

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA**

**JEANE MARIA CUNHA MACHADO ANDRINO**

**Desempenho de sistemas de extração e análises em fluxo explorando fluxo  
pulsado e leito fluidizado**

**Piracicaba**

**2017**



**JEANE MARIA CUNHA MACHADO ANDRINO**

**Desempenho de sistemas de extração e análises em fluxo explorando fluxo pulsado e leito fluidizado**

**Versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011**

**Tese apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutora em Ciências**

**Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente**

**Orientador: Prof. Dr. Marcos Yassuo Kamogawa  
Coorientador: Prof. Dr. Elias Ayres Guidetti Zagatto**

**Piracicaba**

**2017**

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

**Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP**

Machado-Andrino, Jeane Maria Cunha

Desempenho de sistemas de extração e análises em fluxo explorando fluxo pulsado e leito fluidizado / Jeane Maria Cunha Machado Andrino; orientador Marcos Yassuo Kamogawa; coorientador Elias Ayres Guidetti Zagatto. - - versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2017.

99 p. : il.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Adsorção 2. Análise do solo 3. Dessorção 4. Espectrofotometria 5. Fosfatos 6. Química analítica instrumental 7. Troca iônica I. Título

CDU 543.068.3 : 543.61

***Dedico...***

*... Aos meus amados pais Luiz Walmyr e Ivete;*

*... Ao meu querido irmão Leandro;*

*... Ao meu marido e melhor amigo Felipe.*



## AGRADECIMENTOS

À Deus, sempre! Por abençoar minha vida, minha saúde, conduzir meu caminho e me dar forças a cada dia para desenvolver este trabalho acadêmico.

Ao meu orientador, amigo e compadre Marcos Yassuo Kamogawa. Por estar sempre ao meu lado, me ajudando, incentivando, orientando, sendo exemplo profissional e pessoal. Pela grandiosa amizade, que fez com que nos tornássemos “família” e por confiar em mim. Muito Obrigada!

Ao meu coorientador, Elias Ayres Guidetti Zagatto. Pelos ensinamentos, auxílio, enriquecimento deste trabalho e confiança.

Aos meus pais Luiz Walmyr Machado, Ivete da Silva Cunha Machado, ao meu irmão Leandro Luiz Cunha Machado e à minha cunhada Beatriz Sturion, pelo amor incondicional. Por todo apoio, carinho, incentivo, paciência e compreensão. Amo vocês!

Ao meu marido Felipe Gabriel Andrino, pelo amor, companheirismo e dedicação. Por me apoiar, incentivar, ajudar no trabalho e em casa, por estar sempre ao meu lado. Por não permitir que eu desista nunca! Por estarmos juntos em mais uma etapa importante de nossas vidas.

Aos amigos e funcionários do Laboratório de Química (ESALQ): Marcos Canto Machado, Débora Regina Grandino, Marina Colzato, Cleiton dos Santos Mattos, Fernanda Souza Krupek, Guilherme Novaes Paulino, Amanda Ribeiro Martins da Silva, Luciana Mecatti Elias, Sérgio Birello Sartori, Gislaine Vicente dos Reis, Diana Fortkamp, Marcos Pinto Monteiro de Oliveira, Natália Alexandrino, Lenita Maria de Camargo Pacheco e Oliveira, Janaína Truffi, Rita de Cássia Leite de Castro, Gertrudes Cláudia Barbieri Fornazier, Felipe Gabriel Andrino e Luiz Humberto Gomes, pela amizade, inúmeras risadas, companheirismo e pelos momentos que passamos juntos.

Aos professores do Laboratório de Química (ESALQ): Wanessa Melchert Mattos, Simone Possedente de Lira, Arquimedes Lavorenti, Marcelo Eduardo Alves e Marcos Yassuo Kamogawa, pela amizade e ensinamentos.

Aos amigos Marcos Canto Machado, Débora Regina Grandino e Marina Colzato. Além da convivência diária, incluindo risadas, choros, cafezinhos e desabafos, obrigada pela imensa ajuda que me deram neste trabalho.

Aos amigos Luciana Mecatti Elias e Sérgio Birello Sartori, por tornarem meus dias mais alegres (saudades!), pelos inúmeros favores e pela verdadeira amizade.

À Lenita Maria de Camargo Pacheco e Oliveira, amiga e comadre, pela dedicação, auxílio e atenção. Por transformar meus dias difíceis em dias leves.

À Wanessa Melchert Mattos, amiga e professora. Por engrandecer este trabalho com seus ensinamentos, conselhos e críticas construtivas.

À Marília Ribeiro Garcia Henyei, amiga e funcionária da Seção Técnica de Biblioteca, por toda orientação no desenvolvimento deste trabalho.

À Escola de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ), pela infraestrutura disponibilizada.

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) e, especialmente ao Programa de Pós-Graduação, pela disposição e oportunidades.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela concessão da bolsa de estudo durante este doutorado e financiamento de projetos (Projeto Regular – nº 2013/00524-0 e Projeto Temático – nº 2011/23498-9).

Aos professores do CENA, pela contribuição para minha formação profissional.

A toda minha família, minha fonte de inspiração, pela base estrutural, união e amor que sempre me proporcionaram.

Aos meus grandes e eternos amigos: Bruno Veneri Neto Quellis e Renielle Quellis Veneri; Clayton Stenico e Marcela Ribeiro Stenico; Lazaro Benedito de Oliveira Melo (Tico) e Cláudia Feltre; Fernando Elias Corrêa e Tâmara Guindo Messias Corrêa. Por sempre estarem ao meu lado, mesmo distante fisicamente. Pelo carinho, paciência e diversão. Pela verdadeira amizade!

**A TODOS, O MEU MUITO OBRIGADA!**

*“As três línguas do amor concreto: a linguagem da cabeça, a linguagem do coração e a linguagem das mãos. Tem que haver harmonia entre as três, de tal maneira que você pense o que sente e o que faz, sinta o que pensa e o que faz e faça o que sente e o que pensa. Isto é o concreto. Ficar somente no virtual é como viver numa cabeça sem corpo”.*

*Papa Francisco*

*“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.*

*Madre Teresa de Calcutá*



## RESUMO

MACHADO-ANDRINO, J. M. C. **Desempenho de sistemas de extração e análises em fluxo explorando fluxo pulsado e leito fluidizado**. 2017. 99 p. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2017.

O emprego de sistemas em fluxo com multi-impulsão são destaques quanto ao volume de efluentes gerados e a possibilidade de mecanização, operando em condições dinâmicas. A utilização de microbombas solenoide é potencial em processos de adsorção/dessorção de analitos, pois desempenham o fluxo pulsado, e quando operadas em conjunto com o estabelecimento da condição de leito fluidizado, contribuem para o aumento da eficiência de adsorção/dessorção. O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver e avaliar sistemas de extração sólido-líquido e análises química em fluxo, explorando fluxos pulsados e o estabelecimento da condição de leito fluidizado, visando melhorar a eficiência de interação da amostra e reagente. Para tanto, foram desenvolvidos sistemas em fluxo com multi-impulsão associados ao uso de colunas de leito fluidizado. 1) Sistema para determinação da capacidade de adsorção de fósforo; determinação do fósforo remanescente (P-rem) em solos; 2) Sistema para determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) de solos, avaliando a adsorção e a dessorção de analitos. Foi demonstrado que o fósforo e o cálcio contidos em solução são eficientemente adsorvidos/dessorvidos pelo solo, reduzindo significativamente os efeitos de aumento de pressão com o estabelecimento do leito fluidizado (fluidização pulsada) nas colunas contendo 50 mg de amostras de solo. A substituição do fluxo pulsado (microbomba solenoide) pelo fluxo contínuo (bomba peristáltica) limitou a interação sólido-líquido, pois estabeleceu caminhos preferenciais, desfavorecendo as condições de mistura. A utilização das microbombas solenoide em conjunto com a fluidização das amostras de solo, apresentou vantagens quanto à diminuição da quantidade de massa de solo requerida (entre 100 e 200 vezes), redução do consumo de reagentes e resíduos gerados (40 vezes), demonstrando o potencial do sistema em fluxo proposto por ser uma alternativa ambientalmente adequada. Os sistemas propostos são versáteis e facilmente adaptados para outros estudos de extração.

**Palavras-chave:** Leito fluidizado. Sistema de análises em fluxo. Multi-impulsão. Microbombas solenoide. Multicomutação. Fósforo remanescente. Capacidade de troca catiônica.



## ABSTRACT

MACHADO-ANDRINO, J. M. C. **Performance of extraction systems and flow analysis exploring pulsed flow and fluidized bed.** 2017. 99 p. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2017.

Multi-pumping flow systems are highlights on the volume of effluents generated and mechanization, operating in dynamic conditions. Solenoid micro-pumps are potential in the analyte adsorption/desorption processes, because they play the pulsed flow and when operated in conjunction with the establishment of the fluidized bed condition, contribute to the increase of the adsorption/desorption efficiency. The objective of this work was to develop and evaluate solid-liquid extraction and flow analysis systems, exploring pulsed flows and establishing the fluidized bed condition in order to improve the solid-liquid interaction efficiency. It was developed multi-pumping flow systems associated with the establishment of the fluidized bed columns. 1) System for determination of phosphorus adsorption capacity; determination of the remaining phosphorus (P-rem) in soils; 2) System to determine the cation exchange capacity (CEC) of soils, evaluating the adsorption and desorption of analyte. It has been shown that the phosphorus and calcium contained in solution are efficiently adsorbed/desorbed by the soil, significantly reducing the effects of pressure increase with the establishment of the fluidized bed (pulsed fluidization) in the columns containing 50 mg of soil samples. The substitution of the pulsed flow (solenoid micro-pump) by the continuous flow (peristaltic pump) limited the solid-liquid interaction, since it established preferential pathways, undermining the mixing conditions. The use of the solenoid micro-pumps in conjunction with the fluidization of the soil samples presented advantages in terms of decreasing the amount of soil mass required (between 100 and 200-fold time), reducing the consumption of reagents, solutions and waste production (40-fold time), demonstrating the potential of this system to be an environmentally friendly alternative. The proposed systems are versatile and easily adapted to other extraction studies.

**Keywords:** Fluidized bed. Flow analysis system. Multi-pumping. Solenoid micro-pumps. Multicommutation. Determination of remaining phosphorus. Cation exchange capacity.



## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1 Revisão da Literatura.....	17
1.1.1 Leito Fluidizado e Fluxo pulsado .....	17
1.1.2 Adsorção/dessorção em solos .....	22
Referências .....	24
2. DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLOS EMPREGANDO COLUNA DE LEITO FLUIDIZADO E SISTEMA DE ANÁLISES EM FLUXO COM MULTI-IMPULSÃO .....	26
Resumo .....	26
2.1 Introdução.....	28
2.2 Material e Métodos.....	29
2.2.1 Reagentes e soluções .....	29
2.2.2 Amostras de solo .....	30
2.2.3 Procedimento convencional – P-rem.....	33
2.2.4 Otimização do módulo de adsorção de fósforo .....	33
2.2.5 Otimização do módulo de determinação de fósforo.....	34
2.2.6 Sistema em fluxo com multi-impulsão para determinação de fósforo remanescente .....	36
2.2.7 Comparação entre fluxo pulsado e fluxo contínuo, colunas empacotadas e com leito fluidizado.....	37
2.3 Resultados e Discussão.....	38
2.3.1 Estudos de cinética de adsorção .....	38
2.3.2 Otimização do módulo de adsorção de fósforo .....	40
2.3.3 Otimização do módulo de determinação de fósforo.....	43
2.3.4 Características analíticas.....	48
2.3.5 Estudos de interferência.....	48
2.3.6 Sistema em fluxo com multi-impulsão para determinação de fósforo remanescente em solos.....	48
2.3.7 Comparação entre fluxo pulsado e fluxo contínuo, colunas empacotadas e com leito fluidizado.....	51
2.4 Conclusões.....	53
Referências .....	54

3. SISTEMA EM FLUXO COM MULTI-IMPULSÃO EMPREGANDO COLUNA DE LEITO FLUIDIZADO PARA DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA (CTC) EM SOLOS.....	57
Resumo.....	57
Abstract .....	58
3.1 Introdução .....	59
3.2 Material e Métodos .....	60
3.2.1 Reagentes e soluções.....	60
3.2.2 Amostras de solo.....	61
3.2.3 Procedimento convencional – CTC .....	61
3.2.4 Otimização do módulo de determinação espectrofotométrica de Ca.....	61
3.2.5 Sistema em fluxo com multi-impulsão para determinação da CTC de solos .....	63
3.3 Resultados e Discussão .....	65
3.3.1 Módulo de determinação espectrofotométrica de Ca.....	65
3.3.2 Sistema em fluxo com multi-impulsão para determinação da CTC de solos .....	71
3.3.3 Características Analíticas .....	75
3.4 Conclusões .....	76
Referências.....	76
4. FLUXO PULSADO E FLUXO CONTÍNUO .....	78
Resumo.....	78
Abstract .....	78
4.1 Introdução .....	79
4.2 Material e Métodos .....	80
4.2.1 Reagentes e soluções.....	80
4.2.2 Amostra de solo .....	80
4.2.3 Dessorção e determinação de Cd em solo.....	80
4.3 Resultados e Discussão .....	81
4.4 Conclusões .....	83
Referências.....	83
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	84
APÊNDICES.....	86

## 1. INTRODUÇÃO

O pré-tratamento da amostra é uma etapa fundamental da sequência analítica. É durante esta etapa que se cometem mais erros e demanda mais tempo em busca de homogeneização, dissolução de sólidos, pré-concentração do analito, etc. Dentre os maiores problemas no pré-tratamento da amostra, destacam-se o risco de perda de analitos e a contaminação [1].

Uma das etapas realizadas no preparo de amostra é a extração para obtenção de um extrato do analito de interesse. Nesta etapa, o consumo mínimo de reagentes e a segurança ambiental são critérios cada vez mais requeridos e a busca em melhorar os procedimentos, em métodos eficazes e modernos de preparo de amostra são de grande interesse [2].

Para atender os propósitos de volume mínimo de reagentes, baixo custo, simplicidade e reduzido tempo de análise, o desenvolvimento de ferramentas analíticas mecanizadas e/ou automatizadas tem apresentado características convincentes [3]. Procedimentos de extração convencional apresentam dentre suas limitações, problemas de readsorção de analitos quando extraídos e a falta de automação de métodos morosos e tediosos, demandando tempo e trabalho que estão susceptíveis aos erros anteriormente citados (perda de analitos e contaminação) [4].

Sistemas de análises química em fluxo atendem estes requisitos, pois diminuem os riscos de perda de analitos e a possibilidade de contaminação por serem realizados em sistemas fechados. Outra vantagem está na operação em condições dinâmicas, de maneira similar aos processos naturais. Métodos dinâmicos evitam os problemas de readsorção, pois a solução extratora é renovada continuamente [4]. A utilização de microbombas solenoide para a propulsão de líquidos, introdução de amostras e a comutação dos reagentes destacam-se nestes sistemas, pois possuem o controle individual destes dispositivos, realizando a introdução seletiva dos reagentes e amostras. Adicionalmente, estes sistemas são potenciais em processos de adsorção e dessorção de analitos, pois produzem movimentos caóticos das partículas e desempenham um fluxo pulsado, que aumenta a interação sólido-líquido, favorecendo a mistura e diminuindo distorções do sinal analítico, como por exemplo, o efeito Schlieren, em que este acontece quando há uma mistura ineficiente entre amostra e reagente [5,6].

Para complementar as vantagens destes sistemas conhecidos por sistemas em fluxo com multi-impulsão (MPFS, sigla em inglês), os materiais colocados em suspensão podem adquirir uma fluidização, aumentando significativamente a interação entre amostras e

reagentes. Determinações que envolvam resinas de troca iônica, reagentes imobilizados em colunas, entre outros, podem estabelecer uma condição de leito fluidizado. Esta condição em conjunto com os benefícios adquiridos com o uso das microbombas solenoide que instituem o fluxo pulsado, contribuem para uma mistura turbulenta e para a formação de vórtices, melhorando o transporte de massas radial e, conseqüentemente, a eficiência de adsorção/dessorção, à medida que aumenta a interação entre amostra e reagente [7].

Neste contexto, o tema central deste trabalho consiste em desenvolver e avaliar sistemas de extração sólido-líquido e análises química em fluxo, explorando fluxos pulsados e o estabelecimento da condição de leito fluidizado, visando melhorar a eficiência de interação amostra e reagente e potencializar os processos de adsorção e dessorção de analitos em amostras de interesse agrônômico.

Como objetivos específicos foram desenvolvidos sistemas em fluxo com multi-impulsão associados ao uso de colunas de leito fluidizado, parcialmente preenchidas com solo: 1) Sistema para determinação da capacidade de adsorção de fósforo; determinação do fósforo remanescente (P-rem) em solos; 2) Sistema para determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) de solos, avaliando a adsorção e a dessorção da espécie de interesse.

Para tanto, as metas adotadas compreendem:

I. Otimizar o módulo de análise para determinação do P-rem (adsorção de fósforo) e da CTC (adsorção/dessorção de cálcio), consolidando a alta produtividade dos sistemas em fluxo com a redução da massa/volume de amostras e reagentes.

II. Avaliar o desempenho do fluxo pulsado e do estabelecimento do leito fluidizado perante a eficiência de interação sólido-líquido.

III. Aperfeiçoar a análise de rotina para determinação do P-rem e da CTC, garantindo reprodutibilidade, robustez, frequência analítica elevada e adequação ambiental.

## 1.1 Revisão da Literatura

### 1.1.1 Leito Fluidizado e Fluxo pulsado

O uso de colunas empacotadas (totalmente preenchidas) com reagentes sólidos permitiu ampliar o potencial dos sistemas de análises em fluxo e assim, explorar estratégias de separação/concentração do analito pelo uso de materiais adsorventes; reação química com reagente imobilizado em suportes sólidos ou com reagentes pouco solúveis; procedimentos de preparo de amostra em fluxo, como extrações sólido-líquido [8] e digestões assistidas por radiação micro-ondas, ultravioleta e outras.

Entretanto, o acondicionamento de sólidos em colunas possui desvantagens físicas, como efeitos de aumento de pressão no sistema, estabelecimento de caminhos preferenciais e a susceptibilidade a efeitos de expansão ou contração, assim como desvantagens químicas, diminuindo a interação entre amostra e reagente e, as condições de mistura que podem influenciar na sensibilidade [7,9]. Um dos problemas em sistemas em fluxo, quando uma solução carregadora atravessa uma coluna contendo reagente sólido imobilizado é o frequente entupimento dos canais e vazamentos. Este fato ocorre pelo aumento da pressão do sistema, causado por partículas pequenas ou pelo adensamento das colunas, afetando a vazão do fluxo transportador [10].

Para eliminar estas desvantagens, estratégias como inversão de fluxo, redução da vazão e tempo de análise e acessórios como câmaras de misturas são utilizadas [9]. Estudos envolvendo colunas de troca iônica e microbombas solenoide, exploraram a mistura turbulenta provenientes do fluxo pulsado desempenhado pelas microbombas e o estabelecimento de um leito fluidizado para eficiente adsorção de zinco. As principais desvantagens das colunas foram eliminadas com o uso desta configuração. O fluxo pulsado proporciona uma mistura turbulenta, que reflete em um transporte radial de massas mais eficiente e reduz a formação dos caminhos preferenciais [9]. As microbombas solenoide são caracterizadas por um volume fixo, que dimensionam a frequência e o número de pulsos. Em sistemas em fluxo com multi-impulsão, estas são operadas individualmente e controlam de maneira precisa e eficaz o volume de amostra e reagente [6].

O leito fluidizado é um conceito utilizado em processos industriais para diversas finalidades (secagem, mistura, troca iônica, segregação, aquecimento, resfriamento, entre outros) e é estabelecido pela passagem do extrator (gás ou líquido) através do leito de partículas sólidas. Neste caso, a força de arraste exercida pelo agente extrator corresponde ao peso aparente das partículas no leito. À medida que as partículas suspendem-se o leito adquire

uma velocidade mínima que permite sua expansão/fluidização e, o tamanho e a densidade das partículas no leito influenciam nesta velocidade [4,11]. As limitações descritas anteriormente às colunas empacotadas são um dos principais problemas relativos a amostras de solo em sistemas de análises em fluxo. O uso de microbombas solenoide e o estabelecimento do leito fluidizado é a principal estratégia para melhorar a eficiência de interação sólido-líquido, potencializando o preparo da amostra em procedimentos de adsorção/dessorção de elementos como fósforo e cálcio (*e.g.* determinação de fósforo remanescente (P-rem) e determinação da capacidade de troca catiônica (CTC)). Desta forma, principalmente para reações lentas, as condições de mistura influenciam na sensibilidade, e o fluxo pulsado contribui para que a interação entre amostra e reagente seja mais rápida, podendo fornecer melhores sinais analíticos e influenciar na frequência analítica [7].

Utilizando o conceito de leito fluidizado, uma extração dinâmica em fluxo seguida pela determinação de Cd, Cr, Cu e Zn em resíduos sólidos foi realizada. Os autores construíram uma coluna de extração com grande capacidade de volume e comprovaram que a fluidização da amostra foi necessária para o bom desempenho do módulo de extração, obtendo melhor precisão comparado ao método em batelada [4]. As aplicações do leito fluidizado envolvem principalmente processos industriais (área de Engenharia), incluindo amostragem de íons metálicos em águas superficiais, estudos de cinética de adsorção de metal e sua remoção, investigação das propriedades do reator, entre outros [9]. Entretanto, em sistemas de análises em fluxo, as principais características dos leitos fluidizados são escassas.

Para explorar a injeção em fluxo por multiseringa, um esquema de fracionamento em minicoluna foi realizado para monitorar ortofosfato em amostras sólidas. Os autores utilizaram extratores como  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaOH}$  e  $\text{HCl}$  para a realização da extração sequencial no fracionamento de fósforo e, processaram em linha, a reação dos extratos com azul de molibdênio. Neste trabalho, foram aplicados os conceitos de multicomutação que possuiu vantagens como redução do tempo de operação (de dias para horas) e possibilidade de decidir a interrupção ou continuação da extração contínua. A análise por injeção em fluxo multiseringa permite processar em linha os extratos, gerados em fluxo, através do fracionamento. Além disso, é notável a economia de produtos químicos, precisão na avaliação da amostra, maior confiabilidade, robustez e automação, reforçando a potencialidade de sistemas em laboratórios de análise química de solos [12].

O fracionamento de fósforos em cereais foi realizado empregando microbombas solenoide. Os autores destacaram que a multi-impulsão aumenta a versatilidade dos sistemas em fluxo, apresentando maior desempenho analítico e reduzindo significativamente o

consumo de reagentes, visto que as soluções são inseridas no sistema somente quando requeridas [13].

Um procedimento para determinação espectrofotométrica, extração em fase sólida e análise de especiação de ferro foi desenvolvido utilizando as microbombas solenoide, que demonstraram ser adequadas e versáteis, principalmente quando utilizadas em conjunto com uma válvula solenoide, permitindo o desvio do fluxo quando a extração em fase sólida não fosse requerida. Os autores destacaram o consumo mínimo de reagentes e a eficiência no controle da inserção das soluções pelas microbombas que operam individualmente [14].

As características e potencialidades dos sistemas em fluxo com multi-impulsão são atraentes devido à sua versatilidade, adquirida com o uso das microbombas solenoide. Estes dispositivos minimizam os erros de operação, pois são temporizáveis, facilitando a sincronização das soluções adicionadas e executam desde a amostragem até a propulsão (inserção de soluções, transporte, comutação e mistura), sendo facilmente controlados. Estes sistemas ainda possibilitam implementar estratégias como parada de fluxo [15]. O sistema em fluxo com multi-impulsão caminha em direção à miniaturização de sistemas de análises em fluxo contínuo, pois utiliza menos componentes, executando o mesmo número de tarefas com desempenho analítico semelhante e a redução do consumo de reagentes [16]. Tal fato torna-se cada vez mais importante e desejável atualmente, à medida que buscamos dispositivos mais compactos, simples e com a possibilidade de automação.

Um levantamento de publicações relacionadas à aplicação do leito fluidizado, dos sistemas em fluxo com multi-impulsão e das combinações de ambos nas últimas décadas até os dias atuais foi realizado na base de dados “*Web of Science*” (01/02/2017) usando a estratégia de busca “*Fluidized + bed*”; “*Multi-pumping + flow + system*” or “*solenoid micro-pump*”; e “*Fluidized + bed*” and “*Multi-pumping + flow + system*”. Este levantamento foi separado por décadas e inclui as áreas de pesquisa (Tabela 1) e os tópicos mais comuns (Tabela 2) utilizados nas publicações.

