

# LIBERAÇÃO DE CÁLCIO E MAGNÉSIO POR CÁPSULAS POROSAS DE PORCELANA USADAS NA EXTRAÇÃO DE SOLUÇÃO DO SOLO<sup>(1)</sup>

R. H. SILVA<sup>(2)</sup>, C. A. ROSOLEM<sup>(3)</sup> & J. WONG<sup>(4)</sup>

## RESUMO

O uso de cápsulas porosas para extração de solução do solo é interessante por ser um ensaio não-destrutivo. Entretanto, persistem dúvidas sobre a liberação de íons da própria cápsula, que podem contaminar a solução extraída. Foram realizados testes na Faculdade de Ciências Agronômicas/UNESP, Botucatu (SP), com o objetivo de verificar a liberação de Ca e de Mg por cápsulas porosas de porcelana. No primeiro, foram empregados quatro tratamentos: T1 - lavagem das cápsulas com água destilada, forçando sua passagem pelas cápsulas, utilizando uma bomba a vácuo; T2 - lavagem das cápsulas com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, forçando sua passagem pelas cápsulas, utilizando uma bomba a vácuo; T3 - lavagem das cápsulas com água destilada, sem vácuo, e T4 - lavagem das cápsulas com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, sem vácuo, em um tempo de imersão de 24 h (para T3 e T4). No segundo teste, as cápsulas tratadas com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> no primeiro teste foram lavadas com água destilada novamente e deixadas de molho em água destilada e deionizada durante 45 min. Após estes procedimentos, as cápsulas foram imersas em água destilada, tomando-se alíquotas desta solução para determinação de pH e dos teores de Ca e Mg após contato com as cápsulas por 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 24 h. Cada tratamento teve quatro repetições. Não se observou liberação significativa de Ca e Mg das cápsulas porosas para a solução, quando foram preparadas utilizando-se da passagem de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> a vácuo e água destilada, e deixadas, a seguir, em água destilada e deionizada durante 4 h.

**Termos de indexação:** contaminação da solução, liberação de íons, química do solo.

---

<sup>(1)</sup> Recebido para publicação em setembro de 2001 e aprovado em junho de 2004.

<sup>(2)</sup> Pós-Graduando do Departamento de Produção Vegetal, Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista – FCA/UNESP. Caixa Postal 237, CEP 18603-970 Botucatu (SP). Bolsista da FAPESP. E-mail: meire@fca.unesp.br

<sup>(3)</sup> Professor Titular do Departamento de Produção Vegetal, FCA/UNESP. E-mail: rosolem@fca.unesp.br

<sup>(4)</sup> Professor da Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul – UEMS.

**SUMMARY: CALCIUM AND MAGNESIUM RELEASE BY POROUS CERAMIC CUPS USED TO EXTRACT SOIL SOLUTION**

*The use of porous cups to extract soil solution is interesting because it is a non destructive method. However, there are some uncertainties regarding the possible release of ions from the cups that would contaminate the extracted solution. An experiment was carried out at the College of Agricultural Sciences/UNESP, Botucatu, State of São Paulo (Brazil) to evaluate the Ca and Mg release by ceramic porous cups. Two tests were performed, consisting of four treatments: T1 – washing the cups with distilled water, forcing its passage through the cups with a vacuum pump; T2 – washing the cups with 0.01 mol L<sup>-1</sup> HCl, forcing its passage through the cups with a vacuum pump; T3 – washing cups with water, without vacuum; e T4 – washing the cups with 0.01 N HCl, without vacuum. In the second test, the cups treated with 0.01 mol L<sup>-1</sup> HCl in the first test were washed again with distilled water and left in purified (distilled and deionized) water taken for 45 minutes. After this, the cups were immersed in distilled water. Sub-samples were after 0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, and 24.0 h to determine pH, Ca and Mg contents in solution. Each treatment of both tests was carried out in four replicates. The pH values and Ca and Mg release from the cups to solution was not significant when they were washed with 0.01 mol L<sup>-1</sup> HCl employing vacuum and distilled water followed by immersion in purified water for 4 h.*

