

CÁPSULA POROSA: INTERFERÊNCIA NA AMOSTRA DA SOLUÇÃO DO SOLO E METODOLOGIA DE LAVAGEM

Bruno F. F. Pereira¹; Tamara M. Gomes²; Sandra F. Nogueira³; Célia R. Montes³; Adolpho J. Melfi¹

¹Departamento de Ciência do Solo, Núcleo de Pesquisa em Geoquímica e Geofísica da Litosfera, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, brunoffp2000@yahoo.com.br

²Núcleo de Pesquisa em Geoquímica e Geofísica da Litosfera, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP

³Núcleo de Pesquisa em Geoquímica e Geofísica da Litosfera, CENA, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP

1 RESUMO

As cápsulas porosas de cerâmica (CP) utilizadas para amostrar a solução do solo podem liberar íons na solução interferindo na concentração de determinados elementos nas amostras. Este trabalho tem como objetivos avaliar: (i) a dessorção de cátions interferentes pela CP (ii) a eficiência de uma metodologia de tratamento das CPs, visando minimizar a dessorção de cátions. O experimento foi conduzido em laboratório. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado contendo três tratamentos e três repetições. a) Lavagem externa da CP com água deionizada + lavagem em solução HCl (0,1 mol L⁻¹) + 4 ciclos de água deionizada (HCl+A); b) Testemunha: sem lavagem da CP (S). As soluções resultantes foram comparadas com água deionizada (teste em branco - TB). Não foi observado a dessorção significativa de N, P, K, S, B, Cu, Fe, Mn, Zn e Al pelas CPs. Cálcio, Mg e Na foram dessorvidos pelas CPs nas seguintes concentrações; 6,73; 0,20 e 0,70 mg L⁻¹, respectivamente, e interferiram significativamente na solução extraída quando comparados com a solução TB. Após o tratamento das CPs, a concentração destes elementos foram inferiores ao limite de detecção para Ca e Na e 0,01 mg L⁻¹ para Mg, não diferindo significativamente da solução em branco.

UNITERMOS: íons, limpeza de cápsula porosa, interferência, dessorção

PEREIRA, B. F. F.; GOMES, T. M.; NOGUEIRA, S. F.; MONTES, C. R.; MELFI, A. J.
INTERFERENCE OF CERAMIC POROUS CUP ON SOIL SOLUTION SAMPLES

2 ABSTRACT

Ceramic porous cups (CP) used to soil solution sampling *in situ* can release ions on extracted solution interfering on the real concentration of some elements of the sample. The objectives of this study were to evaluate; (i) cation desorption by the CP and (ii) the efficiency of a new methodology of CPs treatment to decrease the cation desorption. The study was carried out in laboratory. The experimental design was completely randomized with two treatments and three replications; a) external washing of CP with deionized water + washing in HCl (0.1 mol L⁻¹) solution + 4 washing cycles with deionized water (HCl+A); b) No

washing of CP (S). The extracted solution from each treatment (HCl+A and S) was compared with deionized water (blank –TB). There was no significant desorption of N, P, K, S, B, Cu, Fe, Mn, Zn and Al by the CPs. Ca, Mg and Na were desorbed by CP and had the following concentrations: 6.73, 0.20 and 0.70 mg L⁻¹ respectively. They interfered significantly on the extracted solution when compared with TB solution. After the CPs treatment, Ca and Na concentration on solution were below the limit of detection, and Mg concentration was 0.01 mg L⁻¹, and there was no difference from the blank solution.

KEYWORDS: ions, ceramic cups clean-up, interference, desorption

3 INTRODUÇÃO

A parte líquida do solo é constituída essencialmente de água, contendo minerais dissolvidos e materiais orgânicos solúveis, denominada de solução do solo. Esta solução é absorvida pelas raízes das plantas ou drenada para as camadas de solo mais profundas, dependendo da umidade existente (Reichardt, 1990). Na solução do solo estima-se a disponibilidade de nutrientes para as plantas e se determinam relações de toxicidade de alguns elementos. A análise da solução do solo permite, entre outros, estudar a dinâmica de íons no solo (Moraes & Dynia, 1990). É a fração química imediatamente disponível no meio ambiente. Por estes motivos, muitas vezes, a análise da composição da solução do solo é mais enriquecedora em informações do que a análise total ou a feita por extratores (Wolt, 1994).