Nos últimos anos, o conceito sobre leito fluidizado foi expandido das áreas de engenharias e afins para aplicações em química analítica e bioquímica, que em conjunto com os sistemas em fluxo com multi-impulsão, permitiu explorar extrações e determinações. Destaca-se a interdisciplinaridade dos temas relacionados, envolvendo diversas áreas de pesquisa, processos de preparo de amostra e determinações de diversos elementos.

**Tabela 1** - Compilação de número de publicações da base de dados *Web of Science* por intervalo de anos com temas de leito fluidizado, sistemas em fluxo com multi-impulsão ou microbomba solenoide e a combinação de ambos, incluindo as áreas de pesquisa mais comuns

Ano	"Fluidized bed"		"Multi-pumping+flow+system" or "solenoid+micro-pump"		"Fluidized bed" and "Multi-pumping+flow+system"	
	Artigos	Áreas de pesquisa mais comuns	Artigos	Áreas mais comuns	Artigos	Áreas mais comuns
1961-1970	564	Engenharia química, industrial, química aplicada, metalurgia, engenharia de combustíveis, nuclear, físico-química, ciência dos materiais.	0	---	0	---
1971-1980	1396	Engenharia química, química aplicada, metalurgia, engenharia industrial, engenharia mecânica, ciências ambientais, termodinâmica, eletroquímica.	0	---	0	---
1981-1990	2583	Engenharia química, engenharia de combustíveis, termoquímica, ciências ambientais, biotecnologia, engenharia ambiental, mecânica.	0	---	0	---
1991-2000	6831	Engenharia química, de combustíveis, ciências ambientais, engenharia mecânica, ambiental, biotecnologia, termodinâmica, química multidisciplinar.	0	---	0	---
2001-2010	10631	Engenharia química, de combustíveis, ciências ambientais, biotecnologia aplicada à microbiologia, ciências dos materiais, química aplicada.	49	Química analítica e bioquímica.	2	Química analítica e bioquímica.
2011-2017	11006	Engenharia química, de combustíveis, ambiental, físico-química, termoquímica, engenharia mecânica, biotecnologia aplicada à microbiologia, química.	42	Química analítica e bioquímica.	0	---

**Tabela 2** - Compilação de número de publicações da base de dados *Web of Science* por intervalo de anos com temas de leito fluidizado, sistemas em fluxo com multi-impulsão ou microbomba solenoide e a combinação de ambos, incluindo os tópicos mais comuns

Ano	"Fluidized+bed"		"Multi-pumping+flow+system" or "solenoid+micro-pump"		"Fluidized+bed" and "Multi-pumping+flow+system"	
	Artigos	Tópicos mais comuns	Artigos	Tópicos mais comuns	Artigos	Tópicos mais comuns
1961-1970	564	Bolhas, reatores, viscosidade, combustão, hidrodinâmica, secadores.	0	---	0	---
1971-1980	1396	Fornos, reatores, combustão, bolhas, distribuidores de gás.	0	---	0	---
1981-1990	2583	Processos catalíticos, armazenamento de energia, troca iônica, partículas sólidas, volatilização e combustão, segregação.	0	---	0	---
1991-2000	6831	Reatividade, floculação e sedimentação, catalisação, revestimento de partículas, hidrodinâmica, mistura de gás e sólido.	0	---	0	---
2001-2010	10631	Processos de gaseificação, secadores, cinética, dinâmica gás-sólido, separação.	49	Amostragem, extração em fase sólida, determinação quimioluminométrica, espectrofotométrica, fluorimétrica, separação.	2	Mistura turbulenta, determinação espectrofotométrica, separação por troca iônica.
2011-2017	11006	Transporte de partículas, densidade de suspensão, combustão, secagem.	42	Determinação quimioluminométrica, fotométrica, espectrofotométrica, micro digestão, extração, fracionamento, pré-concentração.	0	---

### 1.1.2 Adsorção/dessorção em solos

O solo, propriamente dito, é constituído por partes sólidas, líquidas e gasosas. Sua formação inclui materiais minerais e orgânicos. Os solos agrícolas são solos em que a matéria mineral é predominante, matéria esta originada pelos minerais da rocha pelo processo chamado intemperismo (físico, químico e biológico) em que as rochas expostas vão sendo modificadas por intempéries (temperatura, pressão, organismos, umidade e luz) [17].

Solos com capacidades agricultáveis possuem partículas abrangendo areia, silte e argila, conferindo propriedades a estes de acordo com seu tipo e teor. A reatividade do solo é regida por diversas reações (oxirredução, dissolução, precipitação, entre outras), entretanto, a principal delas é a adsorção, em que os elementos químicos participam de uma ligação fraca e reversível (dessorção). Com o objetivo de manter o equilíbrio químico entre a fase sólida e líquida, a dessorção da fase sólida acontece quando processos de lixiviação ou absorção de nutrientes pelas plantas diminuem a concentração de íons na fase líquida. [17]

Os solos adsorvem predominantemente cátions, pois em suas partículas da fração argila predominam cargas negativas. A medida da capacidade de adsorção de cátions é determinada a partir de procedimentos analíticos conhecidos como capacidade de troca catiônica (CTC), sendo esta capacidade do solo em reter cátions, fundamental para o bom desenvolvimento das plantas.

Solos tropicais possuem elevada intemperização e predominância de componentes com alta capacidade de adsorção de P, como os minerais de argila 1:1 (caulinita), óxidos de Fe e Al. Essa capacidade é influenciada principalmente pela quantidade de sítios de adsorção que variam com a mineralogia, textura, matéria orgânica, compostos orgânicos. Sendo assim, o teor e tipo de argila, a quantidade de óxidos de Fe e Al são características que variam entre os solos e determinam sua capacidade de fixação de P, no qual solos arenosos ou solos argilosos pobres em óxidos de Fe e Al, não apresentam alta capacidade de adsorção [18].

Os fosfatos adsorvem em óxidos e aluminossilicatos através da troca com grupos OH<sup>-</sup> superficiais. Nos minerais de argila, a substituição dos grupos OH<sup>-</sup> expostos ocorre pela reação com o octaedro de Al, no qual o P passa a ser parte integrante do complexo interno. Ou ainda podem precipitar como compostos insolúveis com elementos majoritários do solo como Ca, Fe e Al. Para reduzir a adsorção de P, práticas como aumento da matéria orgânica, elevação do pH, atividade microbiana são adotadas para bloqueio do sítios de adsorção e precipitação de Fe e Al como hidróxidos [19]. Tendo em vista a capacidade de fixação do P

nas regiões tropicais, o conhecimento de suas interações com o solo e suas formas disponíveis torna-se necessário para avaliar sua disponibilidade e garantir adequada adubação.

Diante ao exposto, objetiva-se nesta tese a avaliação de sistemas de extração sólido-líquido e análises química em fluxo, explorando fluxo pulsado e o estabelecimento da condição de leito fluidizado. Para tanto, o objetivo específico foi avaliar o desempenho dos sistemas propostos no processo de adsorção (determinação de fósforo remanescente – P-rem); e adsorção/dessorção (determinação da capacidade de troca catiônica – CTC).

## Referências

- [1] HYOTYLAINEN, T.; RIEKKOLA, M. L. Approaches for on-line coupling of extraction and chromatography. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 378, n. 8, p. 1962-1981, 2004.
- [2] SAFAROVA, V. I. et al. Methods of sample preparation of soil, bottom sediments, and solid wastes for atomic absorption determination of heavy metals. **Inorganic Materials**, New York, v. 47, n. 14, p. 1512-1517, 2011.
- [3] XI, Y. Q.; DUFORD, D. A.; SALIN, E. D. Automated liquid-solid extraction of pyrene from soil on centrifugal microfluidic devices. **Talanta**, Amsterdam, v. 82, n. 3, p. 1072-1076, 2010.
- [4] ROSENDE, M.; MIRO, M.; CERDÀ, V. Fluidized-bed column method for automatic dynamic extraction and determination of trace element bioaccessibility in highly heterogeneous solid wastes. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 658, n. 1, p. 41-48, 2010.
- [5] LIMA, J. L. F. C. et al. Multi-pumping flow systems: an automation tool. **Talanta**, Amsterdam, v. 64, n. 5, p. 1091-1098, 2004.
- [6] ROCHA, F. R. P.; NÓBREGA, J. A. Efeito Schlieren em sistemas de análise por injeção em fluxo, **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 6, p. 636-640, 1996.
- [7] FORTES, P. R. et al. Evidences of turbulent mixing in multi-pumping flow systems. **Talanta**, Amsterdam, v. 79, p. 978-983, 2009.
- [8] CASTRO, M. D. L. de; TENA, M. T. Solid interfaces as analytical problem solvers in flow-injection analysis. **Talanta**, Amsterdam, v. 40, n. 1, p. 21-36, 1993.
- [9] RIBEIRO, M. F. T. et al. Fluidized beds in flow analysis: use with ion-exchange separation for spectrophotometric determination of zinc in plant digests. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 384, n. 4, p. 1019-1024, 2006.
- [10] BRUNO, H. A. et al. Kinetic control of reagent dissolution for the flow injection determination of iron at trace levels. **Analyst**, London, v. 127, n. 7, p. 990-994, 2002.
- [11] BEESTON, M. P. et al. Assessment of elemental mobility in soil using a fluidised bed approach with on-line ICP-MS analysis. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 599, n. 2, p. 264-270, 2007.
- [12] BUANUAM, J. et al. A multisyringe flow-through sequential extraction system for on-line monitoring of orthophosphate in soils and sediments. **Talanta**, Amsterdam, v. 71, n. 4, p. 1710-1719, 2007.
- [13] ROCHA, D. L.; ROCHA, F. R. P. Photochemical micro-digestion in a multi-pumping flow system for phosphorus fractionation in cereals. **Microchemical Journal**, New York, v. 109, p. 139-144, 2013.

- [14] PONS, C.; FORTEZA, R.; CERDÀ, V. Multi-pumping flow system for the determination, solid-phase extraction and speciation analysis of iron. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 550, p. 33-39, 2005.
- [15] LAPA, R. A. S. et al. Multi-pumping in flow analysis: concepts, instrumentation, potentialities. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 466, p. 125-132, 2002.
- [16] PRIOR, J. A. V.; SANTOS, J. L. M.; LIMA, J. L. F. C. Sampling strategies exploiting multi-pumping flow systems. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 375, p. 1234-1239, 2003.
- [17] MELO, V. de F.; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo. Parte I - Conceitos básicos**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. 695 p.
- [18] BAHIA FILHO, A. F. C. et al. Relação entre adsorção de fósforo e componentes mineralógicos da fração argila de Latossolos do Planalto Central. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 7, p. 221-226, 1983.
- [19] NOVAIS, R. F. de; SMYTH, T. J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa, MG: UFV, DPS, 1999. 399 p.

## 2. DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLOS EMPREGANDO COLUNA DE LEITO FLUIDIZADO E SISTEMA DE ANÁLISES EM FLUXO COM MULTI-IMPULSÃO

### Resumo

A determinação da capacidade de adsorção de fósforo em solos empregando coluna de leito fluidizado e sistema de análises em fluxo é proposta. A reação foi baseada na quantidade de fósforo (P) presente na solução de equilíbrio, após etapa de adsorção com solo, para estimar sua capacidade de adsorção. Solução de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  de P foi permeada através da coluna de leito fluidizado produzindo fluidização de 50 mg de solo (partículas  $<0,149 \text{ mm}$ ). Após adsorção, o fósforo remanescente (P-rem) foi quantificado pelo método espectrofotométrico azul de molibdênio em 700 nm, utilizando  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  e  $\text{SnCl}_2$ . Coeficientes de variação, limites de detecção e quantificação foram estimados como 1,54 % ( $n = 20$ ),  $17 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  e  $51 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, com frequência de amostragem de 87 determinações por hora. A cinética de adsorção é dependente da composição mineralógica, no entanto foi possível determinar a capacidade de adsorção de P em um estágio de não equilíbrio químico. Por determinação, 0,27 mg de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  and 0,10 mg de  $\text{SnCl}_2$  foram consumidos, gerando somente 2,4 mL de resíduos. Os resultados utilizando o sistema de análises em fluxo empregando microbombas solenoide seguiram a relação linear  $y = 0,9702x + 1,4827$  ( $r = 0,9635$ ) ( $n = 20$ ) com o procedimento convencional de faixa linear entre 0,02 a  $60 \text{ mg L}^{-1}$ . O procedimento proposto contribuiu para a redução da massa de solo em 100 vezes, resíduo em 40 vezes e tempo de determinação em 180 vezes. A substituição do fluxo pulsado pelo fluxo contínuo, utilizando a bomba peristáltica como sistema propulsor, limitou a interação sólido-líquido em razão do estabelecimento de caminhos preferenciais, sendo a melhor opção para estabelecer a fluidização, o emprego da microbomba solenoide.

**Palavras-chave:** microbombas solenoide; adsorção; cinética; interação sólido-líquido

## Abstract

Determination of the phosphate adsorption capacity in soils using fluidized bed column and multipumping flow system (MPFS) is proposed. The reaction was based in the amount of phosphorous (P) in the equilibrium solution, after adsorption step with soil, estimating a retention capacity. A  $1.0 \text{ mg L}^{-1}$  P solution was permeated through the fluidized bed column producing fluidization of 50 mg of soil (particles  $<0.149 \text{ mm}$ ). After adsorption, the remaining phosphorus (P-rem) was quantified spectrophotometric molybdenum blue method at 700 nm, using  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  and  $\text{SnCl}_2$ . Coefficients of variation, the detection and quantification limits were estimated as 1.54 % ( $n = 20$ ),  $0.017 \text{ mg L}^{-1}$  and  $0.051 \text{ mg L}^{-1}$ , respectively, with sampling rate of 87 determinations per hour. The adsorption kinetics is dependent on the mineralogical composition, however was possible to determine in a state of not equilibrium. Per determining, 0.27 mg of  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  and 0.10 mg of  $\text{SnCl}_2$  were consumed, generating only 2.4 mL of waste. The results using the flow system with solenoid micro-pumps follow the linear relationship  $y = 0.9702x + 1.4827$  ( $r = 0.9635$ ) ( $n = 20$ ) with the reference procedure. The proposed procedure contributed to a reduction of 100-fold soil mass, 40-fold waste and 180-fold time. The substitution of the pulsed flow through the continuous flow, using a peristaltic pump as a propellant system, demonstrated a limitation of the solid-liquid interaction since it established preferential pathways, being a better option to establish a fluidization, the use of solenoid micro-pump.

**Keywords:** solenoid micro-pumps, adsorption, kinetic, solid-liquid interaction

## 2.1 Introdução

A produtividade em solos tropicais possui estreita relação com a fração disponível do fósforo (P). Os fosfatos adsorvem em óxidos e aluminossilicatos por meio da troca de ligantes com grupos OH<sup>-</sup> superficiais, através de ligações covalentes, ou podem precipitar como compostos pouco solúveis com Ca, Fe e Al [1]. Alta capacidade de fixação de fosfatos nos solos com elevado teor de argila, óxidos de ferro e alumínio, acarreta em baixa disponibilidade e deficiência nutricional às culturas, afetando o crescimento e a produção [2].

O conhecimento da capacidade de adsorção de fósforo pelo solo torna-se necessário para avaliar a disponibilidade e garantir adequada adubação. Neste sentido, o procedimento analítico denominado fósforo remanescente (P-rem), que se baseia na quantidade de P na solução de equilíbrio após etapa de adsorção com solo, tem sido utilizado para estimar a capacidade de adsorção e direcionar as recomendações de adubações fosfatadas [3]. Apesar de eficiente o procedimento proposto por Bache e Williams [4] e adaptado por Venegas et al. [5] para solos brasileiros, apresenta como desvantagens o elevado consumo de reagentes e a necessidade de diversas etapas de manipulação susceptíveis a erros como diluições, transferências e filtrações.

A mecanização e aumento da frequência de amostragem são desejáveis para laboratórios de rotina e consonantes com os preceitos da Química Verde. Sistemas de análises em fluxo possibilitam essa estratégia [6] com procedimentos capazes de explorar diversas etapas de preparo de amostra e métodos de detecção, minimizando a probabilidade de contaminação e erros associados [7]. As vantagens inerentes aos sistemas em fluxo englobam a redução do tempo de análise, possibilidade de interromper ou continuar um processo de extração contínua, economia de reagentes, precisão, robustez e versatilidade e são destacadas em diversos trabalhos como o fracionamento de fósforo para monitoramento de ortofosfato desenvolvido em minicolunas com o emprego da análise por injeção em fluxo multisseringa [8], ou ainda, o fracionamento de fósforo orgânico e inorgânico em cereais empregando microbombas solenoide [9].

Os sistemas em fluxo com multi-impulsão empregando as microbombas solenoide são caracterizados por uma mistura turbulenta [9], dispensam volume fixo, são dimensionados quanto à frequência e número de pulsos e estabelecem um fluxo pulsado [10], contribuindo para que a interação entre amostra e reagente seja mais eficiente [11].

A movimentação da amostra e o constante refluxo contribuem com a interação sólido-líquido e pode ser adquirida pelo estabelecimento do leito fluidizado, na qual a força de arraste da solução que atravessa as partículas deve ser suficiente para suportá-las, correspondendo ao peso aparente destas, promovendo uma queda de pressão no leito. O aumento da velocidade do fluxo ascendente faz com que o leito entre em expansão e suas partículas se reordenem perdendo resistência e, portanto, o leito entra em fluidização [12]. Através deste conceito, as limitações decorrentes das colunas empacotadas como aumento da pressão e formação de caminhos preferenciais podem ser eliminadas [13]. Rosende, Miró e Cerdà [14] citam que a fluidização de amostra de resíduos sólidos foi necessária para o bom desempenho da extração de cátions metálicos (Cd, Cr, Cu, Pb e Zn), obtendo melhor precisão comparado ao método em batelada.

Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um sistema para a determinação da capacidade de adsorção de fósforo em solos empregando coluna de leito fluidizado e sistema de análises em fluxo com multi-impulsão, assim como, verificar a eficiência de adsorção empregando o fluxo pulsado comparativamente ao fluxo contínuo.

## **2.2 Material e Métodos**

O procedimento analítico empregado foi baseado na construção e utilização de um sistema de análises em fluxo dividido em dois módulos: módulo de adsorção de P no solo, que compreende o desenvolvimento da coluna de leito fluidizado preenchida com solo, realizando a determinação por procedimento espectrofotométrico convencional e o módulo de determinação de P-rem, que compreende a determinação de P-rem on-line. Estas etapas foram desenvolvidas independente e posteriormente acopladas para obtenção do sistema de análises em fluxo com adsorção e determinação on-line de P.

### **2.2.1 Reagentes e soluções**

Para adsorção de P, o procedimento convencional utilizou solução de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ )  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$  contendo  $60,0 \text{ mg L}^{-1}$  de P, preparada a partir do dihidrogenofosfato de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ). Para o sistema em fluxo, solução similar foi preparada, porém contendo  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  de P.

Para determinação de P, o procedimento convencional utilizou uma solução do reativo sulfo-bismuto-molíbdoco, a partir do carbonato básico de bismuto ( $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ )  $3,9 \text{ mmol L}^{-1}$  com heptamolibdato de amônio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ )  $85,0 \text{ mmol L}^{-1}$  em ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

2,7 mol L<sup>-1</sup>, e solução de ácido ascórbico 3% (m/v). Para o sistema em fluxo, foram utilizadas soluções de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> 2,0 mmol L<sup>-1</sup> em ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) 1,0 mol L<sup>-1</sup> e cloreto estânico (SnCl<sub>2</sub>) 4,0 mmol L<sup>-1</sup> em ácido clorídrico (HCl) 0,3 mol L<sup>-1</sup>.

### 2.2.2 Amostras de solo

Para otimização do sistema em fluxo, cinco amostras de solo foram coletadas da camada superficial (0 a 20 cm) e foram classificadas como: Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Gleissolo Háptico (GX), Gleissolo Melânico (GM), Chernossolo Argilúvico (MT), Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) [15]. A Tabela 1 descreve a localização geográfica na qual foram realizadas as coletas e as Tabelas 2 e 3 apresentam a classificação textural dos solos, a porcentagem de óxidos de Fe e Al, atributos físicos e químicos e valores de P-rem determinados nas amostras de solo e areia. Areia foi empregada como referência no procedimento pelo fato de não apresentar adsorção significativa de P. Para validar o procedimento proposto, 20 amostras de solo com diferentes características físico-químicas foram analisadas pelo procedimento convencional e proposto.

**Tabela 1** - Coordenadas geográficas dos pontos de coleta e municípios

Classificação	Coordenadas		Municípios
	Latitude	Longitude	
Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA)	22°22'12,70"S	47°54'16,80"O	Itirapina
Gleissolo Háptico (GX)	24°36'33,85"S	47°53'20,12"O	Pariquera Açú
Gleissolo Melânico (GM)	24°36'32,90"S	47°53'18,80"O	Pariquera Açú
Chernossolo Argilúvico (MT)	22°6'35,30"S	47°41'17,49"O	Analândia
Latossolo Vermelho-Eutroférico (LVef)	21°14'23,67"S	47°47'5,77"O	Bonfim Paulista

**Tabela 2** - Atributos físicos dos solos e determinação da concentração de P-rem pelo procedimento convencional

Solos	Areia	Areia	Areia	Silte	Argila	Textura	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	K <sub>i</sub>	K <sub>r</sub>	P-rem	
	Grossa	Fina	Total							%				mg L <sup>-1</sup>	
	g kg <sup>-1</sup>														
<b>Areia</b>	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	59,98 ±	0,40
<b>LVA</b>	360	471	831	43	126	Arenosa	2,3	4,42	1,68	0,0139	0,75	0,88	0,71	46,36 ±	1,06
<b>GX</b>	28	87	115	198	687	Muito argilosa	10,1	10,01	3,42	0,0119	1,45	1,71	1,41	32,29 ±	0,40
<b>GM</b>	70	108	179	309	512	Argilosa	16,7	11,86	2,84	0,022	1,30	2,39	2,07	24,44 ±	0,45
<b>MT</b>	292	307	600	80	320	Média argilosa	21,0	14,68	21,8	0,3338	7,77	2,43	1,25	15,35 ±	0,53
<b>LVef</b>	49	50	99	249	652	Muito argilosa	12,7	24,43	31,92	0,1766	10,46	0,88	0,48	6,48 ±	0,36

Argila: Método do densímetro [16]; Classe de diâmetro USDA (mm): Areia grossa: 2 a 0,25; Areia fina: 0,25 a 0,05; Areia total: 2 a 0,05; Silte: 0,05 a 0,002; Argila total: < 0,002. Classe de textura: Argila (com dispersante) até 149 g kg<sup>-1</sup>: arenosa; De 150 a 249 g kg<sup>-1</sup>: média arenosa; De 250 a 349 g kg<sup>-1</sup>: média argilosa; De 350 a 599 g kg<sup>-1</sup>: argilosa; ≥ 600 g kg<sup>-1</sup>: muito argilosa. Teores de óxidos obtidos pelo ataque sulfúrico e alcalino [17].

**Tabela 3 - Atributos químicos dos solos**

Solos	pH	P	K	Ca	Mg	H+Al	SB	CTC	V	MO	C <sub>org</sub>	B	Cu	Fe	Mn	Zn
	CaCl <sub>2</sub>		Resina		SMP						Água quente		DTPA			
	mg dm <sup>-3</sup>		mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>		%	g dm <sup>-3</sup>	g kg <sup>-1</sup>	mg dm <sup>-3</sup>								
LVA	5,4	9	<0,7	28	3	20	31,8	52,0	61	34	18	0,23	0,4	46	6,4	1,8
GX	3,9	10	0,9	11	4	58	15,6	73,5	21	35	---	0,20	1,1	172	21,1	2,2
GM	3,4	77	2,2	3	2	185	7,0	191,5	4	46	35	0,22	1,3	211	6,8	2,1
MT	5,4	40	4,3	66	83	31	101,0	131,8	77	44	27	0,26	5,3	54	87,2	4,2
LVef	5,3	14	3,8	25	8	47	36,4	83,0	44	42	30	0,16	8,2	14	39,4	1,3

Fósforo (P) por colorimetria extraído com resina trocadora de íons, pH CaCl<sub>2</sub> 10 mmol L<sup>-1</sup>, potássio (K) em espectrofotômetro de emissão atômica extraído com resina trocadora de íons, cálcio (Ca) e magnésio (Mg) em espectrofotômetro de absorção atômica extraído com resina trocadora de íons, acidez potencial (H+Al) extraído com tampão SMP; SB: Soma de bases trocáveis (SB = K<sup>+</sup> + Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup>); CTC: Capacidade de troca de cátions (CTC = SB + (H+Al)); V: Saturação da CTC por bases (V% = SB x 100 / CTC); Matéria orgânica (MO): extraído com dicromato de sódio e determinado por colorimetria; boro (B) por colorimetria extraído em água quente, cobre (Cu), zinco (Zn), manganês (Mn) e ferro (Fe) por espectrofotometria de absorção atômica extraído com DTPA [18]. Carbono orgânico (C<sub>org</sub>) pela oxidação com dicromato de potássio em meio ácido concentrado, com ligeira modificação [19].