*Index terms: solution contamination, ion release, soil chemistry.*

**INTRODUÇÃO**

Cápsulas porosas têm sido utilizadas na extração de solução do solo, principalmente para avaliação da concentração de íons. A principal vantagem do uso desses materiais é que a solução pode ser extraída sem a destruição da unidade experimental, permitindo a continuidade do estudo por longo período na mesma área, parcela ou mesmo vaso. No entanto, por serem feitas de cerâmica ou porcelana, vários trabalhos têm indicado a possibilidade de liberação de íons da própria cápsula, o que causaria alterações químicas das soluções extraídas (Wood et al., 1981; Suarez, 1987, Moraes & Dynia, 1990).

No Brasil, há relatos do emprego de cápsulas porosas para extração de solução do solo a partir do trabalho realizado por Reichardt et al. (1977), quando testaram este método para análise de nitrato no solo. No entanto, os autores alertaram sobre a necessidade de maiores cuidados quando da avaliação de outros íons, em virtude do desconhecimento da representatividade dos resultados em relação aos valores reais que ocorrem no solo.

Alguns dos problemas surgidos nos estudos com cápsulas foram: aumento dos valores de pH em decorrência da eliminação de CO<sub>2</sub> quando o vácuo é aplicado (Suarez, 1987); perda de compostos orgânicos voláteis decorrente do tempo de extração (Wood et al., 1981); obstrução dos poros das cápsulas por partículas coloidais do solo (Moraes & Dynia, 1990); variação na taxa de infiltração da solução, adsorção de fosfatos e liberação de Ca, Mg e K pela própria cápsula (Hansen & Harris, 1975).

Com relação à liberação de íons, as alterações na composição da solução do solo, após a extração com

cápsulas porosas, podem ser atribuídas tanto à dissolução de elementos do material constituinte da cápsula como à adsorção dos íons da solução na superfície da cerâmica, causando, respectivamente, a superestimação ou a subestimação das concentrações de alguns íons em solução (Jones & Edwards, 1993).

Embora a liberação de íons seja dependente do tipo e da qualidade da cápsula (Hughes & Reynolds, 1990; Raulund-Rasmussen, 1991), estudos têm demonstrado que a pré-lavagem com soluções ácidas pode remover esses íons, impedindo que contaminem as soluções durante a extração (Hughes & Reynolds, 1990). Segundo Jones & Edwards (1993), a lavagem das cápsulas com ácido clorídrico (HCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>) por 24 h resultou em menor contaminação. Grover & Lamborn (1970) observaram redução da contaminação por Na e K, quando as cápsulas foram lavadas com HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, seguida pela lavagem com água destilada, porém, neste caso, permaneceu a contaminação por Ca. Debyle et al. (1988) também recomendaram a lavagem dos extratores com HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, seguida de água destilada, inclusive para pré-condicionamento daqueles a serem reutilizados.

Com base nos trabalhos citados, infere-se que há necessidade de pré-condicionamento das cápsulas porosas com soluções ácidas antes da sua utilização na extração de solução do solo. Não existem, porém, informações quanto à magnitude da liberação dos íons, nem se a pré-lavagem com soluções ácidas realmente eliminaria a influência desses íons na contaminação das soluções do solo, considerando principalmente que o tipo e a qualidade da cápsula podem alterar os resultados (Hughes & Reynolds, 1990; Raulund-Rasmussen, 1991).

O objetivo do trabalho foi verificar o efeito da lavagem de cápsulas porosas com soluções ácidas

sobre a liberação de Ca e Mg, visando eliminar a interferência desses íons nas soluções extraídas com esses materiais.

## MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado no Laboratório de Relações Solo-Planta do Departamento de Produção Vegetal da Faculdade de Ciências Agrônomicas/UNESP, Campus de Botucatu (SP).

Foram utilizadas cápsulas porosas de porcelana para tensiômetro, provenientes da Porcelana Veracruz S/A<sup>(5)</sup>, com diâmetro de 1,27 cm e 6,0 cm de comprimento. Antes da realização do experimento, as cápsulas foram lavadas com água e secas em temperatura ambiente.

