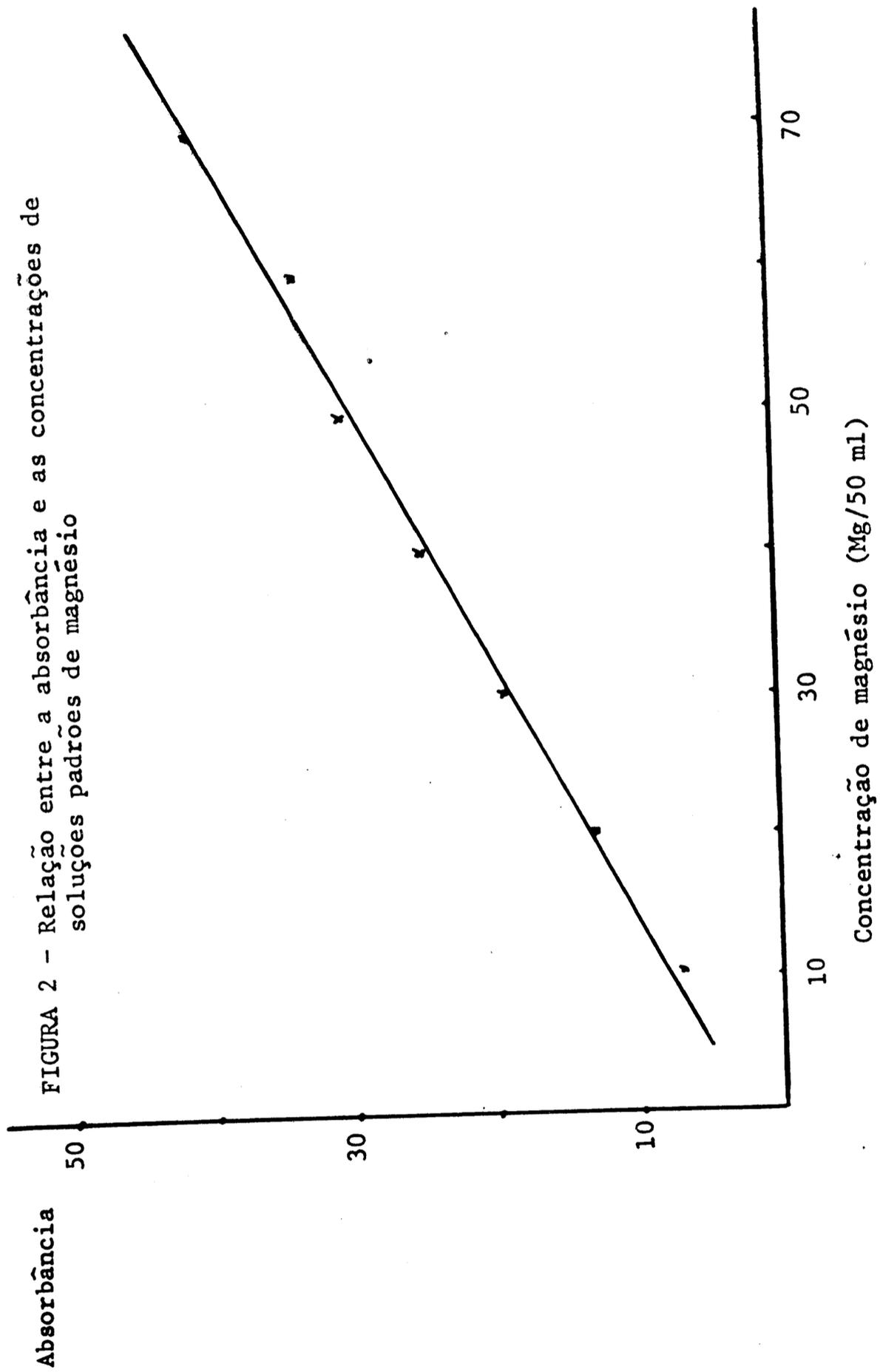
microgramas, precipita-se e impede a obtenção das leituras. O cobre, zinco e manganês, provocam um aumento na absorvância do composto colorido quando em concentrações superiores a 50, 30 e 30 microgramas, respectivamente. O cálcio se combina com o reagente, formando um composto de coloração idêntica e do magnésio, o que vem provocar um aumento na absorvância das soluções. Como esse elemento está presente nos extratos de solo, é necessário proceder a sua eliminação antes da determinação própria - mente dita do magnésio. A técnica utilizada foi a da precipitação com solução saturada de oxalato de amônio.

A Figura 2 apresenta a relação entre a absorvância e as concentrações de soluções padrões de magnésio. Verifica-se que a relação é linear até uma concentração de 70 microgramas de magnésio num volume final de 50 ml.