Solos	pH	Δ pH	P	Si	Na	K	Ca	Mg	Al	H+Al	SB	CTC	V	m	
	H <sub>2</sub> O	KCl	Mehlich 1	CaCl <sub>2</sub>		Acetato de amônio			KCl	Acetato de cálcio					
			mg kg <sup>-1</sup>			mmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>							%		
LVA	5,9	5,3	-0,6	11	<5	<0,3	0,6	51	4	<1	19	55,6	74,9	74	0
GX	4,8	3,7	-1,1	6	8	<0,3	1,4	20	11	12	59	32,8	91,3	36	26
GM	3,9	3,4	-0,5	89	6	<0,3	2,8	6	2	41	112	10,3	122,3	8	80
MT	6,2	5,0	-1,2	22	61	<0,3	12,4	155	83	<1	48	250,4	298,5	84	0
LVef	5,8	6,0	0,2	6	35	<0,3	4,1	53	16	<1	57	72,7	129,5	56	0

pH em água, pH em KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, cálcio (Ca) e magnésio (Mg) em espectrofotômetro de absorção atômica extraído com acetato de amônio, potássio (K) e sódio (Na) em fotômetro de chama extraído com acetato de amônio, acidez potencial (H+Al) por titulometria extraída com acetato de cálcio, alumínio (Al) por titulometria extraído com cloreto de potássio, fósforo (P) por colorimetria extraído com Mehlich 1 [20]. Silício (Si) por colorimetria extraído com cloreto de cálcio [21].

### 2.2.3 Procedimento convencional – P-rem

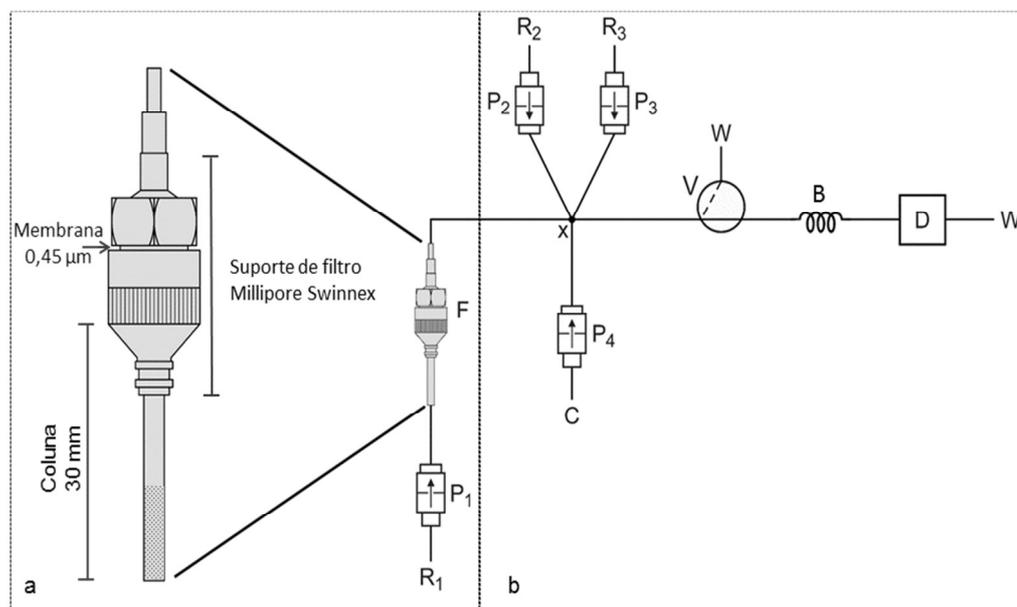
O procedimento de adsorção foi realizado com 5 g de amostra de solo e 50 mL de  $\text{CaCl}_2$  10,0 mmol  $\text{L}^{-1}$  contendo 60,0 mg  $\text{L}^{-1}$  de P em erlenmeyer e agitadas por 1 hora a 250 rpm em agitador circular horizontal. Os extratos foram filtrados em papel filtro quantitativo faixa azul. Em 5 mL dos extratos foram adicionados 5 mL de  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  3,9 mmol  $\text{L}^{-1}$  e 1 mL de ácido ascórbico 3% (m/v). Após 30 minutos, o azul de molibdênio foi determinado por espectrofotometria de absorção molecular com comprimento de onda em 700 nm [22].

### 2.2.4 Otimização do módulo de adsorção de fósforo

Os módulos de adsorção e de análise em fluxo, apresentados na Figura 1, foram avaliados separadamente para determinação das condições de melhor desempenho e posteriormente unificados para a determinação on-line.

A otimização do módulo de adsorção (Figura 1a) avaliou colunas com 10, 20, 30, 40 e 50 mm de comprimento, todas com 3 mm de diâmetro interno, contendo 25, 50, 75, 100 e 125 mg de amostra de solo, com diâmetro de partículas inferiores a 0,149 mm. Gleissolo Háplico (GX) foi escolhido para a otimização da massa de solo, pois possui quantidade de P-rem intermediária ( $32,29 \pm 0,40$  mg  $\text{L}^{-1}$ ) em relação à concentração adicionada (60,0 mg  $\text{L}^{-1}$ ). Na parte inferior da coluna foi acrescentado algodão para reter o solo e na parte superior, suporte de filtro (Millipore Swinnex) contendo membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  de acetato de celulose para retenção do material particulado. Solução de 1,0 mg  $\text{L}^{-1}$  de P em meio a  $\text{CaCl}_2$  10,0 mmol  $\text{L}^{-1}$  foi permeada pela coluna e os extratos foram coletados, após 100 pulsos da microbomba solenoide modelo 120SP1220-5TV (Bio-Chem), totalizando 2 mL por coleta. A concentração de P no extrato foi determinada conforme descrito no procedimento convencional.

**Figura 1** - Diagrama do sistema em fluxo com multi-impulsão empregando coluna de leito fluidizado para determinação de fósforo remanescente em solos. a) Módulo de adsorção de fósforo. b) Módulo de determinação de fósforo. R<sub>1</sub>: 1,0 mg L<sup>-1</sup> P em CaCl<sub>2</sub> 10 mmol L<sup>-1</sup>; R<sub>2</sub>: (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> 2,0 mmol L<sup>-1</sup> em HNO<sub>3</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup>; R<sub>3</sub>: SnCl<sub>2</sub> 4,0 mmol L<sup>-1</sup> em HCl 0,3 mol L<sup>-1</sup>; C: CaCl<sub>2</sub> 10 mmol L<sup>-1</sup>; P<sub>1</sub> – P<sub>4</sub>: microbombas solenoide operadas a 2,5 Hz; V: válvula solenoide 3-vias; F: Coluna de leito fluidizado contendo amostra de solo; x: ponto de confluência; B: reator de 100 cm; D: cela de fluxo acoplada ao espectrofotômetro; W: descarte



### 2.2.5 Otimização do módulo de determinação de fósforo

O sistema em fluxo com multi-impulsão proposto para determinação de P-rem (Figura 1b) usou tubos de polietileno (PTFE) de 0,8 mm d.i., três microbombas solenoide modelo 120SP1220-5TV e uma microbomba modelo 120SP1240-5TV (Bio-Chem) que dispensam volumes de  $(21,7 \pm 0,1)$ ,  $(22,8 \pm 0,1)$ ,  $(22,7 \pm 0,1)$  e  $(43,7 \pm 0,5)$  µL, respectivamente para P<sub>1</sub> – P<sub>4</sub>, uma válvula solenoide de três vias modelo 161T03 (NResearch) e cela de fluxo de quartzo com 1,0 cm de caminho óptico.

Espectrofotômetro multicanal com arranjo linear de 2048 detectores do tipo CCD (Ocean Optics) e medidas na região de 200 a 800 nm foi usado para aquisição dos dados. O transporte da radiação da lâmpada de halogênio-tungstênio foi realizado através de cabos de fibra óptica (Ocean Optics).

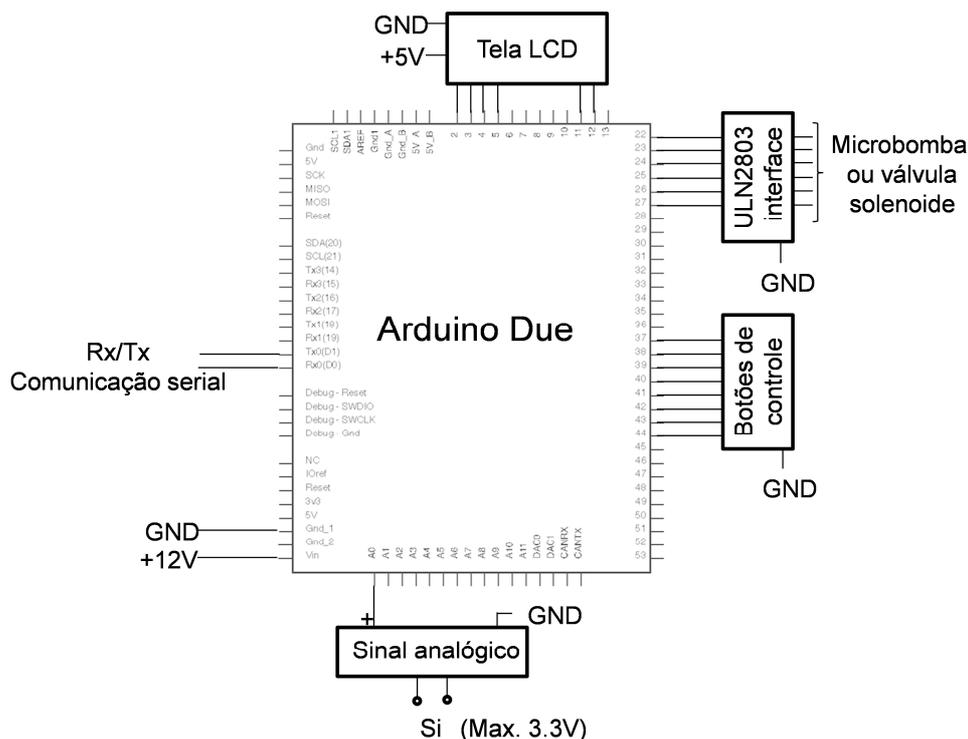
Para controle das microbombas e válvula solenoide foi utilizada uma interface de potência controlada por microcontrolador comercial Arduino que usou circuito integrado ULN2803, fonte de alimentação de corrente contínua de 12 V e botões de acionamento do

tipo *Push* (Figura 2) [23]. O programa para acionamento dos dispositivos foi elaborado com o software livre Arduino 1.5.5 e gravado no microcontrolador via comunicação USB (Apêndice A). Com o pressionamento dos botões, inicia-se o ciclo de acionamento das microbombas e válvula solenoide.

Os efeitos dos parâmetros que afetam a reação foram avaliados e otimizados: volume de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  (1 a 6 pulsos), volume de  $\text{SnCl}_2$  (1 a 6 pulsos), volume da solução  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  de P (1 a 10 pulsos), número de ciclos de amostragem (1 a 7 ciclos), comprimento do reator (50, 75, 100, 150 e 200 cm) e tempo de parada de fluxo (0, 15, 30, 45 e 60 s). Os valores selecionados levaram em consideração a diferença entre os sinais referente à solução de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  de P e à solução do branco analítico.

O limite de detecção (LD) foi estimado a partir de 20 medidas das absorvâncias do branco analítico e da curva analítica usando a equação:  $\text{LD} = (3 \times s) / m$ ; onde  $s$  é o desvio padrão das absorvâncias e  $m$ , o coeficiente angular da curva analítica e, o limite de quantificação (LQ), estimado pela equação  $\text{LQ} = 3,3 \times \text{LD}$  [24].

**Figura 2** - Esquema de conexão elétrica do sistema de controle Arduino. Os componentes eletrônicos foram montados em uma caixa plástica (36x85x123 mm) utilizando: Arduino DUE – placa microcontroladora; Botões de acionamento do tipo *Push*; ULN2803 – circuito integrado usado como interruptor digital; 12 V – fonte de alimentação de corrente contínua; GND – Terra; Si – sinal do espectrofotômetro



### 2.2.6 Sistema em fluxo com multi-impulsão para determinação de fósforo remanescente

O sistema unificado representado pela Figura 1a e 1b considerou os parâmetros otimizados em cada módulo: 50 mg de massa de solo, 30 mm de coluna, 4 pulsos de reagente contendo P, 1 pulso de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , 1 pulso de  $\text{SnCl}_2$ , 15 s de parada de fluxo e 100 cm de reator. A rotina de acionamento das microbombas solenoide é apresentada na Tabela 4.

**Tabela 4** - Rotina de acionamento das microbombas solenoide (2,5 Hz) para determinação de P-rem

Etapa	Descrição	Propulsão	Volume por pulso ( $\mu\text{L}$ )	Nº de pulsos
1*	Inserção de P	P <sub>1</sub>	21,7	4
2*	Inserção de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	P <sub>2</sub>	22,8	1
3*	Inserção de $\text{SnCl}_2$	P <sub>3</sub>	22,7	1
4	Parada de fluxo (15 s)	---	---	---
5	Transporte e detecção	P <sub>4</sub>	43,4	40

\* Volume empregado em 5 ciclos de amostragem

Os reagentes R<sub>1</sub> – R<sub>3</sub> foram introduzidos no percurso analítico pelas microbombas P<sub>1</sub> – P<sub>3</sub> com volumes nominais de 20  $\mu\text{L}$ . A coluna contendo solo foi preenchida com R<sub>1</sub> até o ponto de confluência x e, em seguida, foram empregados 4 pulsos do reagente contendo P para adsorção na coluna de leito fluidizado, 1 pulso dos demais reagentes para a formação do azul de molibdênio em 5 ciclos de amostragem (etapas 1, 2 e 3) e parada de fluxo de 15 s (etapa 4). O carregador foi inserido pela microbomba solenoide P<sub>4</sub>, com volume nominal de 40  $\mu\text{L}$ , para transporte da zona de amostra através do reator B até a detecção espectrofotométrica em 700 nm (etapa 5). Para cada amostra de solo foram realizadas 20 determinações de P-rem para obtenção do perfil de adsorção. As medidas foram realizadas em quadruplicata.

Para cada substituição das soluções de referência ou da coluna preenchida com solo, foi necessário aplicar aproximadamente 60 pulsos da microbomba solenoide P<sub>1</sub> para preenchimento de toda a tubulação até o ponto de confluência x. A válvula solenoide V foi acionada simultaneamente para encaminhamento da solução até o recipiente de descarte e o volume de amostra contido entre o ponto x e a válvula V foi removido, evitando a passagem de reagentes pela cela de detecção e, conseqüentemente, minimizando riscos de contaminação.

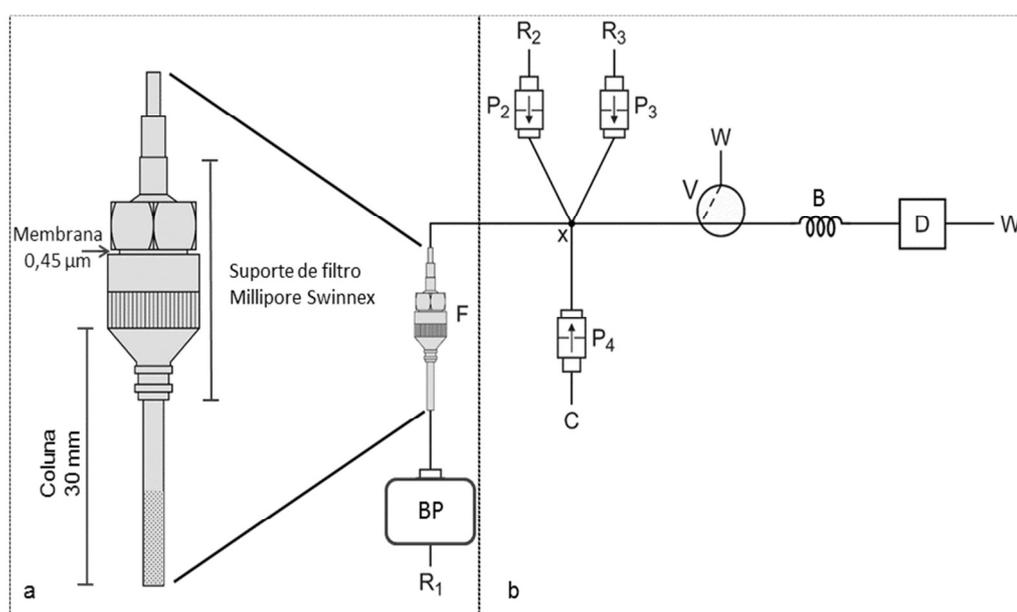
### 2.2.7 Comparação entre fluxo pulsado e fluxo contínuo, colunas empacotadas e com leito fluidizado

Com o objetivo de avaliar a eficiência de interação sólido-líquido através do fluxo pulsado e fluxo contínuo na adsorção de P em solos, a microbomba solenoide que dispensa a solução de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  de P foi substituída pela bomba peristáltica.

O sistema em fluxo com multicomutação e multi-impulsão utilizado é representado na Figura 3 e emprega uma bomba peristáltica para inserção da solução  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de P em  $\text{CaCl}_2$   $10 \text{ mmol L}^{-1}$ , três microbombas solenoide para inserção dos reagentes para a formação do azul de molibdênio e carregador (respectivamente para  $\text{P}_2\text{-P}_4$ ), uma válvula solenoide de três vias e cela de fluxo de quartzo com  $1,0 \text{ cm}$  de caminho óptico acoplada ao espectrofotômetro multicanal. Para controle da bomba peristáltica, microbombas e válvula solenoide utilizou-se uma interface de potência controlada por microcontrolador comercial Arduino.

A bomba peristáltica foi configurada para inserir a mesma quantidade de solução e no mesmo tempo que a microbomba solenoide sendo ajustada para uma vazão de  $3,25 \text{ mL min}^{-1}$ . O sistema considerou os parâmetros estabelecidos pelas otimizações realizadas:  $50 \text{ mg}$  de massa de solo,  $30 \text{ mm}$  de coluna, volume de  $86,8 \text{ }\mu\text{L}$ , referentes ao reagente contendo P, 1 pulso de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , 1 pulso de  $\text{SnCl}_2$ , 5 ciclos de amostragem,  $15 \text{ s}$  de parada de fluxo e  $100 \text{ cm}$  de reator. A rotina de acionamento da bomba peristáltica e microbombas solenoide é apresentada na Tabela 5.

**Figura 3** - Diagrama do sistema em fluxo com multicomutação e multi-impulsão empregando coluna de leito fluidizado para determinação de fósforo remanescente em solos. a) Módulo de adsorção de fósforo. b) Módulo de determinação de fósforo. R<sub>1</sub>: 1,0 mg L<sup>-1</sup> P em CaCl<sub>2</sub> 10 mmol L<sup>-1</sup>; R<sub>2</sub>: (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> 2,0 mmol L<sup>-1</sup> em HNO<sub>3</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup>; R<sub>3</sub>: SnCl<sub>2</sub> 4,0 mmol L<sup>-1</sup> em HCl 0,3 mol L<sup>-1</sup>; C: CaCl<sub>2</sub> 10 mmol L<sup>-1</sup>; BP – bomba peristáltica (3,25 mL min<sup>-1</sup>); P<sub>2</sub> – P<sub>4</sub>: microbombas solenoide operadas a 2,5 Hz; V: válvula solenoide 3-vias; F: Coluna de leito fluidizado contendo amostra de solo; x: ponto de confluência; B: reator de 100 cm; D: cela de fluxo acoplada ao espectrofotômetro; W: descarte



**Tabela 5** - Rotina de acionamento da bomba peristáltica e microbombas solenoide (2,5 Hz) para determinação de P-rem

<b>Etapa</b>	<b>Descrição</b>	<b>Propulsão</b>	<b>Volume por pulso (µL)</b>	<b>Nº de pulsos</b>
1*	Inserção de P	BP	86,8	---
2*	Inserção de (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	P <sub>2</sub>	22,8	1
3*	Inserção de SnCl <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	22,7	1
4	Parada de fluxo (15 s)	---	---	---
5	Transporte e detecção	P <sub>4</sub>	43,4	40

\* Volume empregado em 5 ciclos de amostragem

## 2.3 Resultados e Discussão

### 2.3.1 Estudos de cinética de adsorção

Os valores de P-rem determinados nas amostras de solo e areia foram comparados com as respectivas texturas e valores percentuais de óxidos de Fe e Al, Tabela 2. Observou-se

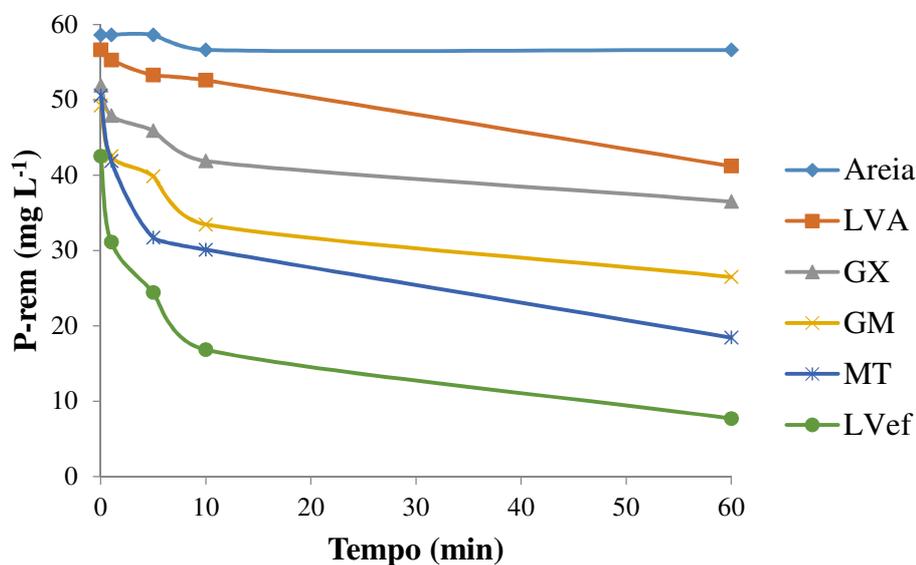
a influência destes parâmetros na capacidade de adsorção de P nos solos, no qual o solo de textura arenosa (LVA) e menor teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4,42 %) e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1,68 %) apresentou maior concentração de P em solução ( $46,36 \text{ mg L}^{-1}$ ), e solo de textura muito argilosa (LVef) e maior teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (24,43 %) e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (31,92 %) apresentou menor concentração de P-rem ( $6,48 \text{ mg L}^{-1}$ ). Esta característica é concordante com os resultados obtidos por McDowell e Condon [25] que demonstraram a diminuição da sorção de P nos solos com a remoção de óxidos de Fe e Al, visto que estes possuem maior impacto na sorção e dessorção de P.

O índice P-rem é determinado em condição de equilíbrio, entretanto as determinações em sistemas em fluxo são dinâmicas, devido à temporização reprodutível, e dependentes da cinética de adsorção. Com o objetivo de verificar a cinética de adsorção do P nestes solos, foram determinadas as concentrações de P-rem, pelo procedimento convencional, em diferentes tempos de agitação (1, 5 e 10 minutos) comparando-se com o tempo de agitação na situação de equilíbrio (60 minutos).

Os resultados demonstraram que a adsorção de fósforo nas amostras é rápida com valores muito próximos à condição de equilíbrio já no primeiro minuto. Este pode ser observado pelos coeficientes angulares da equação linear que compara a situação de equilíbrio (60 minutos) com os tempos de agitação estudados, 1 minuto ( $y = 0,9553x + 6,3522$ ;  $r = 0,9724$ ), 5 minutos ( $y = 1,0046x + 3,5537$ ;  $r = 0,9869$ ) e 10 minutos ( $y = 0,9824x + 5,5543$ ;  $r = 0,9787$ ).