O experimento constou de duas etapas. Na primeira etapa, foram utilizados quatro tipos de lavagem: T1 – com água destilada, forçando sua passagem pela cápsula por meio de vácuo; T2 – com solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, forçando sua passagem por meio de vácuo; T3 – com água destilada, sem utilização de vácuo, e T4 – com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, sem utilização de vácuo. O propósito da utilização do vácuo foi fazer com que as soluções penetrassem no interior da cápsula, visando à maior extração de íons.

Os procedimentos usados nos tipos de lavagem T1 e T2 foram os seguintes: quatro cápsulas para cada tratamento foram colocadas em recipientes de vidro de 500 mL que, em seguida, foram preenchidos com água destilada (T1) ou HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> (T2), ficando as cápsulas imersas nas soluções; os recipientes foram fechados hermeticamente e as soluções foram sugadas por meio de uma bomba de sucção a vácuo. Após a sucção, as soluções foram analisadas quanto aos teores de cálcio e de magnésio.

Nos tratamentos T3 e T4, as cápsulas foram imersas em água destilada (T3) ou HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> (T4), tendo sido o tempo de imersão de 24 h. Após esse período, foram coletadas amostras das soluções para análise dos teores de cálcio e de magnésio.

Após estes procedimentos, as quatro cápsulas de cada um dos tratamentos foram retiradas dos recipientes e, imediatamente, colocadas em béqueres que continham 250 mL de água destilada e deionizada (1,82 S m<sup>-1</sup> de condutividade elétrica, pH 7,0 e completa ausência de íons Ca e Mg). Dessa forma, com uma cápsula por béquer, constituíram-se quatro repetições.

Nos períodos de 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 24 h após a imersão, foram coletadas alíquotas de 10 mL de cada

béquer, nas quais se determinaram os valores de pH e teores de Ca e Mg. Assim, os tratamentos da primeira etapa foram constituídos por dois fatores: tipos de lavagem e tempo de imersão das cápsulas, constituindo um delineamento inteiramente casualizado, com quatro repetições.

Na segunda etapa, as cápsulas lavadas com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, com e sem utilização de vácuo, foram retiradas dos béqueres, lavadas com água destilada e deixadas por 45 minutos em água destilada e deionizada, visando eliminar as impurezas deixadas na primeira lavagem. Em seguida, realizou-se novamente a imersão das cápsulas em béqueres de 250 mL que continham água destilada e deionizada, de forma semelhante à primeira etapa, procedendo-se à coleta das alíquotas de 10 mL nos mesmos períodos. Posteriormente, foram determinados os valores de pH e teores de Ca e de Mg dessas alíquotas.

As determinações de Ca e de Mg foram feitas diretamente nas alíquotas de 10 mL, obtidas em cada período, utilizando-se de espectrofotômetro de absorção atômica de chama, e o pH foi determinado colocando-se o eletrodo do potenciômetro em cada uma das alíquotas.

Os resultados obtidos em cada etapa foram submetidos à análise de regressão, optando-se pela curva de maior coeficiente de regressão.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Houve liberação de Ca e Mg das cápsulas em todos os tratamentos, porém com maior intensidade quando elas foram lavadas com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> utilizando vácuo (Quadro 1). Quando da lavagem com água, notou-se que houve abaixamento do pH, mais intenso quando foi aplicado vácuo, ao contrário do relatado por Suarez (1987).