A obtenção da solução do solo pode ser realizada por vários métodos, tanto em campo (lisímetro monolítico, lisímetro de tensão, lisímetro de Ebermayer) quanto em laboratório (centrifugação, colunas de deslocamento, membranas de extração, extrato de saturação, complexação e troca). Dentre as técnicas de obtenção da solução do solo em campo, o lisímetro de tensão, ou cápsula porosa de porcelana sob tensão (CP), é a mais comum e difundida (Wolt, 1994). O primeiro estudo científico sobre o uso da CP foi publicado por Brigs & McCall (1904). Os autores relatam que a CP funciona como uma “raiz artificial”, possibilitando estudar a composição, concentração e mudanças que ocorrem na solução do solo, meio pelo qual as plantas absorvem os sais minerais. Possui algumas vantagens como: (i) fácil instalação; (ii) causa mínima desestruturação do solo; (iii) grande aceitação; (iv) pode ser utilizada na maioria dos tipos de solo (Lord & Shepherd, 1993). A CP possibilita a extração da água retida pelo potencial matricial (Ψ_m) no solo devido à tensão interna aplicada à CP ser maior do que o Ψ_m (Menéndez et al., 2003).

Embora a extração da solução do solo “in situ” com CP seja um método usual, inúmeros artigos relatam problemas quanto ao seu uso. Brigs & McCall (1904) citam que a desvantagem do uso da CP está ligada ao fato de que a solução do solo só é obtida quando o solo está úmido. Outros autores relatam que os erros potenciais introduzidos pela CP são inerentes ao material de construção e instalação das CPs (Wolt, 1994), causando muita variação nos resultados e os tornando pouco confiáveis (Meurer & Anghinoni, 2004). No entanto, a maioria dos trabalhos relata que os problemas estão relacionados à interferência pela dessorção ou adsorção de diversos elementos pela CP: NO₃⁻, PO₄³⁻, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻, Cl⁻, Cu²⁺, Fe³⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Al³⁺, COD (carbono orgânico dissolvido) (Rais et al., 2006; Silva et al., 2004; Menéndez et al., 2003; Debyle et al., 1988; Hughes & Reynolds, 1989; Napgal, 1982; Hansen & Harris, 1975; Grover & Lamborn, 1970). Assim, nota-se ser necessário realizar uma análise criteriosa das CPs antes da sua instalação em campo.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a dessorção de íons pela CP e a eficiência de uma metodologia de tratamento das CPs visando minimizar suas dessorções.

4 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado no Laboratório de Química Analítica do Núcleo de Pesquisa em Geoquímica e Geofísica da Litosfera pertencente à Universidade de São Paulo (USP) no município de Piracicaba-SP. A CP utilizada foi fabricada pela Cerâmica Santana, a qual foi acoplada em tubo de PVC contendo dois capilares, um para aplicação de vácuo e outro para realização da coleta de solução (Figura 1). O delineamento experimental foi inteiramente casualizado com três tratamentos: (i) lavagem externa da CP com água deionizada + lavagem em solução ácida; (ii) sem lavagem da cápsula porosa; (iii) água deionizada (teste em branco) e três repetições.