Foi observado que as reações de adsorção do P ocorrem em dois estágios, no qual o primeiro estágio ocorre rapidamente em minutos, provavelmente devido às adsorções superficiais ou precipitações com Fe, Al e Ca. E um segundo estágio mais lento, provavelmente devido a adsorções em sítios de trocas aniônicas ou em sítios localizados em interstícios de acesso restrito [1], entretanto esta etapa representa menos de 5 % do total em 1 minuto de agitação (Figura 4).

**Figura 4** - Concentração de P-rem em amostras de solo com diferentes características físico-químicas e areia, pelo procedimento convencional em diferentes tempos de agitação (1, 5, 10 e 60 minutos)

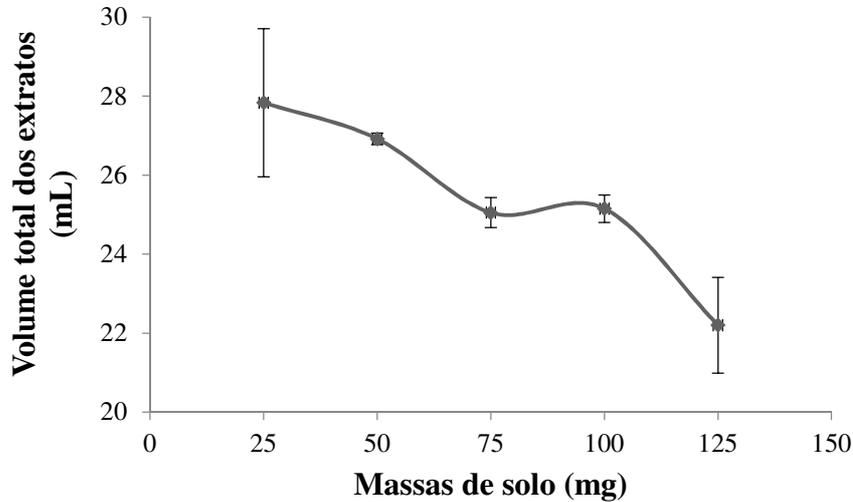


Considerando que todas as amostras avaliadas tiveram resultados similares, podemos considerar a determinação da capacidade de adsorção de P em um estágio de não equilíbrio químico, de forma similar ao utilizado para reações químicas em solução nos sistemas de análises em fluxo.

### 2.3.2 Otimização do módulo de adsorção de fósforo

Os volumes dos extratos coletados foram avaliados (Figura 5) com o objetivo de investigar se há impedância hidrodinâmica no sistema. A cada extrato coletado, o volume de referência era de 2 mL (totalizando 100 pulsos da microbomba), entretanto foi verificado que o aumento da massa de solo afeta negativamente o volume dispensado pela microbomba solenoide, diminuindo este valor. Acima de 50 mg, o volume dispensado reduziu em 18,0 %, indicando aumento instantâneo de pressão no sistema, pois a coluna deixa de estabelecer um leito fluidizado e desempenha características e problemas decorrentes às colunas empacotadas, como o entupimento do canal, afetando o fluxo transportador, e estabelecimento de caminhos preferenciais, influenciando no processo de adsorção. Massa de solo de 50 mg foi selecionada por apresentar o menor coeficiente de variação, 0,54 %, em relação ao volume dispensado pela microbomba solenoide.

**Figura 5** - Somatória dos volumes dos extratos coletados em função das massas de solo. Valores coletados com 1500 pulsos da microbomba solenoide (n = 3)

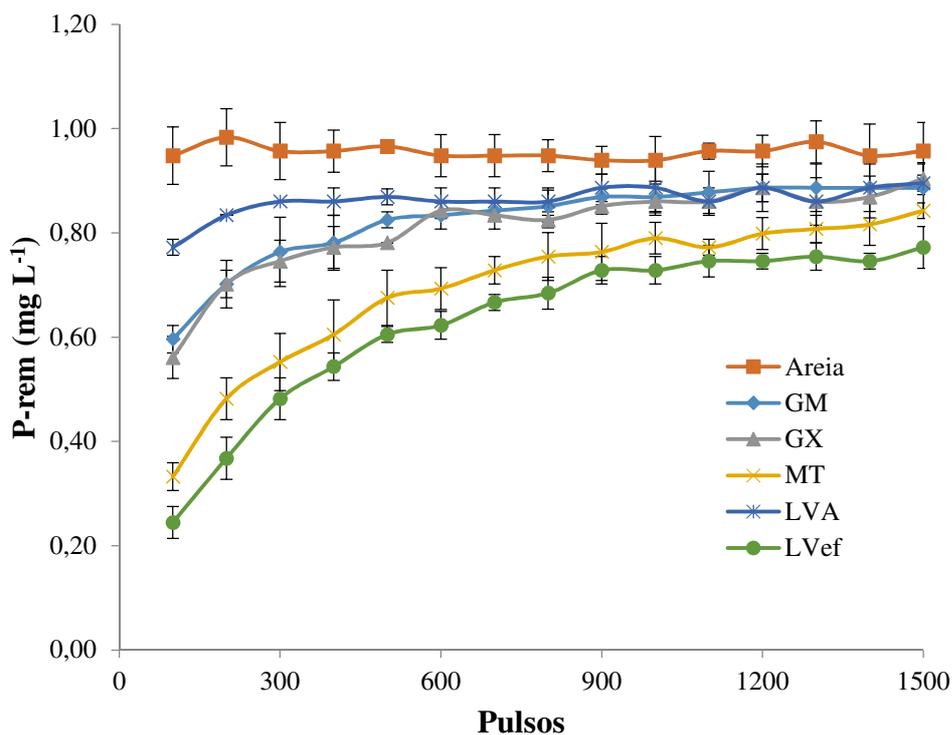


As colunas de 10 mm apresentaram maiores valores de P-rem (cerca de 20,0 %), indicando menor capacidade de adsorção de P no solo. Nesta condição, a amostra preencheu toda coluna, desempenhando-se similarmente àquelas empacotadas, limitando a interação sólido-líquido devido o estabelecimento de caminhos preferenciais, assim como indicou impedância no sistema, visto que o volume dispensado pela microbomba solenoide também foi negativamente afetado. Os resultados com colunas de 20 a 50 mm de comprimento não demonstraram variações nas concentrações de P-rem. Tendo em vista a praticidade, operacionalidade e melhor precisão (CV de 0,54 %) a coluna de 30 mm foi selecionada.

O leito fluidizado assemelha-se a um fluido em razão da agitação adquirida nestes sistemas com a trajetória irregular das partículas [12], permitindo uma rápida transferência de massas, nesse caso, transferência do P contido em solução aos sítios de adsorção do solo. À medida que o comprimento da coluna foi inadequado para o estabelecimento da fluidização, o fluxo no interior da coluna foi insuficiente para os processos de adsorção. As microbombas solenoide desempenham um fluxo pulsado no interior da coluna de leito fluidizado sendo mais adequado classificar como fluidização pulsada. A condição de leito fluidizado é estabelecida a partir do momento em que a passagem de uma solução ascendente suporte o peso aparente das partículas, portanto neste cenário, a fluidização estabelecida por pulsos ocorre em blocos.

Os resultados da capacidade de adsorção de P utilizando o módulo de adsorção (Figura 6) são condizentes com os resultados do procedimento convencional. A comparação entre os sistemas foi realizada levando em consideração a primeira fração dos resultados do sistema em fluxo, referente aos primeiros 100 pulsos da microbomba solenoide. É possível verificar que solos com maiores teores de argila e óxidos de Fe e AL (LVef), possuem maior capacidade de adsorção em resposta à menor concentração de P-rem determinada. Solos mais arenosos (LVA) de modo oposto, possuem menor capacidade de adsorção, sendo P-rem de  $0,24 \text{ mg L}^{-1}$  para LVef e  $0,77 \text{ mg L}^{-1}$  para LVA referentes à primeira fração dos resultados do sistema em fluxo.

**Figura 6** - Concentração de P-rem em amostras de solo com diferentes características físico-químicas e areia. Valores coletados a cada 100 pulsos (2000  $\mu\text{L}$ ) da microbomba solenoide e analisados pelo procedimento convencional ( $n = 4$ )



As concentrações de P-rem do sistema em fluxo (valores entre 0,0 e  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) foram convertidas para a escala de concentração de P-rem do procedimento convencional ( $0,0$  a  $60 \text{ mg L}^{-1}$ ) com o intuito de utilizar as tabelas já estabelecidas de doses e aplicações. A escala comparativa foi realizada utilizando o solo com maior capacidade de adsorção de P (LVef) como limite inferior e areia como limite superior. Para o procedimento convencional a escala compreende de  $6,48$  a  $60 \text{ mg L}^{-1}$  e, para o sistema em fluxo,

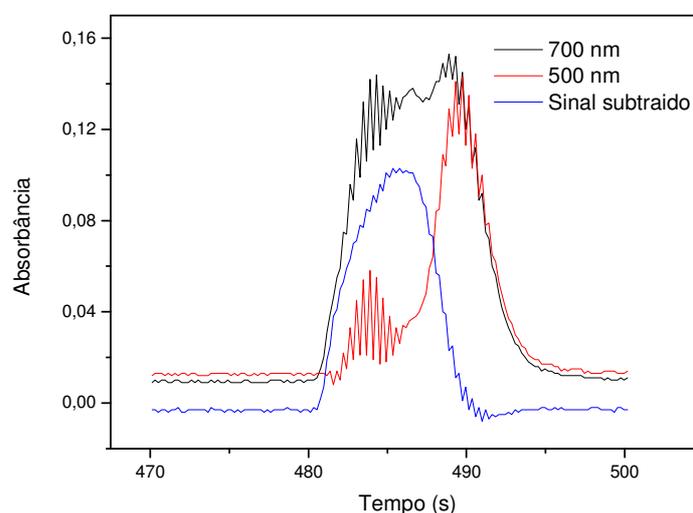
0,24 a 0,95 mg L<sup>-1</sup>. Assim, pôde-se correlacionar os valores do sistema em fluxo com os valores de P-rem utilizados para definir as doses de P a serem aplicadas no solo, de acordo com a Equação 1. Comparando os resultados do sistema em fluxo com os do procedimento convencional [5], os valores de P-rem seguem relação linear ( $y = 1,0369x + 0,7678$ ;  $r = 0,9422$ ), e não apresentaram diferença (teste T,  $p > 0,05$ ).

$$\mathbf{P\text{-rem(convencional)} = 75,38 \times P\text{-rem(fluxo)} - 11,59} \quad (1)$$

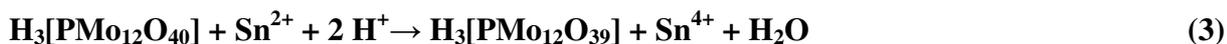
### 2.3.3 Otimização do módulo de determinação de fósforo

Perturbações dos sinais analíticos foram observadas, resultando em picos distorcidos (Figura 7) devido à formação de gradientes de concentração e variações do índice de refração, conhecido como efeito Schlieren [26]. Amostragem binária foi utilizada visando uma melhora na mistura [27], entretanto, foi necessário efetuar a medida em dois comprimentos de onda simultaneamente (500 e 700 nm) para correção deste efeito.

**Figura 7** - Perfil dos picos de absorção do analito medidos em 700 nm (absorção do analito), 500 nm (absorção desprezível) e a subtração entre os dois sinais resultando no sinal do analito

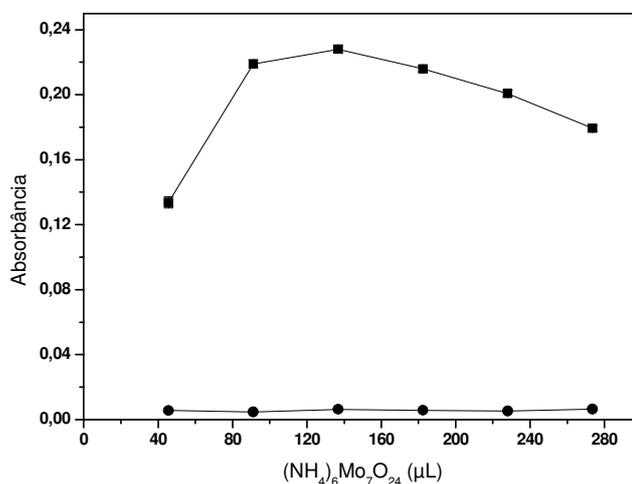


A concentração dos reagentes utilizada foi (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> 2,0 mmol L<sup>-1</sup> em HNO<sub>3</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup> e SnCl<sub>2</sub> 4,0 mmol L<sup>-1</sup> em HCl 0,3 mol L<sup>-1</sup> [28]. O primeiro parâmetro avaliado foi o volume de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> (P<sub>2</sub>), inserindo 1 a 6 pulsos (46 a 274 μL) e fixados 7 pulsos de 1,0 mg L<sup>-1</sup> P (P<sub>1</sub>), 1 pulso de SnCl<sub>2</sub> (P<sub>3</sub>), 2 ciclos de amostragem, 100 cm de reator e sem parada de fluxo. A Equação 2 apresenta a reação de formação do ácido fosfomolibdico e a Equação 3 e 4, a redução do ácido pelo SnCl<sub>2</sub> para formação do azul de molibdênio [29].



A taxa de formação do azul de molibdênio pode variar, resultando em espécies com diferentes absorvidades molares,  $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{39}]$  e  $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{38}]$ , sendo somente parte do Mo(VI) reduzida a Mo(V) [30]. A formação do azul de molibdênio é dependente das condições do meio como acidez, tipo de agente redutor, concentrações dos reagentes e concentração de fósforo [31] e faz com que a velocidade de reação para formação das espécies seja afetada e não se desenvolva na condição estequiométrica [32]. Maior sensibilidade foi obtida com 2 e 3 pulsos (Figura 8), porém como a diferença entre ambos foi 4 %, foram selecionados 2 pulsos (91  $\mu\text{L}$ ). O excesso de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  foi calculado a partir das concentrações de cada reagente presente na zona de amostra. Na condição estequiométrica (Equação 2), a relação é de 1,7  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ : 1  $\text{PO}_4^{3-}$  e, no sistema em fluxo, foi necessário um excesso de 1800 vezes.

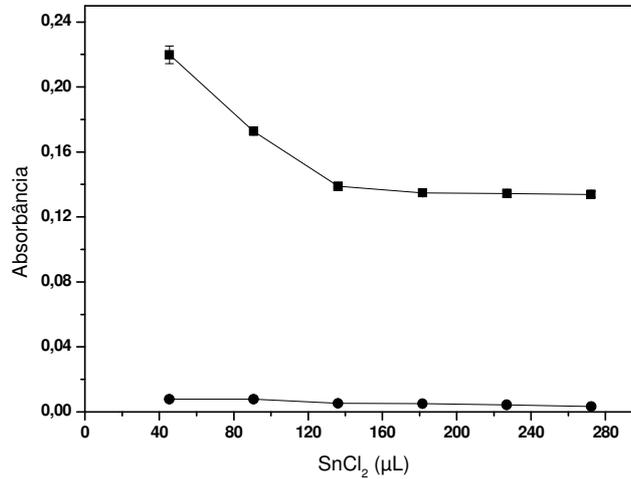
**Figura 8** - Efeito do volume de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  no sinal analítico (■) e no branco (●) (n = 4)



O volume de  $\text{SnCl}_2$  foi avaliado inserindo de 1 a 6 pulsos (45 a 272  $\mu\text{L}$ ) por ciclo de amostragem (Figura 9). O aumento do volume de  $\text{SnCl}_2$  proporcionou perda de sensibilidade, portanto foi selecionado 1 pulso (45  $\mu\text{L}$ ). De acordo com as equações 2 e 3, a formação do azul de molibdênio pelo  $\text{SnCl}_2$  segue a relação 1:1, porém um excesso de 1800 vezes também foi necessário. A perda de sensibilidade pode ser explicada pelo aumento do volume de  $\text{SnCl}_2$

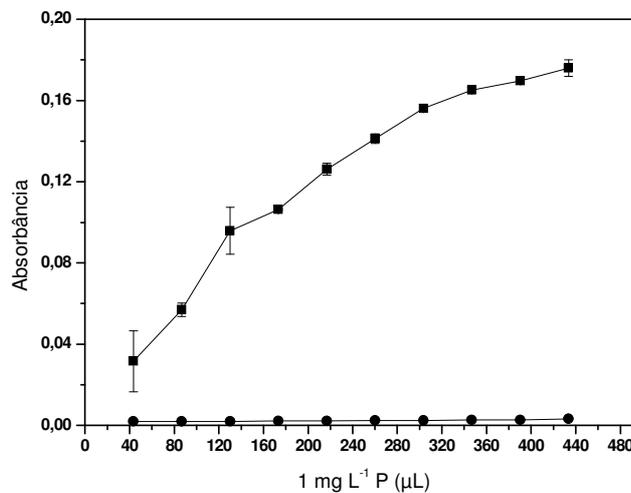
na zona de amostra e diminuição da concentração de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  devido à dispersão, entretanto, a partir de 138  $\mu\text{L}$  o sinal permaneceu constante.

**Figura 9** - Efeito do volume de  $\text{SnCl}_2$  no sinal analítico (■) e no branco (●) (n = 4)



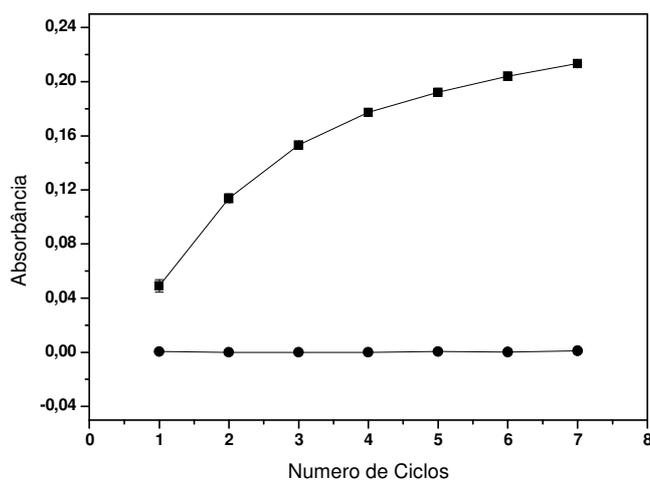
O volume da solução de  $1,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ P}$  foi avaliado inserindo de 1 a 10 pulsos (43 a 434  $\mu\text{L}$ ) em cada ciclo de amostragem (Figura 10). Embora maior sensibilidade foi alcançada com 10 pulsos, foram selecionados 8 pulsos (347  $\mu\text{L}$ ), pois a diferença entre ambos foi 6 %, contribuindo para a diminuição do consumo de reagente e resíduos.

**Figura 10** - Efeito do volume de  $1 \text{ mg L}^{-1} \text{ P}$  no sinal analítico (■) e no branco (●) (n = 4)



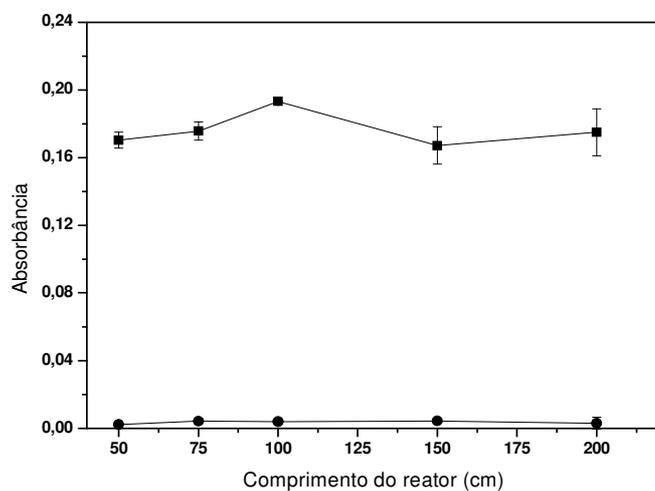
O número de ciclos de amostragem foi variado de 1 a 7 (Figura 11). A relação 8:2:1 pulsos foi selecionada respectivamente para  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  de P ( $P_1$ ),  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  ( $P_2$ ) e  $\text{SnCl}_2$  ( $P_3$ ), porém para variar o número de ciclos com maior amplitude foi estabelecida condição de 4:1:1. Com 6 e 7 ciclos, o volume do reator foi ultrapassado e, portanto foram selecionados 5 ciclos, no qual permitiu maior sensibilidade.

**Figura 11** - Efeito do número de ciclos de amostragem no sinal analítico (■) e no branco (●) (n = 4)



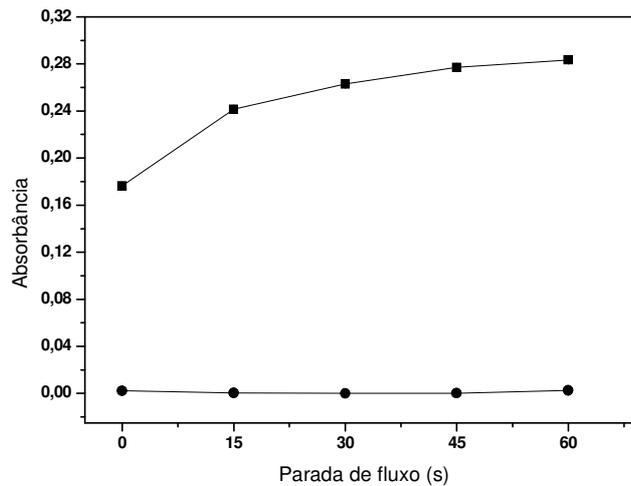
O comprimento do reator foi avaliado entre 50 a 200 cm (Figura 12) e foi selecionado 100 cm, pois em comprimentos menores o volume da zona de amostra ultrapassou o volume do reator e, em comprimentos maiores, menor sensibilidade foi obtida em razão da maior dispersão da zona de amostra no percurso analítico.

**Figura 12** - Efeito do comprimento do reator no sinal analítico (■) e no branco (●) (n = 4)



Com as condições otimizadas, foi avaliado o efeito da parada de fluxo entre 0 e 60 s (Figura 13). A maior sensibilidade foi verificada de 30 a 60 s, entretanto, como a diferença entre 15 e 30 s foi de apenas 8 %, foi selecionado 15 s para não diminuir a frequência de amostragem.

**Figura 13** - Efeito do tempo de parada de fluxo no sinal analítico (■) e no branco (●) (n = 4)



A Tabela 5 apresenta os parâmetros otimizados para a determinação de P-rem, apresentando as faixas de valores estudados e os selecionados.

**Tabela 5** - Parâmetros otimizados para o módulo de determinação de P-rem

Parâmetros Otimizados	Valores estudados	Valores selecionados
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	1 - 6 pulsos	1 pulso*
$\text{SnCl}_2$	1 - 6 pulsos	1 pulso*
1 mg L <sup>-1</sup> de P	1 - 10 pulsos	4 pulsos*
Número de ciclos	1 - 7	5
Comprimento do reator (cm)	50 - 200	100
Tempo de parada de fluxo (s)	0 - 60	15

\*5 ciclos de amostragem

### 2.3.4 Características analíticas

A curva analítica foi obtida entre o branco analítico e  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  de P para o módulo de determinação de P-rem e os valores seguem a relação linear  $y = 0,2422x + 0,0075$  ( $r = 0,9999$ ). Para determinar a repetibilidade do sistema em fluxo, foram realizadas 20 medidas utilizando solução  $0,4 \text{ mg L}^{-1}$  de P, e foi obtido 1,54 % de coeficiente de variação. O limite de detecção (LD) foi de  $17 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  e quantificação (LQ) de  $51 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . A frequência de amostragem foi estimada em  $87 \text{ det. h}^{-1}$ . Por determinação,  $0,27 \text{ mg}$  de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  e  $0,10 \text{ mg}$  de  $\text{SnCl}_2$  foram consumidos, gerando  $2,4 \text{ mL}$  de resíduos químicos.

### 2.3.5 Estudos de interferência

Os principais interferentes na determinação de fósforo pelo método azul de molibdênio em extratos de solo são íons ortossilicato que formam o ácido silicomolíbico [33], matéria orgânica dissolvida [34] e a presença de íons metálicos que podem precipitar como fosfatos.