Verificou-se que o pH nos tratamentos de lavagem das cápsulas com água, com ou sem vácuo, apresentou pequenas variações, com aumento durante as duas primeiras horas de imersão, estabilizando-se, posteriormente, em torno de 6,0 (Figura 1). Entretanto, o pH foi, em média, aproximadamente uma unidade abaixo da água destilada e deionizada. Com respeito ao HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, sem vácuo, o pH não mostrou grande variação no período. Com vácuo, o pH foi mais alto nas primeiras horas. Neste caso, a água de lavagem teve seu pH muito reduzido em relação ao original (Quadro 1). Esses resultados são discordantes do encontrado por Suarez (1987), quando foram observados aumentos dos valores de pH em decorrência do uso de cápsulas na extração de solução de solo. Também revelam que, se existe eliminação de CO<sub>2</sub> quando se aplica o vácuo, este não acarretou aumento significativo dos valores de

<sup>(5)</sup> A marca comercial é citada para caracterização do material usado, não implicando endosso ou recomendação do produto.

**Quadro 1. Valores de pH e teores de cálcio e magnésio das soluções passadas através das cápsulas porosas, antes da imersão em água<sup>(1)</sup>**

	Água		HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup>	
	Com vácuo	Sem vácuo	Com vácuo	Sem vácuo
pH	5,5	6,0	2,4	1,6
Cálcio (mg L <sup>-1</sup> )	0,36	0,41	3,67	0,90
Magnésio (mg L <sup>-1</sup> )	0,36	0,25	1,10	1,20

<sup>(1)</sup> Resultados sem repetição.

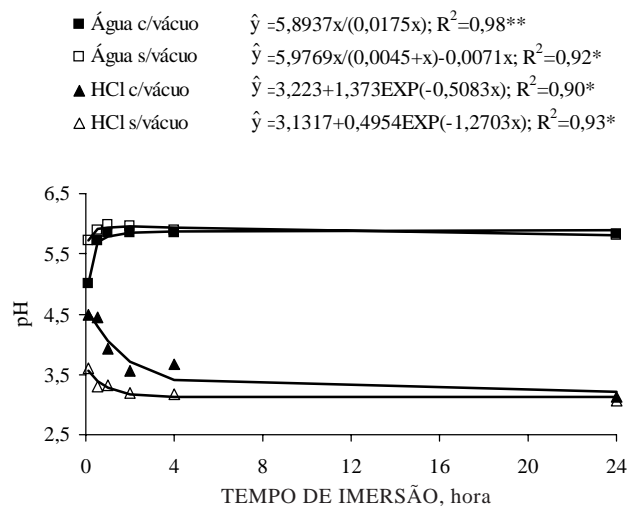
pH, demonstrando novamente que cápsulas de origem diferente podem ter comportamento diferente. O menor pH observado nos tratamentos com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> pode ser atribuído a resíduos do ácido nas cápsulas após a lavagem, visto que, neste primeiro teste, as cápsulas ainda não haviam sido lavadas com água destilada após os tratamentos.

Quanto à liberação de Ca, é nítido o efeito da lavagem das cápsulas com passagem de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> por meio de vácuo (Figura 2), principalmente a partir de 1 h de imersão das cápsulas em água destilada e deionizada. Este resultado mostra que, de alguma forma, a tensão do vácuo aplicado na lavagem com HCl removeu íons presentes no material da cápsula porosa, tendo, como consequência, a liberação de íons Ca na água de imersão. Este efeito foi atribuído exclusivamente à aplicação do vácuo, pois a lavagem com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> sem vácuo não apresentou o mesmo resultado. Hughes & Reynolds (1990) relataram que a lavagem com soluções ácidas pode remover íons das cápsulas, impedindo a contaminação posterior. No entanto, os resultados apresentados demonstraram que, quando da aplicação de vácuo, isso não acontece, como já havia sido notado, para

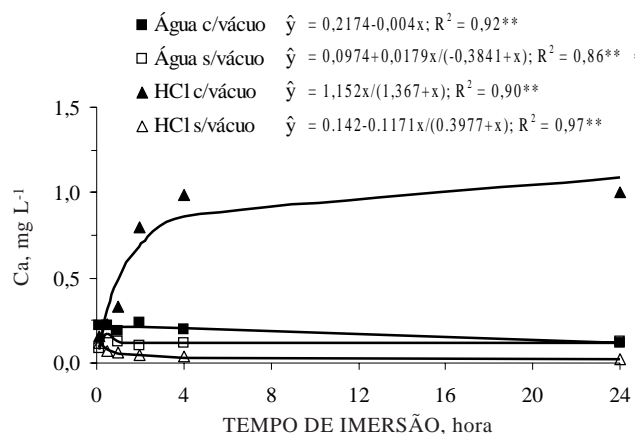
Ca, por Grover & Lamborn (1970), que utilizaram solução ácida bem mais concentrada (HCl 1 mol L<sup>-1</sup>) que as do presente estudo.