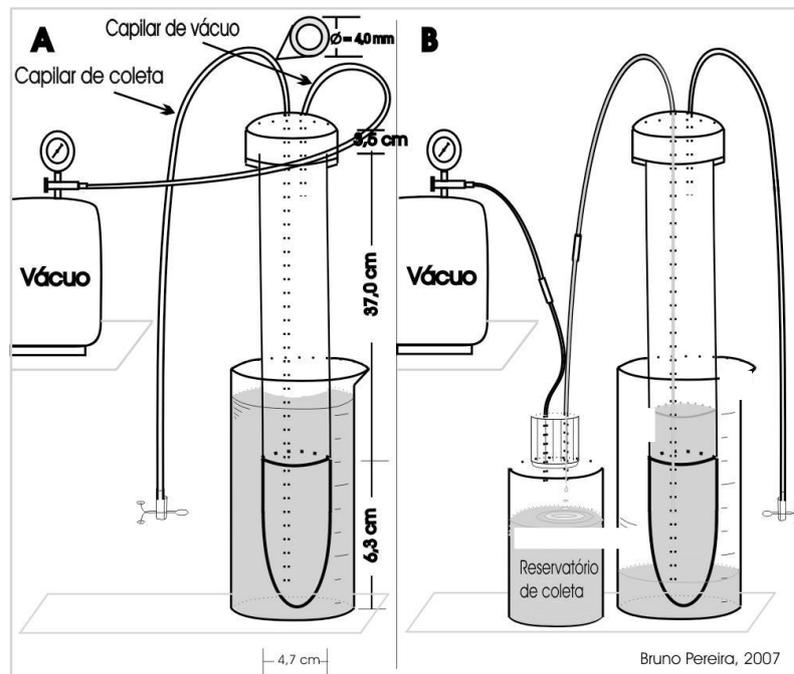


Figura 1. Cápsula porosa de cerâmica (CP) acoplada em tubo de PVC com capilar para realizar sucção a vácuo e capilar para a coleta da solução. (A) Aplicação do vácuo no interior da CP. (B) Coleta da solução com aplicação de vácuo no reservatório de coleta.

Houve a implementação de dois tratamentos:

1) Lavagem externa da CP com água deionizada + lavagem em solução HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) + 4 ciclos de água deionizada (HCl+A):

A CP foi lavada na parte externa com água deionizada (Tavares et al., 2004) e totalmente seca ao ar. A mesma foi submersa em 0,5 L de solução contendo HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) durante uma hora. Em seguida, procedeu-se o vácuo (-25 in Hg) pelo capilar representado na Figura 1-A (capilar de vácuo) por 120 segundos visando a entrada da solução de HCl no interior da CP. Imediatamente após verificar a entrada da solução com HCl no interior da CP retirou-se a solução com o reservatório de coleta (Figura 1-B), sendo esta solução descartada.

Finalizada a lavagem com HCl, mergulhou-se a CP em 0,5 L de água deionizada deixando-a submersa por 10 horas. Passado este período, impôs-se o vácuo e retirou-se a água deionizada do interior da CP, conforme procedimento descrito anteriormente. Repetiu-se este ciclo, com água deionizada, por mais três vezes, monitorando a condutividade elétrica (CE) e pH das águas de lavagem. Após a aplicação do tratamento descrito, a CP foi novamente seca ao ar em temperatura ambiente e imersa em 0,5 L de água deionizada, repetindo-se o procedimento para entrada da água para o interior da CP. A CP foi mantida desta forma durante sete dias e, após este período, coletou-se a solução do interior da CP para realização das análises químicas.

2) Sem lavagem da CP (S):

Sem o tratamento prévio, a cápsula de porcelana foi submersa em meio litro de água deionizada. Então, foi realizado o mesmo procedimento descrito anteriormente para entrada da água para o interior da CP (Figura 1-A). Após sete dias de repouso da solução no interior da CP foi realizado o procedimento para retirada da água do interior da CP para o reservatório de coleta (Figura 1-B). A solução coletada foi analisada.

Os teores dos elementos das soluções coletadas na última etapa dos tratamentos (S) e (HCl+A) foram determinados e comparados com a água deionizada ou o teste em branco (TB). A determinação dos teores de: K, Ca, Mg, B, Cl, Cu, Fe, Mn, Zn, Na e Al foi realizada por espectrometria de emissão por plasma (ICP-OES - *Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry*, Perkim Elmer, modelo 3000-XL). Já a determinação dos ânions Cl^- , NO_3^- , H_2PO_4^- , SO_4^{2-} foi realizada por cromatografia líquida (HPLC - *High Performance Liquid Chromatography*, Dionex, modelo DX-500). As metodologias analíticas foram realizadas conforme padrões da APHA – AWWA (1999). Os ânios NO_3^- , H_2PO_4^- , SO_4^{2-} foram estequiometricamente convertidos em N, P e S.