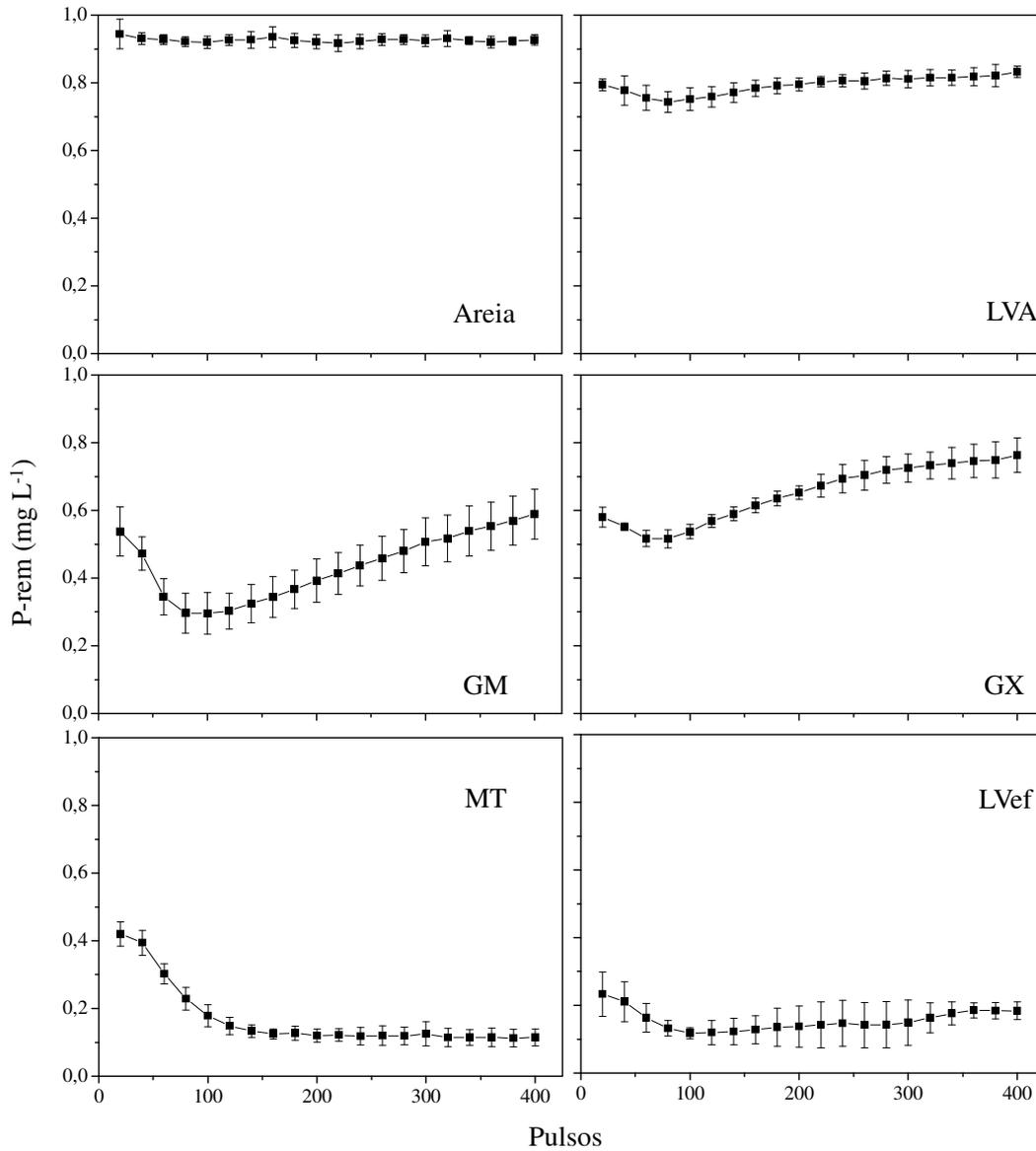
Os sinais referentes à concentração de  $0,4 \text{ mg L}^{-1}$  de P foram obtidos na ausência e presença de concomitantes em concentrações de pelo menos cinco vezes maior que o máximo esperado na solução do solo, após extração com  $\text{CaCl}_2 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Não foi observada variação significativa de sinal ( $< 5 \%$ ) na presença de Al, Ba, Fe, K, Mg e Mn em  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , como também para ácido húmico em até  $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Interferência negativa de 11 % foi observada na presença de  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$  de Si, entretanto uma alternativa para eliminá-la é a adição de ácido tartárico [35] à amostra.

### 2.3.6 Sistema em fluxo com multi-impulsão para determinação de fósforo remanescente em solos

Para a determinação on-line de P-rem nas amostras de solo, o módulo de adsorção e determinação foram acoplados. A Figura 14 apresenta os resultados de P-rem por frações. As medidas foram quantificadas a cada  $434 \text{ } \mu\text{L}$  (20 pulsos) da solução de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  de P em meio a  $\text{CaCl}_2 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , referente a 4 pulsos da solução em 5 ciclos de amostragem para estabelecer um perfil de adsorção e selecionar a fração dos resultados do sistema em fluxo que seriam comparadas ao procedimento convencional.

**Figura 14** - Concentração de P-rem em amostras de solo com diferentes características físico-químicas e areia. Valores coletados a cada 20 pulsos (400  $\mu\text{L}$ ) da microbomba solenoide e analisados pelo sistema em fluxo. Acoplamento do módulo de adsorção e determinação de P (n = 4)



Na Figura 6 (item 2.3.2) foi selecionada a primeira fração dos resultados do sistema em fluxo, referente aos primeiros 100 pulsos da microbomba solenoide, para comparação com o procedimento convencional. Da mesma maneira, na Figura 14, foi considerada a média dos valores correspondentes a 100 pulsos da solução contendo P, representada por cinco frações. Entretanto, como demonstrado no item 2.3.1, que podemos determinar a capacidade de adsorção em um estágio de não equilíbrio, as concentrações de P-rem da primeira fração,

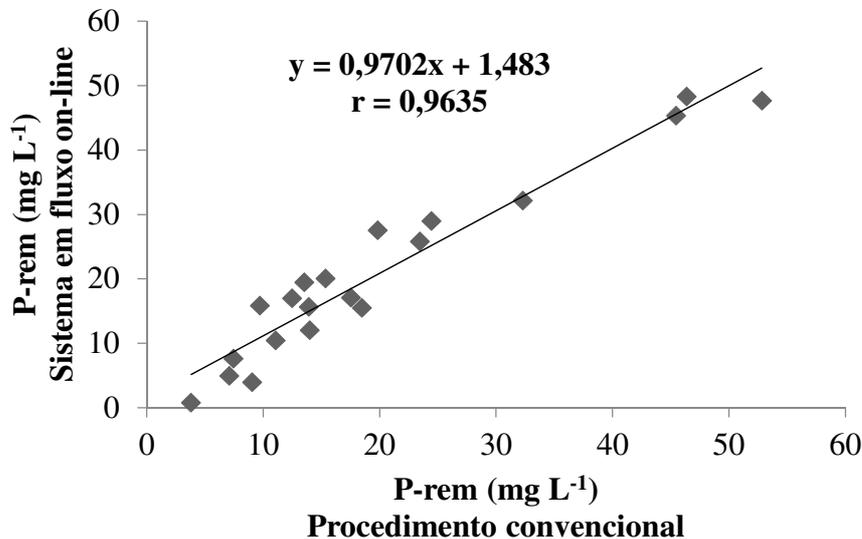
equivalente a 20 pulsos da microbomba, foram correlacionadas para a tabela de valores de concentração de P-rem do procedimento convencional da mesma maneira descrita no item 2.3.2, visto que não houve diferença significativa entre os valores da primeira fração e a média de cinco frações.

Os solos de textura argilosa, MT e LVef, apresentaram maior capacidade de adsorção de P em relação aos demais e à areia. Esse resultado já era esperado, como acontecido nos estudos do módulo de adsorção e como identificado na literatura [36]. Na maioria dos solos tropicais, a adsorção de P está relacionada com óxidos de Fe e Al e caulinita em razão da presença dos grupos  $\text{OH}^-$  superficiais [37].

Verifica-se também na Figura 14 que os solos apresentaram perfis diferentes entre si quanto à adsorção e um ponto de mínimo foi evidenciado. Para solos com textura arenosa e menor percentual de óxidos de Fe e Al (LVA, GM e GX), após o ponto de mínimo, o perfil é assintótico e, para os mais argilosos e maior percentual de óxidos, o perfil segue em patamar. As cinco frações iniciais da Figura 14 representam um detalhamento da primeira fração da Figura 6 e o ponto de mínimo pode representar a rápida adsorção do primeiro estágio que ocorre em segundos, e após este ponto, o perfil torna-se assintótico em razão das adsorções mais lentas. Provavelmente os solos com perfil em patamar alcancem um perfil assintótico, como demonstrado na Figura 6, com maiores determinações da concentração de P-rem, pois ainda não houve saturação dos sítios.

Para validação do sistema proposto foi realizada a determinação de P-rem pelo procedimento convencional e em fluxo de 16 amostras de solo com atributos contrastantes. Os resultados não apresentaram diferença (teste T,  $p > 0,05$ ) e seguem relação linear ( $y = 0,9702x + 1,4827$ ;  $r = 0,9635$ ) com o procedimento convencional, incluindo as amostras iniciais LVA, GX, GM e MT, exceto LVef e areia, pois foram utilizados como limite inferior e superior na correlação (Figura 15).

**Figura 15** - Correlação dos valores de P-rem do sistema em fluxo com o procedimento convencional para 20 amostras de solo



O sistema em fluxo proposto apresenta vantagens em relação à diminuição da quantidade de massa empregada, de 5 g para 50 mg, e ao tempo de análise, no qual, tempo de adsorção e determinação para o procedimento convencional é de aproximadamente 2 h, e apenas 40 s para o sistema em fluxo. No procedimento convencional, para cada amostra analisada é gerado 95 mL de resíduos químicos, contra 2,4 mL no sistema em fluxo.

Cabe ressaltar que o procedimento em fluxo proposto consiste de um método ambientalmente adequado, sendo necessária apenas a aquisição de duas amostras para serem utilizadas como referencial: areia, material com adsorção desprezível e solo possuindo alta capacidade de adsorção, para que seja possível a correlação das concentrações de P-rem obtidas no sistema em fluxo, perante a tabela de valores de P-rem do procedimento convencional, estabelecendo relação com a capacidade máxima de adsorção de P para definição das doses de aplicação.

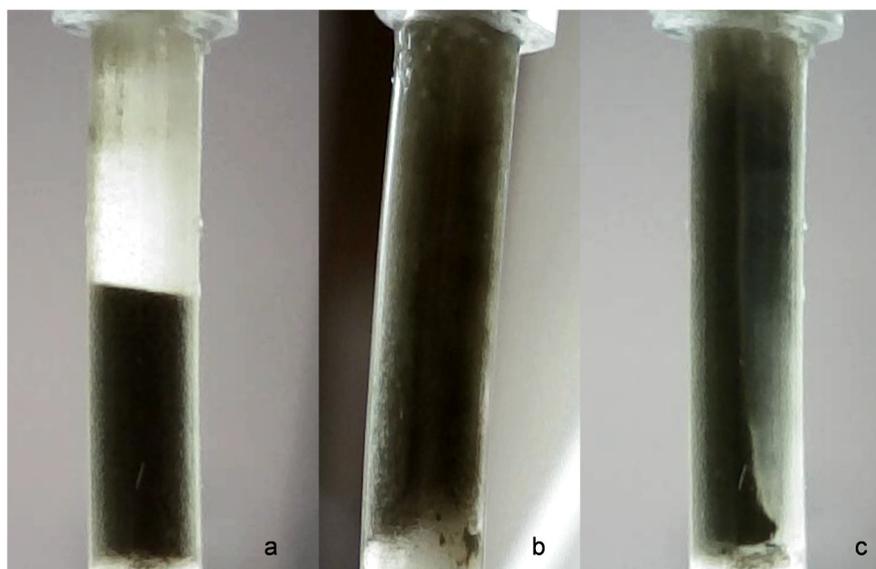
### **2.3.7 Comparação entre fluxo pulsado e fluxo contínuo, colunas empacotadas e com leito fluidizado**

Cabe ressaltar que neste trabalho foi considerado que a bomba peristáltica desempenha um fluxo contínuo, apesar deste sistema propulsor operar com variações de pequena amplitude.

A alteração realizada no sistema (substituição da microbomba solenoide – fluxo pulsado pela bomba peristáltica – fluxo contínuo) permitiu observar a formação de caminhos preferenciais quando utilizada a bomba peristáltica como sistema propulsor, Figura 16c, assim como, foram obtidas concentrações de P-rem superiores quando utilizado o fluxo contínuo para adsorção de P, principalmente para solos argilosos, refletindo a ineficiência da etapa de adsorção. Comparando os resultados do sistema em fluxo contínuo com os do procedimento convencional, os valores de P-rem seguem a relação  $y = 0,06888x + 30,743$  ( $r = 0,1196$ ), apresentando fraca correlação.

Este fato explica-se em função do efeito de mistura, visto que o fluxo pulsado melhora as condições de mistura, a repetibilidade e não estabelece caminhos preferenciais em razão da mistura turbulenta causada pelo movimento caótico das partículas [11]. No entanto, para o fluxo contínuo também não foi observado aumento de pressão no sistema, em razão do estabelecimento do leito fluidizado.

**Figura 16** - Comparação entre fluxo pulsado e fluxo contínuo. a) Amostra de solo antes da fluidização. b) Amostra de solo em fluidização pelo fluxo pulsado – microbomba solenoide. c) Amostra de solo em fluidização pelo fluxo contínuo – bomba peristáltica



Utilizando a mesma massa de solo e colunas de diferentes comprimentos, observamos que a compactação da amostra reduz a eficiência de adsorção, principalmente por limitar a interação sólido-líquido e estabelecer caminhos preferenciais. Tal desempenho foi verificado pelo aumento de 20 % na concentração de P-rem quando a fluidização não foi estabelecida. Este efeito provavelmente é causado pela elevada vazão produzida pela microbomba

solenóide no instante em que a solução é dispensada e como, colunas com maiores comprimentos permitiram a fluidização da amostra, esta demonstra ser a melhor opção para o uso das microbombas solenóide.

## 2.4 Conclusões<sup>i</sup>

A adsorção de fósforo em amostras de solo com diferentes características físico-químicas empregando microbomba solenóide apresentou resultados similares e condizentes com o procedimento convencional. O destaque para o sistema com fluxo pulsado está na significativa diminuição da quantidade massa de solo empregada na análise de P-rem em 100 vezes. A significativa redução do consumo de reagentes e resíduos gerados, aproximadamente 40 vezes, demonstra o potencial do sistema por ser um método limpo e destacando-se como uma alternativa ambientalmente adequada.

Os efeitos de aumento de pressão não ocorreram com o estabelecimento do leito fluidizado (condição de fluidização pulsada) nas colunas contendo as amostras de solo, principalmente aquelas de textura argilosa.

O tempo de adsorção e determinação utilizando o sistema em fluxo proposto também apresentam vantagens, contribuindo com uma diminuição de 180 vezes em relação ao procedimento convencional.

O fósforo contido em solução, inserido no sistema com fluxo pulsado, é eficientemente adsorvido pelo solo em colunas de leito fluidizado, reduzindo significativamente os efeitos de aumento de pressão e não alterando o volume dispensado pela microbomba solenóide.

A substituição do fluxo pulsado pelo fluxo contínuo para adsorção de P limitou a interação sólido-líquido em razão do estabelecimento de caminhos preferenciais, desfavorecendo as condições de mistura e apresentando fraca correlação com os resultados do procedimento convencional. O estabelecimento da fluidização da amostra demonstra ser a melhor opção de operação quando utilizada a microbomba solenóide.

---

<sup>i</sup>Os procedimentos e resultados demonstrados ao longo deste capítulo foram publicados no periódico Journal of Brazilian Chemical Society (DOI: 10.21577/0103-5053.20160273).

## Referências

- [1] NOVAIS, R. F. de; SMYTH, T. J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa, MG: UFV-DPS, 1999. 399 p.
- [2] RAIJ, B. van. **Fertilidade do solo e adubação**. Piracicaba: Ceres, 1991. 343 p.
- [3] WADT, P. G. S.; SILVA, L. M. **Determinação do fósforo remanescente para avaliação da disponibilidade de fósforo em solos do Estado do Acre**. Rio Branco, AC: Embrapa Acre, 2011. p. 1-5. (Comunicado Técnico, 178).
- [4] BACHE, B. W.; WILLIAMS, E. G. A phosphate sorption index for soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 22, n. 3, p. 289-301, 1971.
- [5] VENEGAS, V. H. A. et al. Determinação e uso do fósforo remanescente. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, n. 1, p. 24-32, 2000.
- [6] MELCHERT, W. R.; REIS, B. F.; ROCHA, F. R. P. Green chemistry and the evolution of flow analysis. A review. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 714, p. 8-19, 2012.
- [7] SANTOS, J. L. M. et al. Multi-pumping flow system: The potential of simplicity. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 600, p. 21-28, 2007.
- [8] BUANUAM, J. et al. A multisyringe flow-through sequential extraction system for on-line monitoring of orthophosphate in soils and sediments. **Talanta**, Amsterdam, v. 71, n. 4, p. 1710-1719, 2007.
- [9] ROCHA, D. L.; ROCHA, F. R. P. Photochemical micro-digestion in a multi-pumping flow system for phosphorus fractionation in cereals. **Microchemical Journal**, New York, v. 109, p. 139-144, 2013.
- [10] LIMA, J. L. F. C. et al. Multi-pumping flow systems: an automation tool. **Talanta**, Amsterdam, v. 64, n. 5, p. 1091-1098, 2004.
- [11] FORTES, P. R. et al. Evidences of turbulent mixing in multi-pumping flow systems. **Talanta**, Amsterdam, v. 79, p. 978-983, 2009.
- [12] DIXIT, R.; PUTHLI, S. Fluidization Technologies: Aerodynamic Principles and Process Engineering. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, Amsterdam, v. 98, n. 11, p. 3933-3960, 2009.
- [13] RIBEIRO, M. F. T. et al. Fluidized beds in flow analysis: use with ion-exchange separation for spectrophotometric determination of zinc in plant digests. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 384, n. 4, p. 1019-1024, 2006.
- [14] ROSENDE, M.; MIRO, M.; CERDÀ, V. Fluidized-bed column method for automatic dynamic extraction and determination of trace element bioaccessibility in highly heterogeneous solid wastes. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 658, n. 1, p. 41-48, 2010.

- [15] EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. 367 p.
- [16] GEE, G. W.; OR, D. Particle-size analysis. In: DANE, J. H.; TOOP, G. C. (Ed.). **Methods of soil analysis: physical methods**. Madison: SSSA, 2002. p. 255-293. (Book Series, 5).
- [17] VETTORI, L. **Métodos de análise do solo**. Rio de Janeiro: Divisão de Pedologia e Fertilidade do Solo, 1969. 24 p.
- [18] CAMARGO, O. A. et al. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas: IAC, 2009. 77 p.
- [19] WALKLEY, A.; BLACK, J. A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**, Baltimore, v. 37, n. 1, p. 29-38, 1934.
- [20] EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1997. 212 p.
- [21] KORNDÖRFER, G. H.; PEREIRA, H. S.; NOLLA, A. **Análise de silício: solo, planta e fertilizante**. 1 ed. Uberlândia: UFU, 2004. 34 p.
- [22] BRAGA, J. M.; DEFELIPO, B. V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 21, n. 113, p. 73-85, 1974.
- [23] KAMOGAWA, M. Y.; MIRANDA, J. C.; REIS, B. F. Development of a portable setup and a multicommutated flow analysis procedure for the photometric determination of Fe(III) and Fe(II) in fresh water. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Lausanne, v. 207, p. 811-818, 2015.
- [24] THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report). **Pure Appl. Chem.**, Oxford, v. 74, n. 5, p. 835-855, 2002.
- [25] McDOWELL, R.; CONDRON, L. Influence of soil constituents on soil phosphorus sorption and desorption. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 32, p. 2531-2547, 2001.
- [26] ROCHA, F. R. P.; NÓBREGA, J. A. Efeito Schlieren em sistemas de análise por injeção em fluxo. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 6, p. 636-640, 1996.
- [27] REIS, B. F. et al. Multicommutation in flow analysis. Part 1. Binary sampling: concepts, instrumentation and spectrophotometric determination of iron in plant digests. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 293, p. 129-138, 1994.
- [28] ROCHA, D. L.; ROCHA, F. R. P. A multi-pumping flow system with on-line photochemical conversion and improved sensitivity for phosphorus fractionation in freshwaters. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, New York, v. 93, p. 1389-1401, 2013.

[29] ROCHA, D. L. **Desenvolvimento de procedimentos analíticos em fluxo com multicomutação e foto-oxidação em linha para a determinação espectrofotométrica de espécies de interesse ambiental, alimentício e clínico**. 2013. 167 p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

[30] KOSHIISHI, I.; IMANARI, T. Study of the coloured substances in molybdenum blue using high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, v. 358, p. 195-200, 1986.

[31] WORSFOLD, P. J. et al. Sampling, sample treatment and quality assurance issues for the determination of phosphorus species in natural waters and soils. **Talanta**, Amsterdam, v. 66, p. 273-293, 2005.

[32] CROUCH, S. R.; MALMSTADT, H. V. A mechanistic investigation of molybdenum blue method for determination of phosphate. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 39, p. 1084-1089, 1967.

[33] GROUDPAN, K. et al. Stopped-flow injection simultaneous determination of phosphate and silicate using molybdenum blue. **Talanta**, Amsterdam, v. 58, p. 1319-1326, 2002.

[34] McDOWELL, R. W.; SHARPLEY, A. N. Soil phosphorus fractions in solution: influence of fertilizer and manure, filtration and method of determination. **Chemosphere**, Oxford, v. 45, p. 737-748, 2001.

[35] NEVES, M. S. A. C. et al. Spectrophotometric flow system using vanadomolybdophosphate detection chemistry and a liquid waveguide capillary cell for the determination of phosphate with improved sensitivity in surface and ground water samples. **Talanta**, Amsterdam, v. 77, p. 527-532, 2008.

[36] VALLADARES, G. S.; PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. H. C. Adsorção de fósforo em solos de argila de atividade baixa. **Bragantia**, Campinas, v. 62, p. 111-118, 2003.

[37] FONTES, M. P. F.; WEED, S. B. Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: relationship with specific surface area and mineralogy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 72, p. 37-51, 1996.

### 3. SISTEMA EM FLUXO COM MULTI-IMPULSÃO EMPREGANDO COLUNA DE LEITO FLUIDIZADO PARA DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA (CTC) EM SOLOS

#### Resumo

O procedimento analítico empregado foi dividido em duas etapas: descrição do sistema de análises em fluxo para determinação espectrofotométrica de Ca; e sistema em fluxo com multi-impulsão para determinação da CTC de solos. Inicialmente, um estudo para a determinação espectrofotométrica de cálcio (575 nm) foi desenvolvido para posterior acoplamento ao módulo de adsorção/dessorção de Ca em solos e determinação da CTC. Maior sensibilidade foi adquirida com 5 pulsos da solução de Ca em solução de HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Mehlich 1), 1 pulso de CPC 0,02 % (m/v) e 1 pulso de solução tampão amônio/amônia 1,5 mol L<sup>-1</sup>, com 5 ciclos de amostragem e 150 cm de reator. As microbombas solenoide foram operadas a 2,5 Hz e acionadas por interface de potência gerenciada por um microcontrolador Arduino. Na etapa de adsorção/dessorção de Ca foram otimizados parâmetros como lavagem do solo (250 pulsos de Mehlich 1), adsorção de Ca (5 pulsos de CaCl<sub>2</sub>), limpeza da coluna (500 pulsos de água) e dessorção de Ca (300 pulsos de Mehlich 1) empregados numa razão de 5:1:1 pulsos para Mehlich 1 (extrato), CPC e tampão por 60 vezes. Para a determinação da CTC, foi realizada a comparação da área dos picos obtidos na dessorção de Ca com os valores de CTC do procedimento convencional e o modelo de regressão linear,  $CTC = 14,15 + 1,90 \times \text{Área}$  ( $r = 0,980$ ) foi gerado. Foram estimados 3,47 % de CV, LD de 0,082 mg L<sup>-1</sup> e LQ de 0,270 mg L<sup>-1</sup>. O tempo de determinação, que compreende as etapas de lavagem do solo, adsorção de Ca, limpeza da coluna e dessorção de Ca, foi estimado em 7,8 minutos por amostra. Por determinação, 0,276 mg de CPC, 2,76 mg de 8-hidroxiquinolina, 20,70 µL de trietanolamina e 110,5 mg de NH<sub>4</sub>Cl foram consumidos, gerando 27 mL de resíduos.