Embora tenha sido observado efeito do tratamento de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> com vácuo, os valores de Ca encontrados não foram altos, quando comparados àqueles normalmente encontrados em solução do solo. Wong (1998) verificou teores de 18 até 420 mg L<sup>-1</sup> de Ca em soluções do solo extraídas com cápsulas porosas, enquanto Costa (2000) encontrou teores de 12 a 39 mg L<sup>-1</sup> em extrato de pasta de saturação, mostrando que a quantidade do elemento liberado pelas cápsulas, no presente trabalho, introduziria um erro desprezível.

Verificou-se que, para liberação de Mg pelas cápsulas lavadas com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, independentemente da aplicação de vácuo, os valores foram maiores do que nos tratamentos de lavagem com água, a partir de 1 h de imersão (Figura 3). Dessa forma, ao contrário do que aconteceu para o Ca, atribui-se a liberação de Mg ao uso de HCl para a lavagem das cápsulas. Assim, pode-se inferir que ocorreu um efeito químico, como ligações entre o Mg e o Cl dissociado do ácido. Este efeito é possível, visto que o Mg, com menor energia de ligação, é um íon que se encontra mais dissolvido em solução do que o Ca (Larcher, 2000).

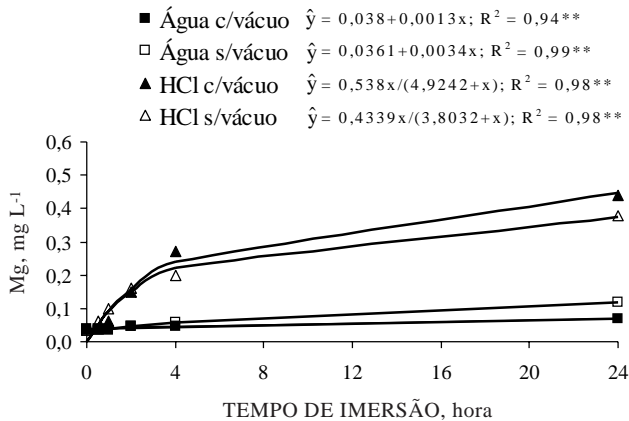


**Figura 1. pH da água de imersão das cápsulas, considerando o tempo de imersão.**



**Figura 2. Teor de cálcio da água de imersão das cápsulas, considerando o tempo de imersão.**



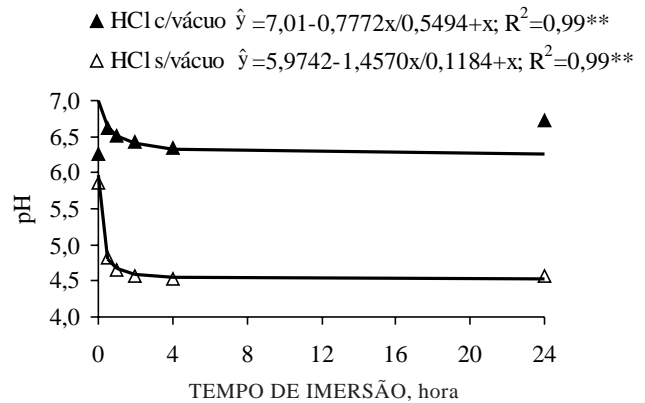


**Figura 3.** Teor de magnésio da água de imersão das cápsulas, considerando o tempo de imersão.

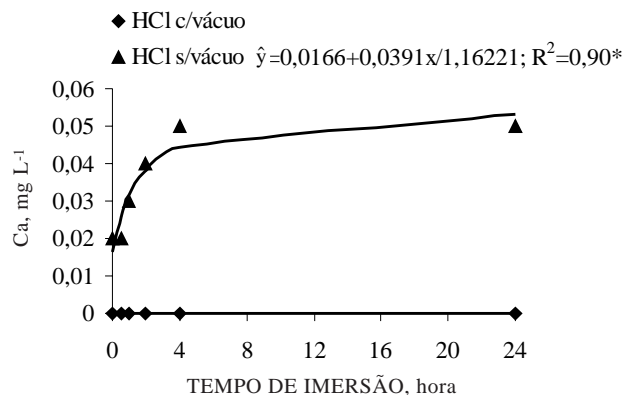
Assim como ocorreu para o Ca, o teor de Mg liberado pelas cápsulas não foi alto, chegando a valores máximos de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ . Embora as proporções de contaminação sejam maiores quando comparado ao Ca, esses teores de Mg podem ser considerados desprezíveis na contaminação da solução do solo, pois Wong (1998) encontrou teores de 5 a  $15 \text{ mg L}^{-1}$  em soluções de solo extraídas com cápsulas porosas e Costa (2000) obteve teores de 6 a  $27 \text{ mg L}^{-1}$ , em extrato de pasta de saturação.