As médias obtidas foram comparadas pelo teste F ($P < 0,05$) e Tukey com o auxílio do programa estatístico SAS versão 9.1.2 (SAS, 2004). Foram comparadas as médias das variáveis dos dois tratamentos (S e H+Al) com a média da água deionizada (TB), sendo esta considerada como o terceiro tratamento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Dessorção de elemento pela cápsula porosa (CP)

Não foi observado a desorção significativa de N, P, K, S, B, Cu, Fe, Mn, Zn e Al pelas CPs, ou as concentrações observadas mantiveram-se abaixo do limite de detecção.

Entretanto, sem a lavagem das CPs (S) com HCl houve diferença significativa na concentração de Ca, Mg e Na das CPs na solução analisada quando comparados com a solução em branco (TB) (Tabela 1), indicando a contaminação da solução extraída pelas CPs. Resultados semelhantes também foram verificados por Silva et al. (2004). Isto está relacionado com o material de confecção das CPs. As cápsulas de cerâmica são constituídas por diversos óxidos, dentre eles: 55% de Al_2O_3 , 35% de SiO_2 e quantidades menores de Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O e SO_3 (Wolt, 1994), justificando-se assim a origem do Ca, Mg e Na desorvido pela CP. Ressalta-se que as CPs utilizadas sem tratamento (S), acrescentaram em média 7 mg L^{-1} na concentração de Ca na solução obtida. De maneira geral, o valor médio de Ca na solução do solo é de aproximadamente 76 mg L^{-1} (Malavolta, 2006). Sendo assim, o valor de Ca desorvido pelas CPs em nossas condições experimentais representaria um acréscimo aproximado de 10%, resultando em uma interferência não desprezível nas amostragens.

Tabela 1. Comparação das médias não transformadas das concentrações de cátions e ânions (mg L^{-1}) no teste em branco (TB) em relação à água coletada da cápsula porosa (CP) sem tratamento (S) e da água coletada da CP tratada com água e HCl (HCl+A), através do teste de Tukey a 5% de probabilidade.

| Tratamentos | Ca | Mg | S | B | Cl | Zn | Na |
|--------------|----------|----------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|----------|
| TB | <0.0100a | <0.0100a | <0,0100a | <0.001a | 0,4000a | <0.001a | <0,01a |
| S | 6,7309b | 0,1974b | 1,1951a | 0.0101a | 0,8173a | 0,0146a | 0,6977b |
| HCl+A | <0.0100a | 0,0108a | 0,1910a | 0,0126a | 0,5926a | 0.0043a | 0.0000a |
| F | 85,59** | 429,67** | 2,49 ^{NS} | 1.27 ^{NS} | 0,90 ^{NS} | 39,85 ^{NS} | 59,29 ** |
| CV% | 32,43 | 12,95 | 103,00 | 35,37 | 31,72 | 34,65 | 38,96 |
| IV% | 18,72 | 7,47 | 59,46 | 20,42 | 18,31 | 20,00 | 22,49 |

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5%.

(**) significativo ao nível de 1 % de probabilidade, (^{NS}) não significativo.

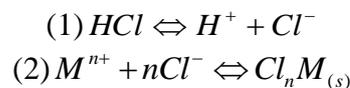
$$CV\% = \frac{100 * s}{\hat{m}} ; IV\% = \frac{100 * s}{\hat{m} * \sqrt{r}}$$

CV = Coeficiente de variação; IV = índice de variação; s = desvio padrão; m = média estimada; r = número de repetições.

5.2 Eficiência do tratamento HCl+A

Quando as CPs foram submetidas ao tratamento (HCl +A), as concentrações de Ca, Mg e Na na solução não diferiram significativamente da solução em branco (TB) (Tabela 1). Estudos prévios confirmam que lavagem das CPs com uma solução de HCl 1N reduz a contaminação de K e Na pelas CPs em níveis aceitáveis (Grover & Lamborn, 1970). Silva et al. (2004) verificaram não haver dessorção significativa de Ca e Mg das CPs para a solução, quando estas foram preparadas utilizando-se HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e água destilada e submetidas a vácuo. Hughes & Reynolds (1989) sugerem que diversas lavagens ácidas ($\text{pH}=3,0$) seguidas por um curto período de equilíbrio em campo, envolvendo várias extrações, seriam necessárias para a instalação de novas CPs coletoras.