**Palavras-chave:** microbombas solenoide; adsorção; dessorção; interação sólido-líquido

## Abstract

The analytical procedure employed was divided into two steps: description of the flow system for calcium spectrophotometric determination and multi-pumping flow system for CEC determination of soils. Initially, a study for the spectrophotometric determination of Ca (575 nm) was developed for subsequent coupling to the Ca adsorption/desorption module in soils and CEC determination. Higher sensitivity was obtained with 5 pulses of Ca solution in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Mehlich 1), 1 pulse of CPC 0,02 % (m/v) and 1 pulse of ammonium/ammonia solution 1,5 mol L<sup>-1</sup>, with 5 sampling cycles and 150 cm of reactor. The solenoid micro-pumps were operated at 2.5 Hz and powered by a power interface managed by an Arduino microcontroller. In the adsorption / desorption step of Ca, parameters such as soil washing (250 pulses of Mehlich 1), adsorption of Ca (5 pulses of CaCl<sub>2</sub>), cleaning of the column (500 pulses of water) and desorption of Ca (300 pulses of Mehlich 1) employed in a ratio of 5:1:1 pulses to Mehlich 1 (extract), CPC and buffer for 60-fold. For the CEC determination, the area of the peaks obtained in the desorption of Ca with the CEC values of the conventional procedure was compared and the linear regression model,  $CEC = 14.15 + 1.90 \times \text{Area}$  ( $r = 0.980$ ) was generated. Coefficients of variation, the detection and quantification limits were estimated as 3.47% ( $n = 20$ ), 0.082 mg L<sup>-1</sup> and 0.270 mg L<sup>-1</sup>, respectively. The determination time, which includes the steps of soil washing, Ca adsorption, column cleaning and Ca desorption, was estimated at 7.8 minutes per sample. Per determination, 0.276 mg of CPC, 2.76 mg of 8-hydroxyquinoline, 20.70 μL of triethanolamine and 110.5 mg of NH<sub>4</sub>Cl were consumed, generating 27 mL of waste.

**Keywords:** solenoid micro-pumps; adsorption; desorption; solid-liquid interaction

### 3.1 Introdução

A capacidade do solo em reter cátions é fundamental para o bom desenvolvimento das plantas, sendo possível determinar seu reservatório de nutrientes e indicar a capacidade em regular a retenção e a liberação destes, implicando diretamente na qualidade e produtividade agrícola. Esta propriedade pode ser determinada pela capacidade de troca catiônica (CTC), utilizada tanto para fins de caracterização pedológica quanto para avaliação da fertilidade do solo [1]. Na avaliação da fertilidade do solo, a CTC é determinada indiretamente por meio de atributos calculados, realizando a soma de bases trocáveis extraídas por resina trocadora de íons e acidez potencial extraída e estimada por um modelo exponencial a partir de determinações de pH em meio a solução tamponada SMP (sigla das iniciais dos autores) [1,2], obtendo-se as concentrações dos principais cátions disponíveis [3].

A CTC também pode ser determinada diretamente por saturação dos sítios com cátions (*e.g.*  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ), que posteriormente são deslocados por troca iônica e quantificados [1], sendo dependente de propriedades físico-química dos solos e de condições experimentais na extração (pH, quantidade e tempo das etapas de extração) [4]. A literatura cita o uso de diferentes soluções extratoras na determinação da CTC, como acetato de amônio [5], cloreto de bário [6], cloreto de amônio [7] na presença ou ausência de solução tamponada. A grande variedade de métodos leva a resultados nem sempre confiáveis e comparáveis, além disso, são procedimentos laboriosos, demorados e totalmente manuais.

A automação de procedimentos com o objetivo de simplificar a análise e as operações prévias é de interesse na análise química de amostras de solo, principalmente àquelas que possuem matrizes complexas. Neste sentido, a determinação direta da CTC já foi demonstrada [8] utilizando um sistema em fluxo contínuo acoplado a uma câmara que continha a amostra. Os autores utilizaram soluções de  $\text{Ba}^{2+}$  (para deslocar todos os cátions do solo em forma de coloides, sendo retirados por filtração) e  $\text{Mg}^{2+}$ , adicionado como sulfato de magnésio, para trocar o bário retido no solo, precipitando-o como sulfato de bário. A determinação da CTC foi dada pela concentração residual de  $\text{Mg}^{2+}$  detectada por espectrofotometria de absorção molecular em 525 nm, após reação com negro de eriocromo T. Este sistema apresenta como grande limitação a geração de efluentes, na ordem de 500 mL por hora e a dedicação do analista na sua execução.

Sistemas em fluxo com multicomutação ou multi-impulsão reduzem significativamente a geração de efluentes assim como o consumo de reagentes [9] e, além disso, os procedimentos são de simples operação, autônomos, robustos, com frequência

analítica elevada e ambientalmente adequados para implementação nas análises de rotina em laboratórios.

A extração em fase sólida vem sendo explorada nestes sistemas, com destaque para o uso de amostras concentradas e a facilidade de troca do meio [10]. Utilizando a estratégia de busca na base de dados “*Web of Science*” (06/02/2017) “*Multi-pumping + flow + system*” and “*solid + phase + extraction*” são obtidas 6 publicações a partir de 2005. Estes sistemas vêm utilizando materiais sólidos (resinas, sais pouco solúveis, fibras, entre outros) imobilizados e contidos em colunas, apresentando vantagens como menor dispersão da amostra e reações desenvolvidas diretamente na interface sólido-líquido, melhorando a sensibilidade. O fluxo pulsado desempenhado por estes sistemas, em conjunto com o conceito de leito fluidizado, no qual as partículas sólidas estão em constante fluidização, contornam os inconvenientes atribuídos às colunas empacotadas [11].

Dado o exposto nesta seção, e utilizando as premissas do parágrafo anterior, foi desenvolvido um procedimento analítico empregando sistemas em fluxo com multi-impulsão. Este sistema contempla as etapas de adsorção e posterior dessorção de íons  $\text{Ca}^{2+}$  no complexo de troca de amostras de solo, explorando colunas de leito fluidizado e a determinação espectrofotométrica de cálcio para determinação da CTC nestas amostras.

## 3.2 Material e Métodos

### 3.2.1 Reagentes e soluções

Para a determinação espectrofotométrica de cálcio (Ca), o procedimento em fluxo utilizou o branco analítico e soluções padrão de Ca 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0  $\text{mg L}^{-1}$  preparadas a partir de solução estoque de Ca 1000  $\text{mg L}^{-1}$  (SpecSol, Brasil), solução de o-cresolftaleína complexona (CPC) (Sigma-Aldrich, EUA) 0,01; 0,015 e 0,02 % (m/v) como reagente cromogênico contendo 8-hidroxiquinolina 0,2 % (m/v) (Sigma-Aldrich, EUA) e solução tampão amônio/amônia 0,5; 1,0 e 1,5  $\text{mol L}^{-1}$  pH 10,5, preparado a partir do cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) (Química Moderna, Brasil), contendo trietanolamina 1,5 % (v/v) (Sigma-Aldrich, EUA).

Para a adsorção de Ca no solo, foi utilizado solução de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) 0,01  $\text{mol L}^{-1}$ , e para dessorção, Mehlich 1 (solução duplo-ácida  $\text{HCl}$  0,05  $\text{mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,0125  $\text{mol L}^{-1}$ ).

### 3.2.2 Amostras de solo

Para otimização do sistema em fluxo, amostras de solo foram coletadas da camada superficial (0 a 20 cm) e classificadas como: Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Gleissolo Háplico (GX) e Latossolo Vermelho eutroférico (LVef) [12]. Areia foi empregada como referência no procedimento pelo fato de não apresentar adsorção significativa de Ca. Para validar o procedimento proposto, outras 20 amostras de solo com atributos físico-químicos diversos foram analisadas pelo procedimento convencional e proposto para determinação da CTC.

### 3.2.3 Procedimento convencional – CTC

O procedimento utilizado para determinação da CTC levou em consideração a avaliação da fertilidade do solo. A CTC é calculada pela soma de bases trocáveis ( $SB = K^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+}$ ) e acidez potencial ( $H + Al$ ), sendo  $CTC = SB + (H+Al)$ . Potássio (K) foi determinado em espectrofotômetro de emissão atômica; cálcio (Ca) e magnésio (Mg), em espectrofotômetro de absorção atômica, todos extraídos com resina trocadora de íons e, acidez potencial, extraída com tampão SMP [1,2].

### 3.2.4 Otimização do módulo de determinação espectrofotométrica de Ca

O método previamente selecionado para a determinação da CTC em fluxo baseia-se na saturação do solo com solução de acetato de cálcio e, em seguida, solução de acetato de amônio é permeada para o deslocamento do cálcio (Ca), que é determinado por espectrofotometria de absorção atômica com atomização em chama (FAAS) originalmente [5] e por detecção espectrofotométrica na metodologia proposta neste trabalho.

O sistema em fluxo com multi-impulsão proposto para determinação de Ca (Figura 1) usou tubos de polietileno (PTFE) de 0,8 mm d.i., quatro microbombas solenoide modelo 120SP1220-5TV (Bio-Chem) que dispensam volumes de  $(22,84 \pm 0,02)$ ,  $(22,98 \pm 0,05)$ ,  $(23,20 \pm 0,02)$  e  $(23,32 \pm 0,11)$   $\mu\text{L}$ , respectivamente para  $P_1 - P_4$ , uma válvula solenoide de três vias modelo 161T03 (NRResearch) e cela de fluxo de quartzo com 1,0 cm de caminho óptico acoplada ao espectrofotômetro de absorção molecular modelo 600 Plus (FEMTO).

Para controle das microbombas e válvula solenoide foi utilizada uma interface de potência controlada por microcontrolador comercial Arduino que usou circuito integrado ULN2803, fonte de alimentação de corrente contínua de 12 V e botões de acionamento do

tipo *Push* [13]. O programa para acionamento dos dispositivos foi elaborado com o software livre Arduino 1.5.5, gravado no microcontrolador (Apêndice B).

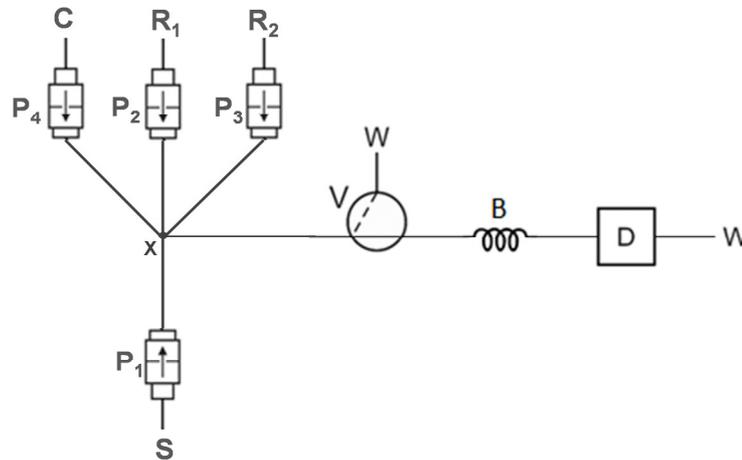
A otimização dos parâmetros de reação (concentrações dos reagentes, quantidade de pulsos e números de ciclos de amostragem) foram realizados em dois momentos utilizando planejamentos fatoriais do tipo  $3^n$  ( $n$  = número de fatores utilizados no planejamento experimental) seguido de verificação da significância estatística utilizando análise de variância (ANOVA baseada em testes de hipóteses e teste F utilizando um  $\alpha = 0,05$ , para verificar os efeitos principais e suas interações e assim determinar se há relações lineares ou de ordem superior entre as variáveis dependentes/resultados obtidos e as variáveis regressoras) e análise gráfica (gráficos de Pareto e superfícies de resposta).

Inicialmente, foi realizado um estudo de proporções entre volume de amostra (branco analítico e solução padrão  $4,0 \text{ mg L}^{-1}$  de Ca) ( $P_1$ ), CPC  $0,01 \%$  (m/v) ( $P_2$ ) e solução tampão  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  pH 10,5 ( $P_3$ ) [14] em solução aquosa. Para tanto, utilizou-se um planejamento fatorial  $3^3$  contemplando as soluções acima descritas, variando a quantidade de pulsos das microbombas solenoide em 1, 3 e 5, totalizando 27 tratamentos distintos executados em quadruplicatas. Nesta etapa também foi avaliado o tempo de parada de fluxo (0, 15, 30, 45 e 60 s).

Após a análise dos resultados, outro planejamento experimental, em meio a Mehlich 1, foi estruturado e os tratamentos decorrentes analisados no sistema proposto. Para tal, variou-se as concentrações de CPC (0,01; 0,015 e 0,02 % m/v) e capacidade tamponante (0,5; 1,0 e  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) em um planejamento  $3^2$ , totalizando 9 tratamentos distintos executados em quadruplicatas. Os sinais analíticos para os tratamentos foram obtidos utilizando solução padrão de Ca  $0,0$  e  $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ .

Os valores selecionados levaram em consideração a diferença entre os sinais referente à solução de  $4,0 \text{ mg L}^{-1}$  de Ca e à solução do branco analítico. Água foi utilizada como carregador ( $P_4$ ) para transporte da zona de amostra através de reator de 150 cm até a detecção espectrofotométrica do complexo de Ca com comprimento de onda em 575 nm. As medidas foram realizadas em quadruplicata.

**Figura 1** - Diagrama do módulo de determinação de Ca. S: solução padrão de Ca; R<sub>1</sub>: CPC; R<sub>2</sub>: solução tampão amônio/amônia; C: H<sub>2</sub>O; P<sub>1</sub> – P<sub>4</sub>: microbombas solenoide operadas a 2,5 Hz; V: válvula solenoide 3-vias; x: ponto de confluência; B: reator de 150 cm; D: cela de fluxo acoplada ao espectrofotômetro; W: descarte



### 3.2.5 Sistema em fluxo com multi-impulsão para determinação da CTC de solos

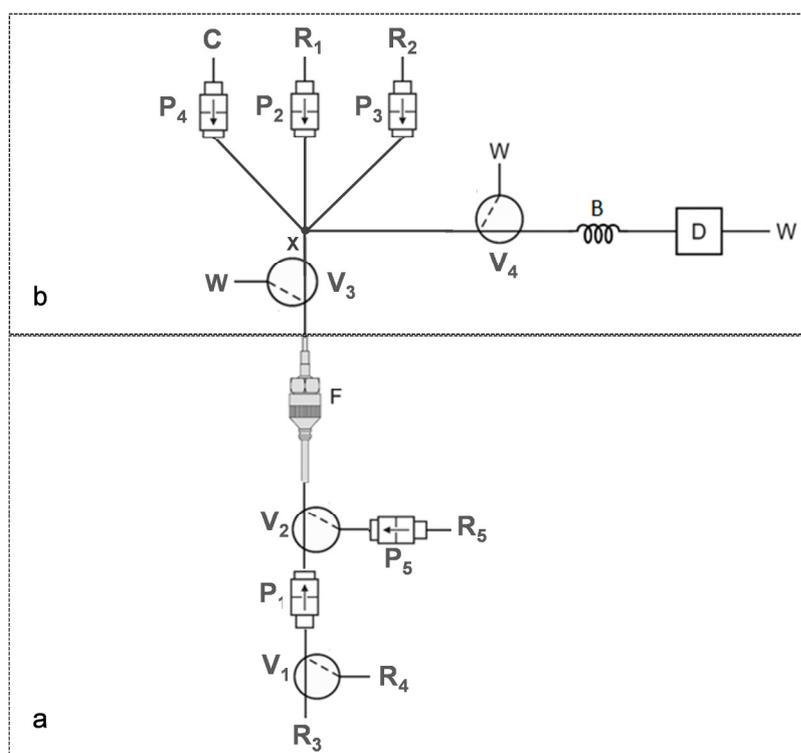
A otimização da etapa de adsorção e dessorção de Ca (Figura 2) contemplou colunas com 30 mm de comprimento e 3 mm de diâmetro interno, contendo 50 mg de solo com partículas inferiores a 0,149 mm, parâmetros estes definidos em estudo anteriores. Na parte inferior da coluna foi acrescentado algodão para reter o solo e na parte superior, suporte de filtro (Millipore Swinnex) contendo membrana de 0,45  $\mu$ m de acetato de celulose para retenção do material particulado.

Cinco microbombas solenoide modelo 120SP1220-5TV (Bio-Chem) que dispensam volumes de 20  $\mu$ L (P<sub>1</sub> – P<sub>5</sub>) e quatro válvulas solenoide de três vias (V<sub>1</sub> – V<sub>4</sub>) modelo 161T03 (NResearch) foram utilizadas.

Os parâmetros investigados na etapa de adsorção/dessorção de Ca foram: lavagem do solo (volume da solução de Mehlich 1), adsorção de Ca no solo (volume da solução de Ca), limpeza de Ca na coluna (volume de água) e dessorção de Ca no solo (volume de Mehlich 1).

Sendo assim, o sistema em fluxo representado pela Figura 2 considerou os parâmetros otimizados no módulo de determinação de Ca (Figura 1 e 2b) e nas etapas de adsorção/dessorção de Ca: 250 pulsos de Mehlich 1 (lavagem do solo), 5 pulsos de CaCl<sub>2</sub> (adsorção), 500 pulsos de água (limpeza da coluna), 300 pulsos de Mehlich 1 (dessorção) empregados numa razão de 5:1:1 pulsos para Mehlich 1, CPC e tampão por 60 vezes e 150 cm de reator (Figura 2a). A rotina de acionamento das microbombas solenoide é apresentada na Tabela 1.

**Figura 2** - Diagrama do sistema em fluxo com multi-impulsão empregando coluna de leito fluidizado para determinação da CTC de solos. a) Módulo de adsorção/dessorção de Ca. b) Módulo de determinação espectrofotométrica de Ca. R<sub>1</sub>: CPC; R<sub>2</sub>: solução tampão amônio/amônia; R<sub>3</sub>: Mehlich 1; R<sub>4</sub>: H<sub>2</sub>O; R<sub>5</sub>: CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>; C: H<sub>2</sub>O; P<sub>1</sub> – P<sub>5</sub>: microbombas solenoide operadas a 2,5 Hz; V<sub>1</sub> – V<sub>4</sub>: válvulas solenoide 3-vias; F: Coluna de leito fluidizado contendo amostra de solo; x: ponto de confluência; B: reator de 150 cm; D: cela de fluxo acoplada ao espectrofotômetro; W: descarte



**Tabela 1** - Rotina de acionamento das microbombas solenoide (2,5 Hz) para determinação da CTC de solos

Etapa	Descrição	Propulsão	Volume por pulso (µL)	Nº de pulsos
1	Inserção de Mehlich 1	P <sub>1</sub>	22,84	250
2	Inserção de Ca	P <sub>5</sub>	22,81	5
3	Inserção de água	P <sub>1</sub>	22,84	500
4*	Inserção de Mehlich 1	P <sub>1</sub>	22,84	5
5*	Inserção de CPC	P <sub>2</sub>	22,98	1
6*	Inserção de tampão	P <sub>3</sub>	23,20	1

\* Repetido por 60 vezes

Os reagentes ( $R_1 - R_5$ ) e carregador (C) foram introduzidos no percurso analítico pelas microbombas solenoide ( $P_1 - P_5$ ) com volumes nominais de 20  $\mu\text{L}$ . A coluna contendo solo foi preenchida com Mehlich 1 ( $R_3$ ) até a válvula solenoide  $V_3$ , que foi acionada e, em seguida, 250 pulsos do mesmo foram utilizados para a realização da lavagem do solo (etapa 1). Para a adsorção na coluna de leito fluidizado, a válvula  $V_2$  foi acionada e 5 pulsos de Ca ( $R_5$ ) foram inseridos (etapa 2). Em seguida, a válvula  $V_1$  foi acionada e 500 pulsos de água ( $R_4$ ) foram inseridos para a limpeza da coluna (etapa 3). Para a dessorção de Ca no solo, 5 pulsos de Mehlich 1 ( $R_3$ ), 1 pulso de CPC ( $R_1$ ) e 1 pulso de tampão ( $R_2$ ) foram inseridos por 60 vezes, resultando em quantificações contínuas do Ca dessorvido. A zona de amostra foi encaminhada continuamente através de reator B até a detecção espectrofotométrica em 575 nm (etapas 4, 5 e 6). Para cada solo, as medidas foram realizadas em triplicata.

Os valores da CTC de cada solo foram calculados em função da área do pico (utilizando o software Microcal Origin 6,0) caracterizado pela dessorção de Ca e foram correlacionados com os valores da CTC pelo procedimento convencional, utilizando um modelo de regressão, sendo os resultados submetidos a um processo de validação cruzada para obtenção da equação linear.

### 3.3 Resultados e Discussão

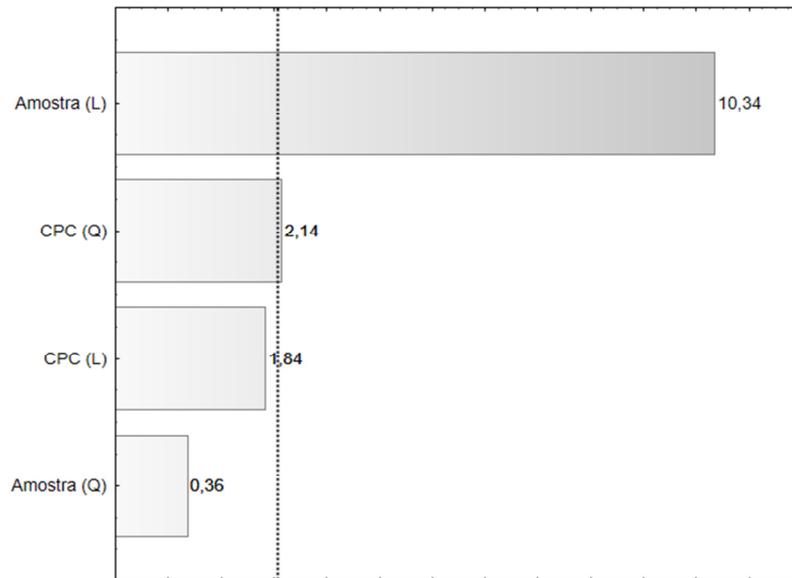
#### 3.3.1 Módulo de determinação espectrofotométrica de Ca

Para a determinação espectrofotométrica de Ca (Figura 1), foi realizado um estudo de proporções entre amostra (solução padrão de Ca 0,0 e 4,0  $\text{mg L}^{-1}$ ) ( $P_1$ ), CPC 0,01 % (m/v) ( $P_2$ ) e solução tampão 0,5  $\text{mol L}^{-1}$  pH 10,5 ( $P_3$ ) [14]. Para tanto, utilizou-se um planejamento fatorial  $3^3$  contemplando as soluções acima descritas, variando a quantidade de pulsos das microbombas solenoide em 1, 3 e 5 (totalizando 27 condições experimentais, realizadas em quadruplicata). O modelo estatístico ( $r = 0,984$ ) via ANOVA indicou como significativos ( $p < 0,05$ ) a quantidade de amostra e CPC (Figuras 3 e 4), sendo predita a proporção de 20:4:4 para amostra, CPC e tampão, respectivamente, para obtenção de maior sinal analítico, utilizando um modelo de regressão empírico<sup>ii</sup> gerado através dos dados obtidos.