No segundo teste, no qual as cápsulas tratadas com HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foram lavadas com água destilada, quando se utilizou vácuo, houve pequena alteração dos valores de pH, que se estabilizou a partir de 0,5 h após a imersão das cápsulas em água destilada e deionizada (Figura 4). Para cápsulas lavadas com HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  sem utilização do vácuo, houve diminuição do pH em relação àquelas lavadas com vácuo, com estabilização a partir de 2 h de imersão, ao redor de 4,5. O HCl  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  sem vácuo causou abaixamento do pH em relação ao original da água, o que, em trabalhos de especiação iônica, poderia interferir nos resultados.

Não foi encontrado Ca na água de imersão das cápsulas com passagem de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  por meio de vácuo (Figura 5) e, naquelas tratadas com HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  sem vácuo, os teores de Ca foram mais baixos que os encontrados no primeiro teste. Portanto, a lavagem das cápsulas com HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  + água destilada foi suficiente para eliminar ou diminuir a liberação de Ca para valores próximos de zero, discordando dos resultados encontrados por Jones & Edwards (1993), nos quais a lavagem com HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  + água destilada não reduziu a contaminação por Ca das soluções extraídas com cápsulas porosas. Quanto ao tempo de estabilização dos teores de Ca, notou-se que, após quatro horas, a concentração de Ca não se alterou, indicando que, a partir deste período de imersão, cessa a liberação do íon.



**Figura 4.** pH da água de imersão das cápsulas tratadas com HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  mais 45 min em água destilada e deionizada, considerando o tempo de imersão.

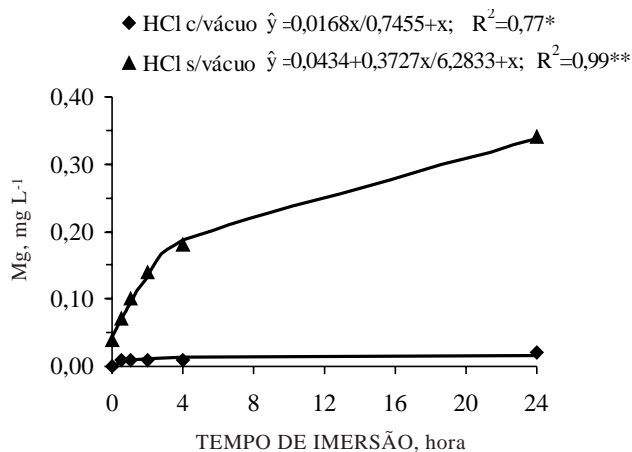


**Figura 5.** Cálcio na água de imersão das cápsulas tratadas com HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  mais 45 min em água destilada e deionizada, considerando o tempo de imersão.