Finalmente no Quadro 4 são apresentados os resultados obtidos na determinação do magnésio trocável do solo em diversas amostras de terra, pelos métodos quelatométrico do EDTA (GLÓRIA et al, 1964) e do metiltimol azul. Os estudos estatísticos foram feitos de acordo com YOUDEN (1959).

QUADRO 4 - Determinação do magnésio trocável do solo pelo método quelatométrico do EDTA e pelo método espectrofotométrico do metiltimol azul

Amostra Nº	EDTA e.mg Mg ²⁺ /	Metiltimol azul 100 g solo	Diferenças d	d - \bar{d} e
1	0,224	0,208	+0,016	+0,049
2	0,600	0,620	-0,020	+0,013
3	1,140	1,200	-0,060	-0,027
4	0,144	0,156	-0,012	+0,021
5	1,120	1,200	-0,080	-0,047
6	0,720	0,785	-0,065	-0,032
7	0,400	0,385	+0,015	+0,048
8	0,720	0,845	-0,125	-0,092
9	1,360	1,408	-0,048	-0,015
10	0,200	0,197	+0,003	+0,036
11	0,680	0,695	-0,015	+0,018
12	0,840	0,845	-0,005	+0,028



$$\bar{m}_1 = 0,679$$

$$\bar{m}_2 = 0,712$$

$$\bar{m}_1 - \bar{m}_2 = \bar{d}$$

$$0,679 - 0,712 = -0,033$$

$$\bar{d} = -0,033$$

$$t = \frac{(0 - \bar{d})\sqrt{n}}{Se}$$

$$Se = \sqrt{\frac{\sum e^2}{n - 1}}$$

$$Se = 0,0430$$

$$t = 2,65 \quad t_{0,05} = 2,20(\text{tabela})$$

Os dados do Quadro 4 mostram que os resultados obtidos pelo método do metiltimol azul são mais elevados que aqueles determinados pelo método do EDTA, pois num maior número de amostras, o valor de \bar{d} apresenta sinal negativo.

O valor de t calculado é maior que o valor encontrado nas tabelas ao nível de 5%, isto é, existe uma diferença significativa entre os resultados obtidos pelos dois métodos. Como os afastamentos e positivos são em maior número (7) que os afastamentos e negativos (5), pode-se concluir que o método do EDTA é um pouco mais preciso que o método do metiltimol azul. Finalmente, pode-se estabelecer que, apesar das diferenças apontadas entre os dois métodos, o método do metiltimol azul pode ser preconizado para o teor trocável em solos, levando-se em conta a variação do próprio solo.

CONCLUSÕES

a) O método de determinação do magnésio trocável do solo, extraído com solução 1 N de KCl, forneceu resultados um pouco mais elevados do que o método do EDTA.

b) Entretanto, como se trata de um método direto de determinação do citado íon, pode-se recomendá-lo na determinação do teor trocável, levando-se em conta a variação proveniente do próprio solo.

SUMMARY

This paper describes a study on the determination of magnesium in soils by the spectrophotometric method of methylthymol blue. Data about the absorption spectra and the stability of the compound are related. In the study of the interferences several ions were considered. Calcium yields with the reagent a colored compound which absorbs in the same wavelength as magnesium, and is eliminated by precipitation with ammonium oxalate solution. The magnesium of the soil is extracted by KCl 1 N solution.

LITERATURA CITADA

- BRADFIELD, E.G., 1962. A Study of Some Factors which Affect the Adsorption of Titan Yellow on Magnesium Hydroxide. *Anal. Chim. Acta.*, 27: 262-271.
- CUTTITTA, F. & C.E. WHITE, 1959. Spectrophotometric Study of the Magnesium Bissalicylidene-Ethylenediamine System. *Anal. Chem.*, 31(12): 2087-2090.
- GLÓRIA, N.A., R.A. CATANI & T. MATUO, 1964. Método do EDTA na determinação do cálcio e magnésio trocável do solo. *Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz"*, 21: 219-228.
- METCALFE, J., 1965. Methylthymol Blue as a Reagent for the Spectrophotometric Determination of Magnesium. *Analyst*, 90: 409-412.
- POLLAND, F.H. & J.V. MARTIN, 1956. The Spectrophotometric Determination of the Alkaline-Earth Metals with Murexide Eriochrome Black T and O-Cresolphthalein Complexone. *Analyst*, 81: 348-353.
- YOU DEN, W.J., 1959. Accuracy and Precision: Evaluation and Interpretation of Analytical Data. *Em: Treatise on Analytical Chemistry. Part I, vol. 1, pp. 47-65. Editado por I.M. Kolthoff e P.J. Elving. The Interscience Encyclopedia, Inc., New York.*