Uma explicação para o efeito do tratamento (HCl+A) na eliminação da interferência de Ca, Mg e Na possivelmente obedece às seguintes reações em meio aquoso:



- (1) Dissociação do ácido clorídrico em meio aquoso.
- (2) Precipitação do íon cloreto com o elemento M (Cl_2Ca , Cl_2Mg e ClNa) liberado pela CP.

A capacidade de troca de cátions (CTC) na CP, assim como ocorre no solo, também pode ser outra explicação para o efeito da solução com HCl na eliminação de íons interferentes da CP. Dados mostram que a composição mineralógica das CPs (caolinita, talco, alumina, feldspatos e outros minerais) modifica a composição da solução do solo devido ao fenômeno de troca de cátions (Menéndez et al., 2003). Assim, a solução de HCl utilizada no pré-tratamento das CPs pode eliminar a interferência de íons, pois o H^+ substitui os íons que ocupam os sítios de troca da CP. Também foi observado o mesmo efeito em estudos prévios (Wood, 1973; Debyle et al., 1988).

Deve-se atentar que, após tratada com HCl, os sítios de troca ficaram ocupados com H^+ . Sendo assim, quando as CPs forem instaladas no campo, possivelmente os cátions (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e outros) da solução do solo poderão ser retidos nos sítios de troca da CP substituindo o H^+ . Por esta razão, Wood (1973) recomenda o descarte da primeira e segunda solução extraída por CPs recém instaladas.

5.3 Monitoramento da água de lavagem

O monitoramento da água de lavagem das cápsulas, durante o tratamento (HCl+A), mostra que, a cada ciclo de lavagem das cápsulas com água deionizada, ocorre a diminuição da condutividade elétrica e o aumento do pH da água coletada (Figura 2). A redução da condutividade elétrica (CE) com o aumento do número de lavagens da CP dá-se pela diminuição da concentração de íons na solução coletada (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+). Já o aumento do pH pode estar associado à redução do resíduo de íons H^+ proveniente da solução de HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) utilizado no tratamento das cápsulas (Silva et al., 2004). Assim, conforme sugerido por Wood (1973), apenas o descarte da primeira solução extraída não será suficiente para eliminar a interferência das CPs na amostra extraída, sendo necessário o tratamento das CPs conforme proposto neste estudo.

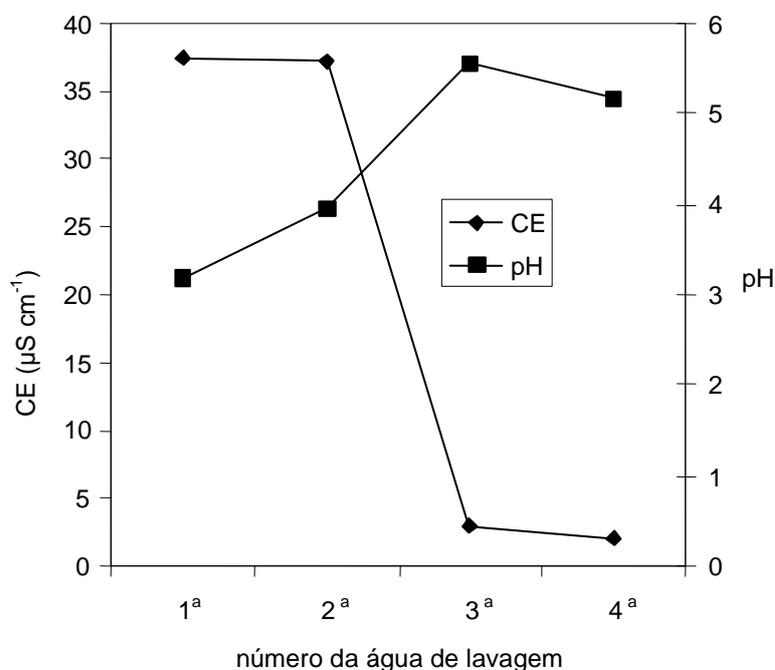


Figura 2. Variação da condutividade elétrica -CE- ($\mu\text{S cm}^{-1}$) e pH da água de lavagem determinada em cada lavagem das cápsulas porosas (CP).