O teor de Mg na água de imersão das cápsulas que receberam vácuo foi bem menor (Figura 6), resultado este semelhante aos obtidos para o Ca (Figura 5). No entanto, os valores foram bem menores do que os encontrados no primeiro teste (Figura 3), demonstrando que a lavagem das cápsulas com HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  + água destilada também reduziu a liberação posterior de Mg.

Em resumo, embora tenha ocorrido liberação de Ca e de Mg por cápsulas porosas de porcelana, os teores liberados foram pequenos, não constituindo, portanto, fonte de contaminação da solução do solo extraída por meio de vácuo, como relatado por Jones & Edwards (1993).

Embora Debyle et al. (1998) tenham recomendado o pré-condicionamento de cápsulas com HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  + água destilada, no presente trabalho, a lavagem com HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  + água destilada já foi suficiente para reduzir os teores de Ca e de Mg liberados pelas cápsulas porosas de porcelana.



**Figura 6. Magnésio na água de imersão das cápsulas tratadas com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> mais 45 min em água destilada e deionizada, considerando o tempo de imersão.**

## CONCLUSÃO

1. O pré-tratamento de cápsulas porosas de porcelana com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> sob vácuo e lavagem com água destilada, deixando-as, em seguida, em água destilada e deionizada durante 4 h, foi necessário e suficiente para condicioná-las de modo a não interferir no pH e teores de Ca e Mg da solução a ser extraída.

## LITERATURA CITADA

- COSTA, A. Doses e modos de aplicação de calcário na implantação de sucessão soja-trigo em sistema plantio direto. Botucatu, Universidade Estadual Paulista. 2000. 146p. (Tese de Doutorado)
- DEBYLE, N.V.; HENNES, R.W. & HART, G.E. Evaluation of ceramic cups for determining soil solution chemistry. *Soil Sci.*, 146:30-36, 1988.
- GROVER, B.L. & LAMBORN, R.E. Preparation of porous ceramic cups to be used for extraction of soil water having low solute concentrations. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 34:706-708, 1970.
- HANSEN, E.A. & HARRIS, A.R. Validity of soil-water samples collected with porous ceramic cups. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39:528-536, 1975.
- HUGHES, S. & REYNOLDS, B. Evaluation of porous ceramic cups for monitoring soil-water aluminum in acid soils: comment on a paper by Raulund-Rasmussen (1989). *J. Soil Sci.*, 41:325-328, 1990.
- JONES, D.L. & EDWARDS, A.C. Evaluation of polysulfone hollow fibers and ceramic suction samplers as devices for the in situ extraction of soil solution. *Plant Soil*, 150:157-165, 1993.
- LARCHER, W. *Ecofisiologia vegetal*. São Carlos, RiMa Artes e Textos, 2000. 531p.
- MORAES, J.F.V. & DYNIA, J.F. Uso de cápsulas porosas para extrair solução do solo. *Pesq. Agropec. Bras.*, 25:1523-1528, 1990.
- RAULUND-RASMUSSEN, K. Aluminum contamination of acid soil solution isolated by means of porcelain suction cups: a reply to a paper by Hughes & Reynolds (1990) and an interpretation of aluminum release. *J. Soil Sci.*, 42:271-276, 1991.
- REICHARDT, K.; LIBARDI, P.L.; MEIRELLES, N.M.F.; FERREYRA, F.F.; ZAGATTO, E.A.G. & MATSUI, E. Extração e análise de nitratos em solução do solo. *R. Bras. Ci. Solo*, 1:130-132, 1977.
- SUAREZ, D.L. Prediction of pH errors in soil:water extractors due to degaussing. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51:64-67, 1987.
- WONG, J. Disponibilidade de nutrientes e produção de soja em solos do Mato Grosso do Sul em função da calagem. Botucatu, Universidade Estadual Paulista. 1998. 81p. (Tese de Mestrado)
- WOOD, A.L.; WILSON, J.T.; COSBY, R.L.; HORNSBY, A.G. & BASKIN, L.B. Apparatus and procedure for sampling soil profiles for volatile organic compounds. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45:442-444, 1981.