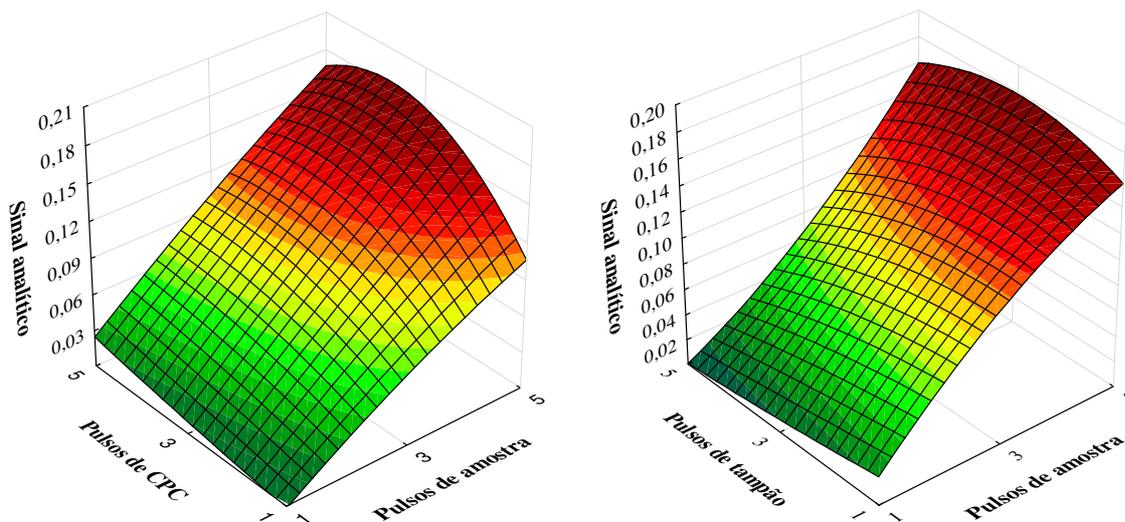
---

<sup>ii</sup> Modelo de regressão gerado através da análise do planejamento fatorial, utilizando ANOVA: Sinal analítico =  $-0,097 + 0,037x + 0,039y - 0,006y^2$ ; sendo  $x$  = pulsos de amostra e  $y$  = pulsos de CPC

**Figura 3** - Gráfico de Pareto, demonstrando a significância dos fatores utilizados no planejamento fatorial  $3^3$ , variando a quantidade de pulsos das soluções de Ca, CPC e tampão



**Figura 4** - Superfícies de resposta obtidas com o planejamento fatorial  $3^3$ , variando a quantidade de pulsos das soluções de Ca, CPC e tampão



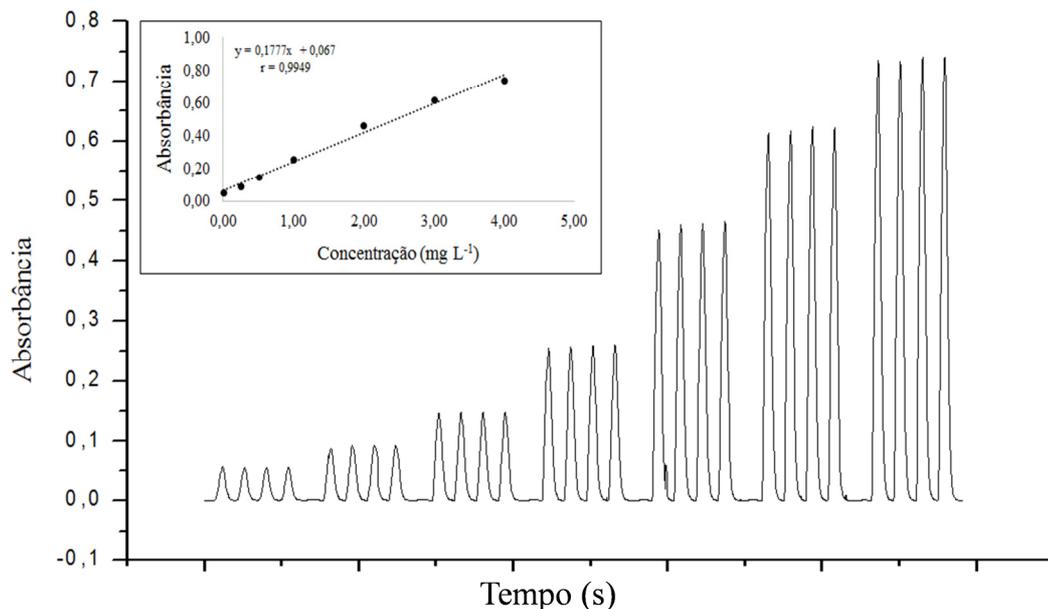
Para avaliar a proporção predita, variou-se o número de ciclos de amostragem em 3, 4 e 5 ciclos, utilizando-se a razão 5:1:1 para as soluções (concentração da amostra em 0, 0,25 e 4 mg L<sup>-1</sup>; CPC e solução tampão pH 10,5), obtendo-se melhores resultados com 5 ciclos (Tabela 2), condição bastante próxima a proporção predita (20:4:4) para maior sensibilidade. O efeito da parada de fluxo também foi avaliado com 0, 15, 30 e 45 s, porém os resultados não demonstraram diferença.

**Tabela 2** - Sinais analíticos e respectivos coeficientes de variação obtidos em 3, 4 e 5 ciclos de amostragem

Ca mg L <sup>-1</sup>	Ciclos de amostragem					
	3		4		5	
	Sinal	CV (%)	Sinal	CV (%)	Sinal	CV (%)
0,00	0,05	5,32	0,06	8,34	0,06	7,64
0,25	0,06	2,00	0,08	0,77	0,09	1,77
4,00	0,45	4,82	0,56	5,20	0,61	2,10

Uma curva analítica ( $y = 0,1777x + 0,067$ ;  $r = 0,9949$ ) foi obtida entre o branco analítico e 4,0 mg L<sup>-1</sup> de Ca, utilizando as condições otimizadas, conforme Figura 5.

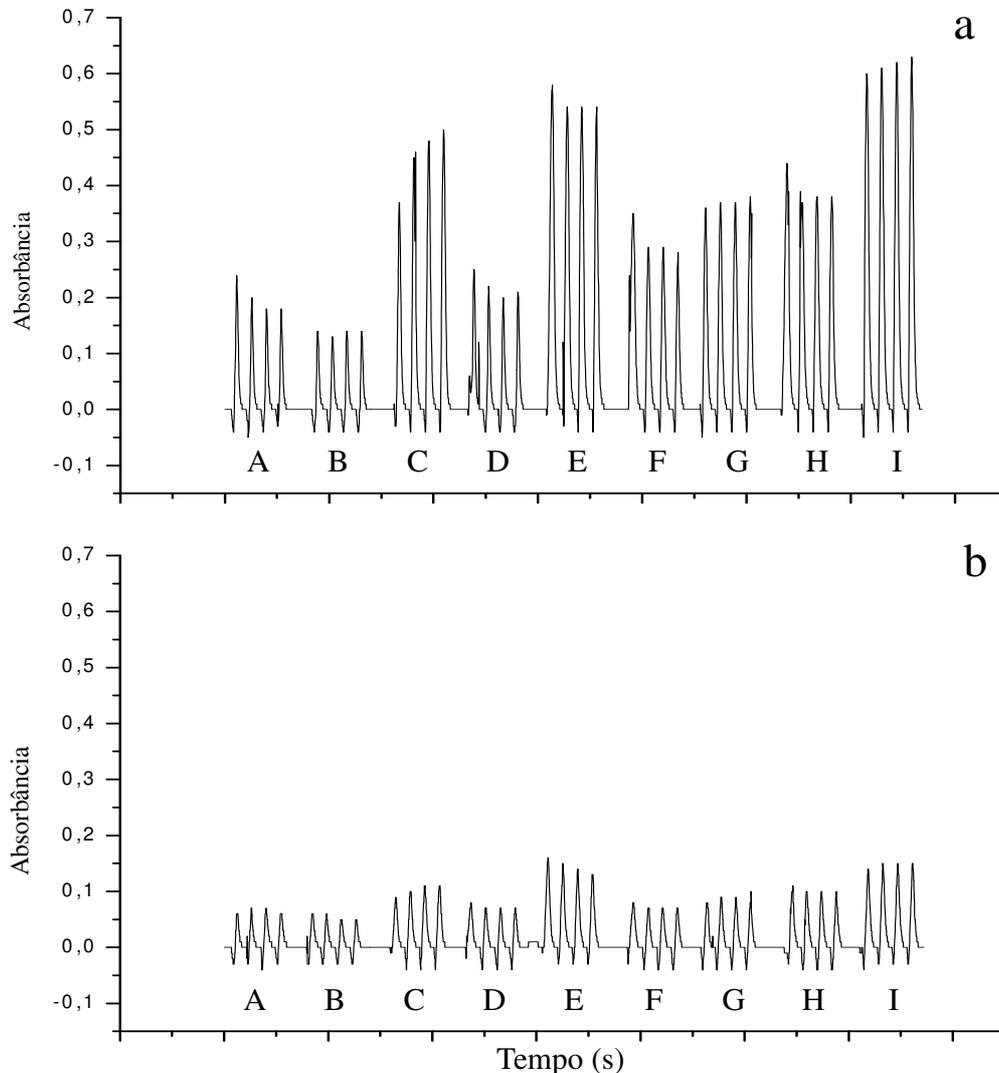
**Figura 5** - Curva analítica, em solução aquosa, obtida entre o branco analítico e 4,0 mg L<sup>-1</sup> de Ca



Após otimização em solução aquosa, foi necessário preparar os padrões de Ca em meio acetato de amônio pH 7,0, visto que esta é a solução extratora utilizada no procedimento convencional previamente selecionado. Entretanto, testes preliminares demonstraram baixa sensibilidade, não se diferenciando do branco analítico. Tal condição pode ser atribuída à formação do complexo acetato-Ca [15], competindo com o composto Ca-CPC. Alternativamente, optou-se por substituir o extrator acetato de amônio por Mehlich 1, uma solução diluída de ácidos forte, utilizada para extração dos metais dos sítios de troca, baseando-se na solubilização destes pelo efeito do pH entre 2 e 3 e na troca iônica com o íon  $H^+$ .

Para a eficiente formação do complexo Ca-CPC, o pH 10,5 deve ser mantido [16], entretanto, o uso de Mehlich 1 superou a capacidade tamponante da solução previamente utilizada (tampão amônia/amônio  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ), sendo necessário nova otimização multivariada variando-se a concentração de CPC (0,01; 0,015 e 0,02 % m/v) e concentração da solução tampão (0,5; 1,0 e  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) nas condições estabelecidas anteriormente (5:1:1, 5 ciclos de amostragem), utilizando o branco analítico e solução padrão  $4,0 \text{ mg L}^{-1}$  de Ca. No total foram analisados 9 tratamentos obtidos no planejamento fatorial, cujos sinais podem ser verificados nas Figura 6.

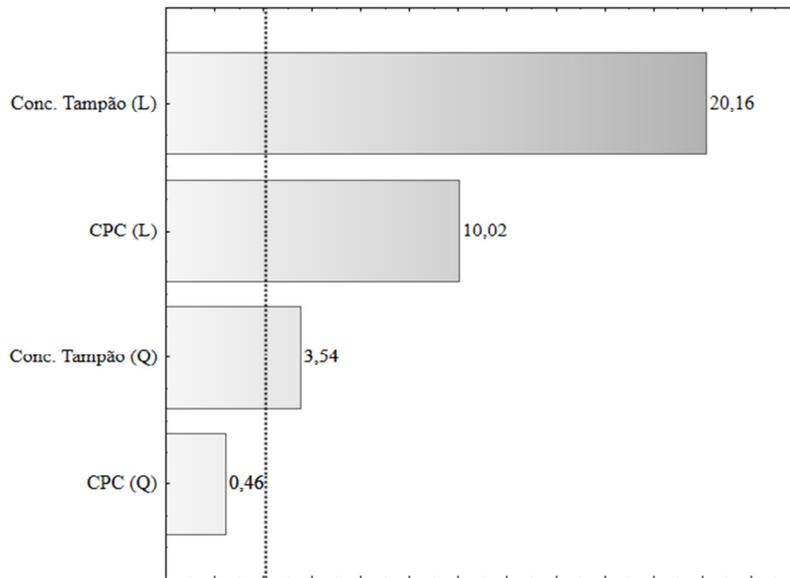
**Figura 6** - Sinais obtidos pela análise de soluções de (a)  $4,0 \text{ mg L}^{-1}$  e (b)  $0,0 \text{ mg L}^{-1}$  de Ca. Tratamentos: A: CPC 0,015 %, tampão  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ; B: CPC 0,010 %, tampão  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ; C: CPC 0,020 %, tampão  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ; D: CPC 0,020 %, tampão  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ; E: CPC 0,015 %, tampão  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ ; F: CPC 0,010 %, tampão  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ; G: CPC 0,015 %, tampão  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ; H: CPC 0,010 %, tampão  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ ; I: CPC 0,020 %, tampão  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$



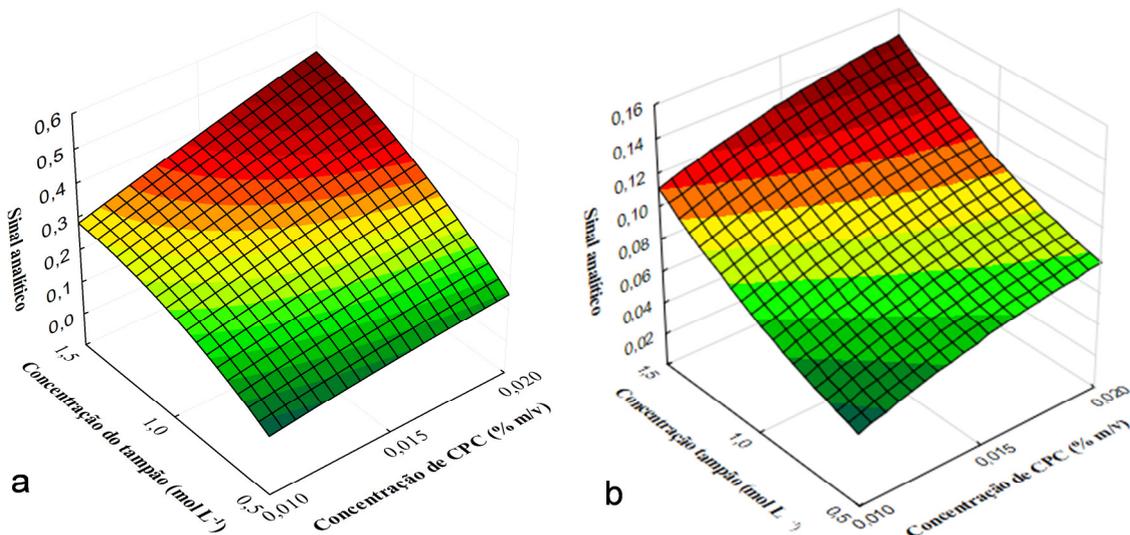
Através dos resultados também foi possível a elaboração do gráfico de Pareto, demonstrando a significância dos fatores (Figura 7), assim como a elaboração da superfície de resposta (Figura 8), indicando que o melhor resultado analítico foi obtido com CPC 0,02 % (m/v) e tampão  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ , condições empregadas para elaboração da curva analítica em Mehlich 1 ( $y = 0,1439x + 0,1493$ ;  $r = 0,9954$ ), equivalente ( $p > 0,05$ ) à obtida em solução aquosa ( $y = 0,1777x + 0,067$ ;  $r = 0,9949$ ), conforme Figura 9. Tal figura demonstra o efeito do pH sobre a reação e justifica a necessidade de elevar a concentração do tampão (capacidade tamponante) conforme significância determinada no planejamento fatorial, assim

como demonstra a perda de sensibilidade através de curvas analíticas obtidas em solução aquosa com pH 11,5 e quando utilizada solução Mehlich 1 e tampão 0,5 mol L<sup>-1</sup>, ressaltando a importância da manutenção do pH em 10,5 para a formação do complexo Ca-CPC. Os efeitos das interações não foram significativos, não sendo apresentados nas Figuras.

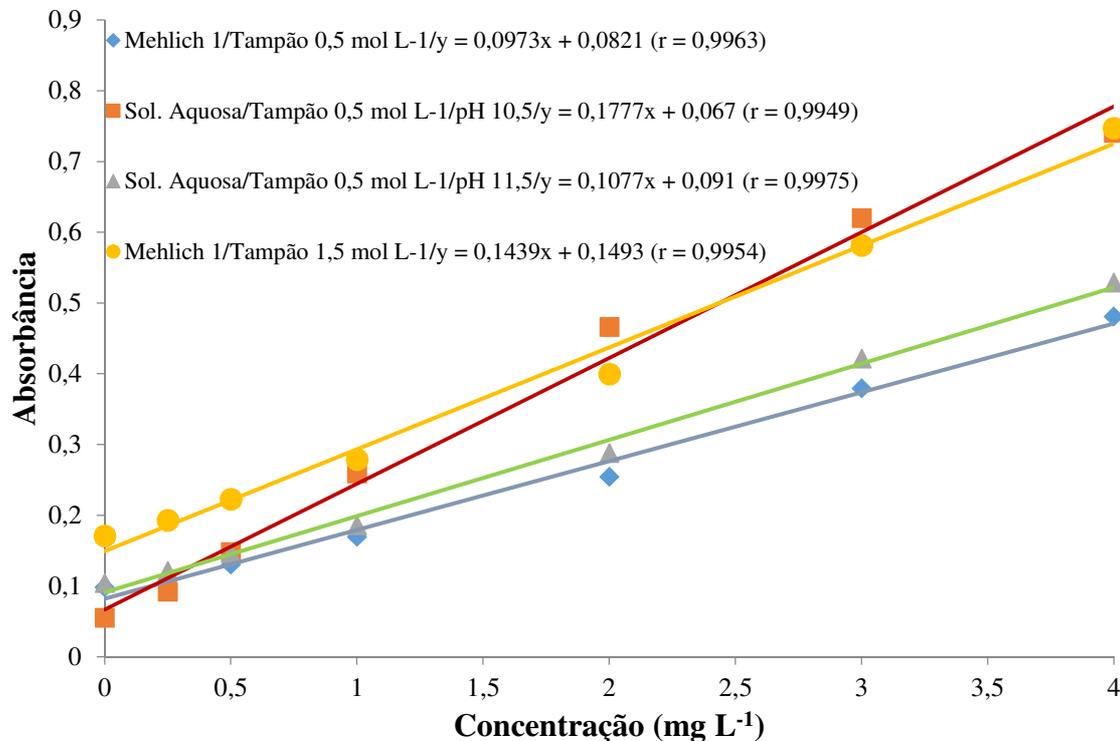
**Figura 7** - Gráfico de Pareto, demonstrando a significância dos fatores utilizados no planejamento fatorial 3<sup>2</sup>, variando as concentrações de CPC e tampão



**Figura 8** - Superfície de resposta obtida com o planejamento fatorial 3<sup>2</sup>, variando as concentrações de CPC e tampão. a) Sinal obtido com solução 4,0 mg L<sup>-1</sup> Ca. b) Sinal obtido com o branco analítico



**Figura 9** - Comparação entre as curvas analíticas (branco analítico a  $4,0 \text{ mg L}^{-1}$  de Ca) obtidas em solução aquosa e Mehlich 1 em diferentes condições de pH e concentração do tampão.

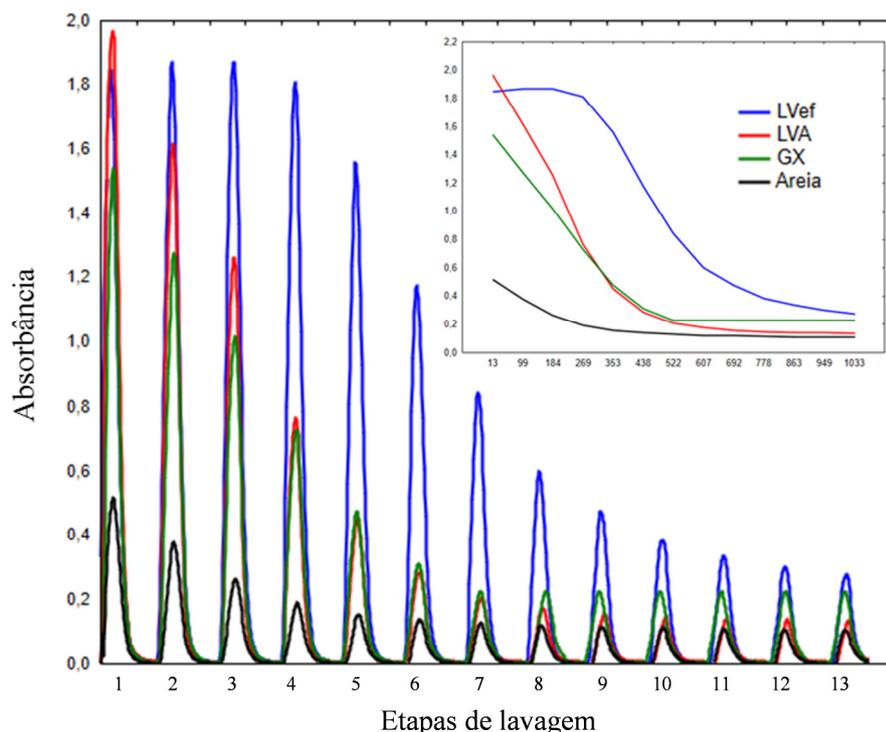


### 3.3.2 Sistema em fluxo com multi-impulsão para determinação da CTC de solos

Para a determinação da CTC no sistema em fluxo foram necessárias etapas de lavagem do solo, adsorção de Ca, limpeza e dessorção de Ca, sequencialmente realizadas nas amostras contidas na coluna de leito fluidizado, cujos procedimentos adotados, bem como as soluções empregadas são apresentados a seguir.

A etapa de lavagem do solo foi necessária para a retirada do Ca presente, possibilitando a determinação somente do Ca posteriormente às etapas de adsorção e dessorção. Para isso, o volume do extrator Mehlich 1 foi avaliado até que todo o Ca inicialmente presente no solo fosse dessorvido, seguindo as condições estabelecidas em 5:1:1 (Mehlich 1, CPC e tampão) em 5 ciclos de amostragem. Esta condição foi testada nas 3 diferentes amostras de solo (LVef, LVA e GX) e também areia. De acordo com a Figura 10, foram necessários 250 pulsos (equivalente a 10 picos) de Mehlich 1 (5,71 mL) até alcançar um patamar constante de absorbância para a amostra de LVef, originalmente a amostra com maior CTC.

**Figura 10** - Sinais obtidos na etapa de lavagem do solo seguindo as condições estabelecidas em 5:1:1 (Mehlich 1, CPC e tampão) em 5 ciclos de amostragem



Na etapa de adsorção de Ca utilizou-se 114,05  $\mu\text{L}$  (5 pulsos) de solução de  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol  $\text{L}^{-1}$ . Concentrações maiores foram investigadas (até 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ ), entretanto, além de ocorrer a saturação do sinal analítico, estas concentrações impossibilitaram a execução da próxima etapa (limpeza de Ca na coluna). Tempo de parada de fluxo em até 10 minutos também foi avaliado, porém não contribuiu para maior adsorção de Ca no solo.

Na etapa de limpeza, o volume de água foi avaliado para a retirada do Ca livre na coluna de leito fluidizado, restando somente o Ca adsorvido no solo. As condições estabelecidas anteriormente (5:1:1, 5 ciclos) foram seguidas, da mesma forma como realizado na etapa de lavagem do solo. Para isso, foram necessários 500 pulsos (11,42 mL) de água. Solução alcóolica e solução de KCl também foram testadas para a limpeza da coluna, porém perturbações dos sinais analíticos foram observadas quando utilizada solução alcóolica, causando efeito Schlieren [17], e a solução de KCl extraiu o Ca adsorvido no solo, impossibilitando sua quantificação.

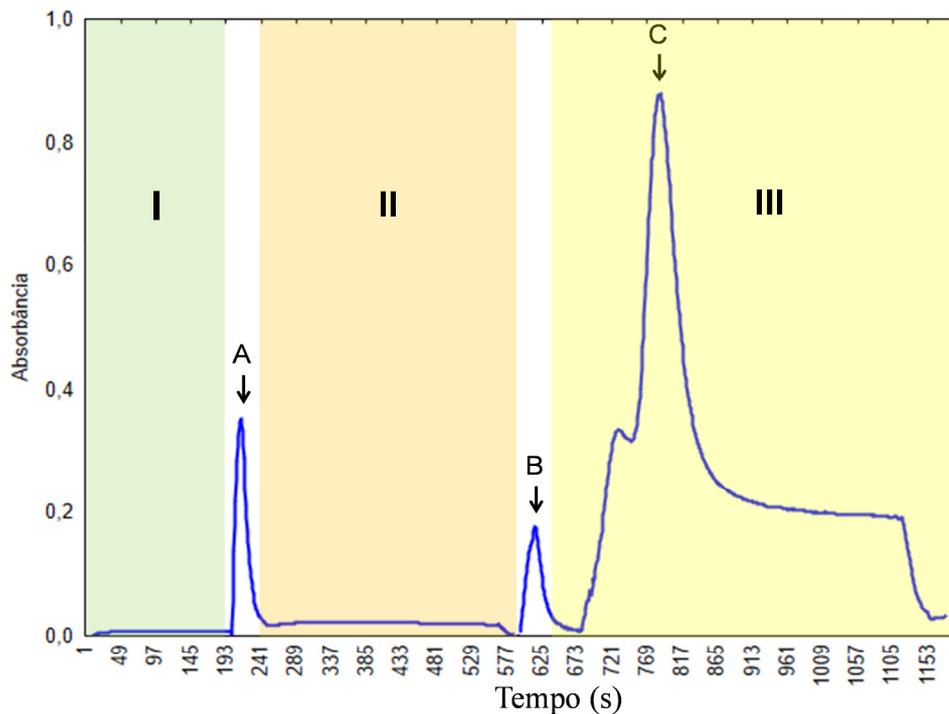
Na etapa de dessorção e posterior determinação de Ca para calcular a CTC do solo, a razão de 5:1:1 (Mehlich 1, CPC e tampão, otimizada no item 3.3.1) foi estabelecida e o sinal, monitorado continuamente até que todo o Ca fosse dessorvido do solo, indicando o emprego

de 60 vezes a razão 5:1:1, para obtenção do perfil de dessorção de Ca no solo (condição determinada com a amostra de maior CTC).