6 CONCLUSÕES

Não foi observada a interferência significativa das cápsulas porosas (CPs) na concentração de N, P, K, S, B, Cu, Fe, Mn, Zn e Al na solução amostrada mesmo sem o tratamento prévio das CPs.

As cápsulas porosas de porcelana sob tensão podem interferir nos teores de Ca, Mg e Na da solução amostrada.

O tratamento prévio com HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e água deionizada das cápsulas porosas utilizadas na amostragem de solução foi eficiente na eliminação dos interferentes Ca, Mg e

Na.

7 AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (processo 06/56419-6 e Temático 04/14315-4).

8 REFERÊNCIAS

AMERICAM PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA) – AMERICAM WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA). 20th ed. **Standard methods for examination for water and wastewater**. Washington, 1999, 1220p.

BRIGGS, L. J.; McCALL, A. G. An artificial root for inducing capillary movement of the soil moisture. **Science**, Washington, v. 20, n. 513, p. 566-569, 1904.

DEBYLE, N. V.; HENNES, R. W.; HART, G. E. Evaluation of ceramic cups for determining soil solution chemistry. **Soil Science**, Davis, v. 146, n. 1, p. 30-37, 1988.

GROVER, B. L.; LAMBORN, R. E. Preparation o porous ceramic cups o be used for extraction of soil water having low solute concentrations. **Soil Science Society American Proceedings**, Madison, v. 34, p. 706-708, 1970.

HANSEN, E. A.; HARRIS, A.R. Validity of soil-water samples collected with porous ceramic cups. **Soil Science Society American Proceedings, Cidade**, Madison, v. 39, p. 528-536, 1975.

HUGHES, S.; REYNOLD, S. Evaluation of porous ceramic cups for monitoring soil-water aluminum in acid soil: comment on a paper by Raulund-Rasmussen. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 41, p. 325-328, 1989.

LORD, E. I.; SHEPHERD. Developments in the use of porous ceramic cups for measuring nitrate leaching. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 44, p. 435-449, 1993.

MALAVOLTA , E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 2006. 638 p.

MENÉNDEZ, I.; GALLARDO, J. F.; VICENTE, M. A. Functional and chemical calibrates of ceramic cup water samplers in forest soils. **Communications in Soil Science and Plant analysis**, New York, v. 34, n. 7-8, p. 1153-1174, 2003.

MEURER, E. J.; ANGHINONI, I. A solução do solo. In: MEURER, E. J. (Org.). **Fundamentos de química do solo**. 2. ed. Porto Alegre: Gênese, 2004, p. 101-128.

MORAES, J. F. V.; DYNIA, J. F. Uso de cápsulas porosas para extrair solução do solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 25, n. 10, p. 1523-1528, 1990.

NAPGAL, N. K. Comparison among and evaluation of ceramic porous cup soil water samplers for nutrient transport studies. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v. 62, p. 685-694, 1982.

RAIS, D. et al. Sorption of trace metals by standard and micro suction cups in the absence and presence of dissolved organic carbon. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 35, p. 50-60, 2006.

REICHARDT, K. **A água em sistemas agrícolas**. São Paulo: Manole, 1990. 188 p.

SILVA, R. H.; ROSOLEM, C. A.; WONG, J. Liberação de cálcio e magnésio por cápsulas porosas de porcelana usadas na extração de solução do solo. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, Viçosa, v. 28, p. 605-610, 2004.

SAS INSTITUTE INC. **SAS/STAT** – procedure guide for personal computers, version 6.12 edition. Cary, NC: SAS Institute, 1999. 1028p.

TAVARES, G. A. et al. Implantação de uma central de produção de água desionizada para uso nos laboratórios do CENA/USP empregando resinas de troca-iônica. **Revista Analytica**, São Paulo, v. 10, p. 36-42, 2004.

WOLT, J. D. Obtaining soil solution: laboratory methods. In: WOLT, J. D. **Soil solution chemistry**: applications to environmental science and agriculture. New York: John Wiley & Sons, 1994. p. 95-120.

WOOD, W. G. A technique using porous cups for water sampling at any depth in the unsaturated zone, **Water Resources Research**, Washington. v. 9, p. 468–488, 1973.