Na Figura 11, é apresentado o perfil dos sinais sequencialmente obtidos nas etapas efetuadas para uma amostra de solo (LVef). As etapas de lavagem do solo e as etapas de adsorção de Ca/limpeza da coluna estão separadas por dois picos (A e B). Esses picos foram inseridos para verificar a eficiência da lavagem do solo e a limpeza da coluna (após o Ca ter sido adsorvido). Os valores máximos dos picos A e B devem ser equivalentes ao valor do branco analítico (para solução de Mehlich 1 e água, respectivamente).

O último pico (C) é caracterizado pela dessorção/extração de Ca no solo. À medida que a solução de Mehlich 1 passa pela coluna e extrai o Ca, o sinal analítico atinge seu máximo e decresce até um patamar com intensidade similar ao sinal do branco analítico. Neste momento, a dessorção de Ca no solo foi finalizada e a CTC pode ser determinada.

**Figura 11** - Sinais obtidos sequencialmente nas etapas de lavagem (I), adsorção e limpeza (II) e dessorção de Ca (III). Picos de verificação de lavagem do solo (A) e limpeza da coluna (B); Pico de dessorção de Ca no solo (C)



Para a determinação da CTC, inicialmente testou-se a comparação da área dos picos obtidos na dessorção de Ca com as áreas obtidas com soluções padrão, em um procedimento análogo à quantificação de determinado analito por picos cromatográficos. Esse procedimento não apresentou boa resposta, devido à falta de relação linear entre as áreas das soluções padrão e as áreas de dessorção, seguramente em virtude das dispersões e consequentes

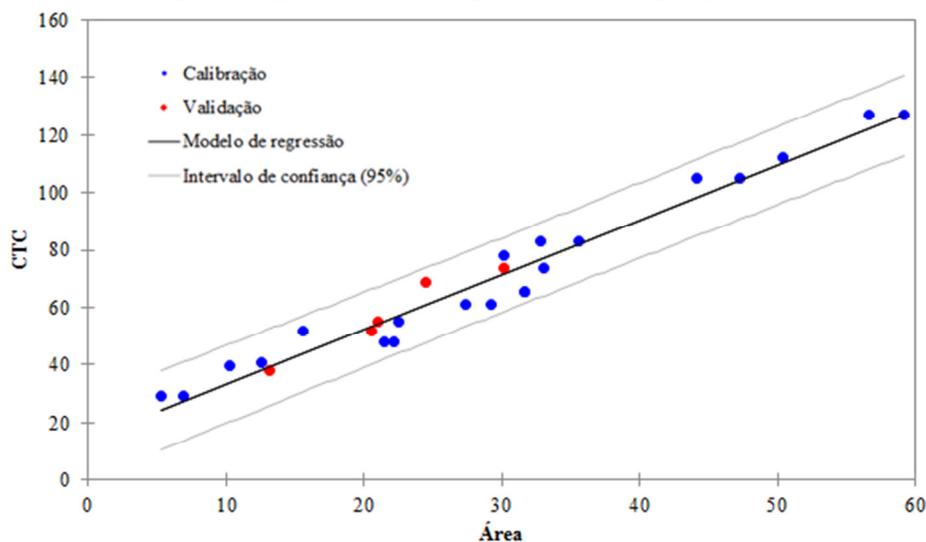
alargamentos/distorções nos picos ocasionados pelas diferentes composições dos solos (e.g. tipo e quantidade de argila, matéria orgânica, etc.) que implicam em diferentes desorções do Ca. Entretanto, verificou-se que os valores de área obtidos apresentavam elevada correlação ( $r = 0,982$ ) com os valores de CTC, quando comparados os valores obtidos pelas áreas das amostras de solo LVef, LVA e GX com o procedimento convencional selecionado, possibilitando relacionar linearmente as variáveis.

Para elevar o conjunto amostral, outras 20 amostras foram analisadas por meio do procedimento otimizado no sistema em fluxo e as respectivas áreas obtidas. Todo o conjunto de dados foi submetido, então, a um modelo de regressão linear para estabelecer a relação entre as variáveis (sendo a CTC a variável dependente) aplicando-se a metodologia de validação cruzada [18]. Para tal, 5 amostras foram escolhidas aleatoriamente pelo software utilizado (XLStat, suplemento para Microsoft Excel) como conjunto-teste e as demais para a calibração do modelo.

O processamento dos dados utilizando um intervalo de confiança de 95 % originou um modelo (Equação 1), representado na Figura 12, com os respectivos conjuntos de calibração e validação. Na Tabela 3 encontram-se os valores de CTC obtidos pelo procedimento convencional e aqueles preditos pelo modelo originado pelas áreas assim como as porcentagens de variação entre os valores. Observa-se que maiores variações são obtidas com amostras de baixa CTC, provavelmente porque o procedimento convencional apresenta Ca, Mg e K que não estão ligados ao complexo de troca, entretanto, a variação média é de 7,82 %, relativamente baixa para amostras de solo com atributos contrastantes.

$$\text{CTC} = 14,15 + 1,90 \times \text{Área} \quad (r = 0,980) \quad (1)$$

**Figura 12** - Modelo de regressão para a CTC do procedimento proposto



**Tabela 3** - Valores de CTC obtidos pelo procedimento convencional e pelo procedimento proposto com as respectivas variações. Destaque em negrito para os valores de CTC inferiores e superiores

	Amostra	Área	CTC <sub>conv.</sub> mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	CTC <sub>prop.</sub> mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	Variação (%)
Calibração	1	35,59	83,3	81,89	1,69
	2	15,63	52	43,9	15,58
	3	33,07	73,5	77,1	4,89
	4	32,8	83,3	76,58	8,06
	<b>5</b>	<b>56,6</b>	<b>127</b>	<b>121,88</b>	<b>4,03</b>
	6	47,3	105	104,18	0,78
	7	31,67	65,6	74,43	13,46
	8	22,19	48	56,39	17,47
	9	27,33	61	66,18	8,49
	<b>10</b>	<b>5,35</b>	<b>29</b>	<b>24,33</b>	<b>16,11</b>
	<b>11</b>	<b>59,15</b>	<b>127</b>	<b>126,74</b>	<b>0,21</b>
	12	44,18	105	98,24	6,44
	13	31,67	65,6	74,43	13,46
	14	21,46	48	54,99	14,56
	15	22,57	55	57,1	3,82
	16	29,26	61	69,84	14,49
	<b>17</b>	<b>6,88</b>	<b>29</b>	<b>27,25</b>	<b>6,02</b>
	18	30,16	78	71,56	8,26
	19	50,44	112	110,16	1,64
	20	10,32	39,7	33,79	14,88
	21	12,55	41	38,04	7,22
Validação	22	20,57	52	53,3	2,51
	23	30,14	73,5	71,52	2,7
	24	20,98	55	54,08	1,67
	25	13,16	38	39,2	3,16
	26	24,52	69	60,82	11,85

### 3.3.3 Características Analíticas

A repetibilidade do sistema em fluxo foi determinada utilizando solução de 4,0 mg L<sup>-1</sup> de Ca (n = 20), obtendo-se CV 3,47 %. O limite de detecção (LD) foi de 0,082 mg L<sup>-1</sup> e quantificação (LQ) de 0,270 mg L<sup>-1</sup>. O tempo de determinação, que compreende as etapas de lavagem do solo, adsorção de Ca, limpeza da coluna e dessorção de Ca, foi estimado em 7,8 minutos por amostra. Por determinação, 0,276 mg de CPC, 2,76 mg de 8-hidroxiquinolina, 20,70 µL de trietanolamina e 110,5 mg de NH<sub>4</sub>Cl foram consumidos, gerando 27 mL de resíduos químicos.

### 3.4 Conclusões

Na etapa de determinação espectrofotométrica, o uso de Mehlich 1 como extrator dificulta a determinação do Ca, entretanto, o aumento das concentrações dos reagentes (especialmente a concentração do tampão) elimina tal limitação, fornecendo curva analítica equivalente à solução aquosa.

A etapa de adsorção/dessorção de Ca no solo para determinação da CTC, utilizando o sistema em fluxo com multi-impulsão que emprega microbombas solenoide, apresentou resultados com alta correlação ao procedimento convencional para as amostras de solo com diferentes características físico-químicas. O destaque está no tempo de determinação da CTC em fluxo de apenas 7,8 minutos por amostra, realizando sequencialmente etapas de preparo de amostra, limpeza e quantificação.

O cálcio contido em solução, inserido no sistema com fluxo pulsado, é eficientemente adsorvido pelas amostras de solo em colunas de leito fluidizado, e posteriormente dessorvido para a determinação da CTC de solos.

O sistema proposto demonstra ser versátil, podendo ser facilmente adaptado à ensaios de adsorção e estudos de eficiência de dessorção, além de permitir a realização de etapas prévias de limpeza e extração.

### Referências

- [1] CAMARGO, O. A. de; RAIJ, B. van; VALADARES, J. M. A. S. Avaliação da capacidade de troca de cátions em solos utilizando o método do tampão SMP. **Revista Científica do Instituto Agrônomo de Campinas**, Campinas, v. 41, p. 119-123, 1982.
- [2] SHOEMAKER, H. E.; MCLEAN, E. O.; PRATT, P. F. Buffer methods for determining lime requirement of soils with appreciable amounts of extractable aluminum. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 25, p. 274-277, 1961.
- [3] NOGUEIRA, A. R. D. A.; SOUZA, G. B. D. **Manual de laboratórios: Solo, água, nutrição vegetal, nutrição animal e alimentos**. 1. ed. São Carlos, SP: Embrapa Pecuária Sudeste, 2005.
- [4] JAREMKO, D.; KALEMBASA, D. A comparison of methods for the determination of cation exchange capacity of soils. **Ecological Chemistry and Engineering S**, Warsaw, v. 21, p. 487-498, 2014.
- [5] GLÓRIA, N. A.; CATANI, R.; MATUA, T. A determinação da capacidade de troca de cátions do solo pelo método do EDTA. **Revista de Agricultura**, Piracicaba, v. 40, p. 193-198, 1965.

- [6] GILLMAN, G. P. A. A proposed method for the measurement of exchange properties of highly weathered soils. **Australian Journal of Soil Research**, Lismore, v. 17, p. 129-139, 1979.
- [7] SHUMAN, L. M.; DUNCAN, R. R. Soil exchangeable cations and aluminium measured by ammonium chloride, potassium chloride and ammonium acetate. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 21, p. 1217-1228, 1990.
- [8] ZHI, Z. L.; RIOS, A.; VASCAREL, M. Direct determination of the cation-exchange capacity of soils with automatic sample pretreatment in a flow system, **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 298, p. 387-392, 1994.
- [9] MELCHERT, W. R.; REIS, B. F.; ROCHA, F. R. P. Green chemistry and the evolution of flow analysis. A review. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 714, p. 8-19, 2012.
- [10] PONS, C.; FORTEZA, R.; CERDÀ, V. Multi-pumping flow system for the determination, solid-phase extraction and speciation analysis of iron. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 550, p. 33-39, 2005.
- [11] GONZÁLEZ, P. et al. Pulsed flows in flow analysis: Potentialities, limitations and applications. **Talanta**, Amsterdam, v. 143, p. 419-430, 2015.
- [12] EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. 367 p.
- [13] KAMOGAWA, M. Y.; MIRANDA, J. C.; REIS, B. F. Development of a portable setup and a multicommutated flow analysis procedure for the photometric determination of Fe(III) and Fe(II) in fresh water. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Lausanne, v. 207, p. 811-818, 2015.
- [14] ROCHA, F. R. P. et al. Automatic multicommutation flow system for wide range spectrophotometric calcium determination. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 366, p. 45-53, 1998.
- [15] SEEWALD, J. S.; SEYFRIED Jr.; W. E. Experimental determination of portlandite solubility in H<sub>2</sub>O and acetate solutions at 100-350 °C and 500 bar: Constraints on calcium hydroxide and calcium acetate complex stability. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v. 55, p. 659-669, 1990.
- [16] GAIZER, F.; MÁTÉ, M.; LÁZÁR, J. Spectrophotometric determination of the protonation constants of o-cresolphthalexone and the formation constants of its alkaline-earth-metal complexes. **Talanta**, Amsterdam, v. 28, p. 127-130, 1980.
- [17] ROCHA, F. R. P.; NÓBREGA, J. A. Efeito Schlieren em sistemas de análise por injeção em fluxo. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 6, p. 636-640, 1996.
- [18] BRERETON, R. G. **Applied chemometrics for scientists**. Hoboken: Wiley, 2007. 397 p.

## 4. FLUXO PULSADO E FLUXO CONTÍNUO

### Resumo

A eficiência de interação entre solo e solução foi avaliada com o emprego de três unidades propulsoras: microbomba solenoide com volume nominal de 20  $\mu\text{L}$  e de 40  $\mu\text{L}$ , ambas operando a 2,5 Hz, e bomba peristáltica operando com vazão de 0,46  $\text{mL min}^{-1}$ . Colunas com 50 mm de comprimento e 3 mm d.i. contendo 125 mg, 250 mg e 400 mg de amostra de solo contaminado com cádmio (partículas <0,149 mm), foram avaliadas quanto ao volume dos extratos coletados e quanto à dessorção de Cd em função do fluxo pulsado desempenhado pelas microbombas solenoide e do fluxo contínuo desempenhado pela bomba peristáltica. Tanto para o estabelecimento da fluidização da amostra quanto para a eficiência de extração do metal, a melhor opção foi observada com o emprego da microbomba solenoide de 20  $\mu\text{L}$ .

**Palavras-chave:** microbombas solenoide; bomba peristáltica; fluxo pulsado; fluxo contínuo, dessorção; interação sólido-líquido

### Abstract

The efficiency of interaction between soil and solution was evaluated using three propellant systems: solenoid micro-pump with 20  $\mu\text{L}$  and 40  $\mu\text{L}$  of nominal volume, both operating at 2.5 Hz, and peristaltic pump operating at a flow rate of 0.46  $\text{mL min}^{-1}$ . Columns with 50 mm length and 3 mm i.d. containing 125 mg, 250 mg and 400 mg of contaminated soil with cadmium (particles < 0.149 mm) were evaluated for the volume of extracts collected and for the desorption Cd as a function of the pulsed flow performed by solenoid micro-pumps and the continuous flow performed by the peristaltic pump. Both for the establishment of the fluidization of the sample and for the efficient extraction of the metal, the best option was observed with the use of the 20  $\mu\text{L}$  solenoid micro-pump.

**Keywords:** solenoid micro-pumps; peristaltic pump; pulsed flow; continuous flow; desorption; solid-liquid interaction

## 4.1 Introdução

O sistema de propulsão mais comumente empregado em análises em fluxo são as bombas peristálticas que desempenham um fluxo contínuo. São normalmente controladas em função do tamanho da tubulação e da velocidade de rotação da bomba, entretanto, algumas limitações são destacadas como a substituição periódica dos tubos e a produção de fluxos de padrões ondulados, que pode ser minimizada utilizando amortecedores de pulso ou sincronização temporal [1]. São equipamentos robustos e capazes de acomodar vários canais [2], que através de um rolo giratório, alternam-se em compressões e relaxamentos dos tubos, formando um vácuo e permitindo que as soluções sejam encaminhadas ao seu interior.

Sistemas em fluxo com multi-impulsão destacam-se pela versatilidade, adquirida com o uso das microbombas solenoide, que devido ao seu mecanismo de funcionamento, executam desde a amostragem até a propulsão (inserção de soluções, transporte, comutação e mistura), sendo facilmente controladas por ciclos de ativação e desligamento [2]. Esses dispositivos apresentam um pistão metálico envolto por um solenoide, contendo uma mola na parte superior e um diafragma na parte inferior. À medida que se aplica uma corrente elétrica ao solenoide, gera-se um campo magnético, a mola é comprimida pelo pistão metálico e o diafragma entra em expansão, diminuindo a pressão interior e permitindo a entrada da solução. Quando a corrente elétrica é retirada, a solução é liberada, pois o pistão e o diafragma reestabelecem a posição inicial. Em razão de seu funcionamento, as microbombas solenoide desempenham um fluxo pulsado [3].

O tempo de atuação das microbombas é da ordem de milissegundos e o volume dispensado por pulso é da ordem de microlitros. Quando utilizada a bomba peristáltica como sistema propulsor, este volume pequeno torna-se difícil em razão da pulsação que afeta a precisão [4]. Seu tamanho reduzido, leveza e consumo de energia também são destaques comparativamente à bomba peristáltica.

Neste sentido, o objetivo deste estudo foi avaliar a eficiência de dessorção de cádmio do solo contaminado utilizando microbombas solenoide de diferentes volumes nominais e bomba peristáltica como unidades propulsoras, assim como, verificar a eficiência da interação sólido-líquido empregando o fluxo pulsado comparativamente ao fluxo contínuo.

## 4.2 Material e Métodos

### 4.2.1 Reagentes e soluções

Para a extração de cádmio (Cd) trocável e solúvel, foi utilizado solução de solução de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )  $0,11 \text{ mol L}^{-1}$  e, para a determinação, soluções padrão de Cd 0,5; 1,0; 1,5 e  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  preparadas a partir de solução estoque de Cd  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (SpecSol, Brasil).

### 4.2.2 Amostra de solo

O solo utilizado é um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico (PVAd), coletado da camada 0-20 cm de profundidade no campus ESALQ/USP em Piracicaba-SP ( $25^{\circ}42'55''\text{S}$ ,  $47^{\circ}37'12''\text{O}$ ), com textura média-arenosa (5,2-9,3-85,5 de argila-silte-areia, em %), previamente contaminado com  $20 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cd, a partir da solução preparada com cloreto de cádmio ( $\text{CdCl}_2$ ) e incubado por 60 dias mantendo-se a umidade próxima de 100% da capacidade de campo.

### 4.2.3 Dessorção e determinação de Cd em solo

Colunas com 50 mm de comprimento e 3 mm de diâmetro interno contendo 125, 250 e 400 mg de amostra de solo contaminado com cádmio (Cd), com partículas inferiores a 0,149 mm foram avaliadas quanto à dessorção de Cd quando permeada solução de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )  $0,11 \text{ mol L}^{-1}$ , utilizada em procedimento de fracionamento químico (conhecido como BCR em três etapas, para extração de formas disponíveis de metais), que visa extrair tanto o Cd trocável quanto o Cd solúvel em ácido fraco [5]. Os extratos foram coletados a cada 2 mL, por 5 coletas, totalizando 10 mL.

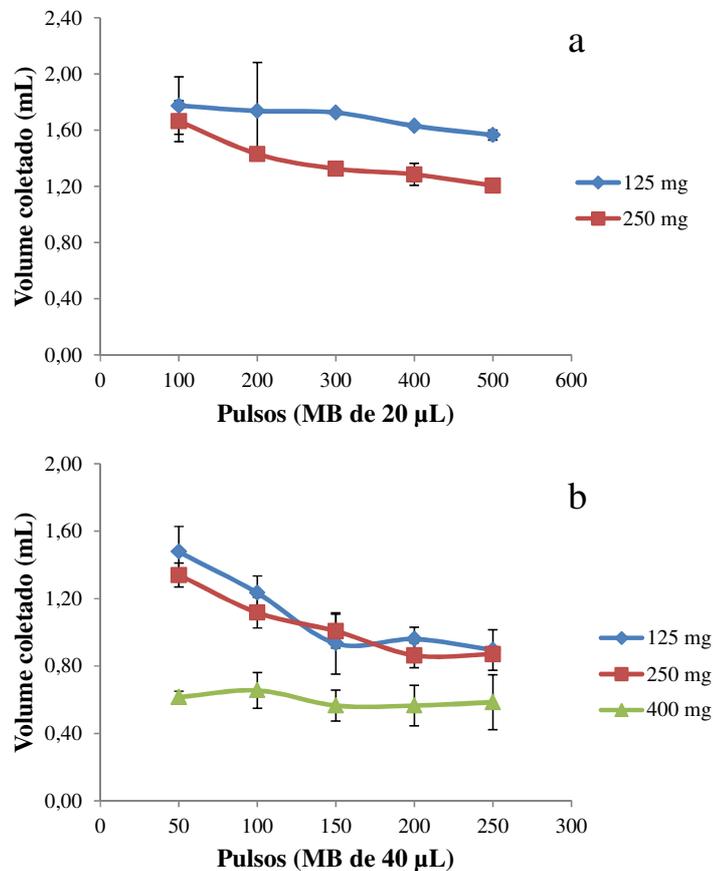
Para avaliar a eficiência de dessorção de Cd do solo e a eficiência da interação entre solo e solução, foram utilizadas três diferentes unidades propulsoras: microbomba solenoide com volume nominal de  $20 \mu\text{L}$ , microbomba solenoide com volume nominal de  $40 \mu\text{L}$ , ambas operando a 2,5 Hz, e bomba peristáltica operando com vazão de  $0,46 \text{ mL min}^{-1}$ . A concentração de Cd no extrato foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica com atomização em chama (FAAS) utilizando um AA240FS (Varian).

### 4.3 Resultados e Discussão

No estudo de dessorção de Cd, foi constatado que a bomba peristáltica demonstra ser a melhor opção quando se utiliza maiores massas, pois esta apresenta maior força de arrasto, facilitando a passagem da solução pela coluna contendo solo e permitindo que todos os extratos coletados atingissem 2 mL.

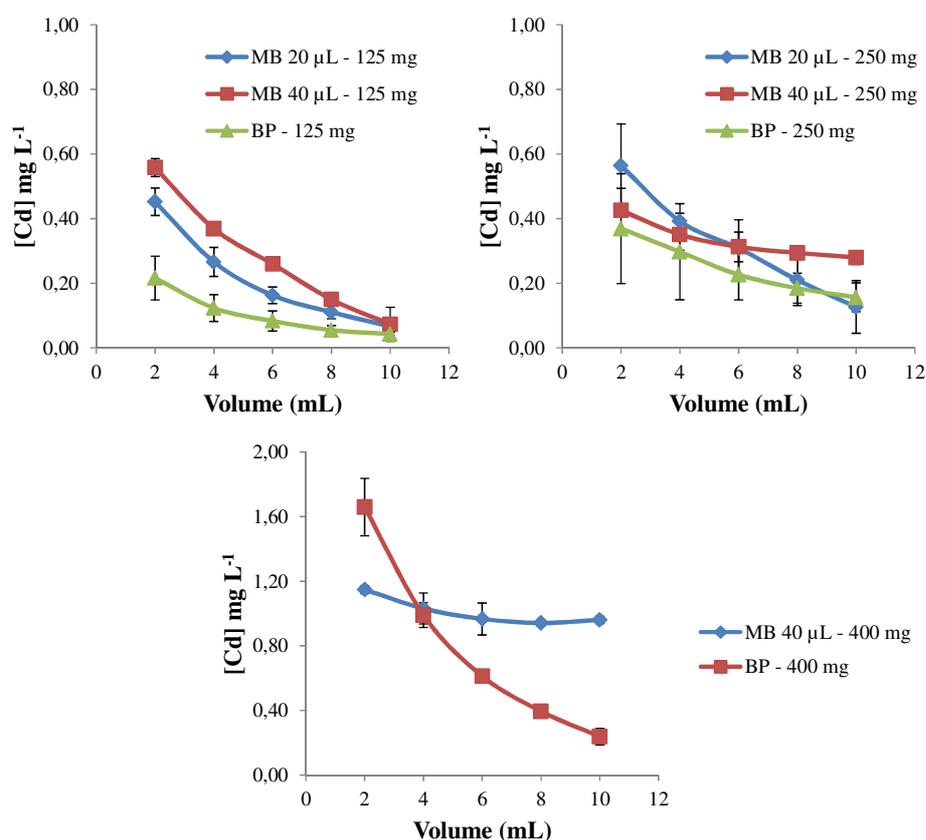
A microbomba solenoide com volume nominal de 40  $\mu\text{L}$  demonstrou ser inadequada, pois houve uma diminuição no volume de extrato coletado, indicando aumento de pressão no sistema (Figura 1b) para todos os valores de massa estudados. No entanto, a microbomba solenoide com volume nominal de 20  $\mu\text{L}$ , apesar de não possuir força de arrasto suficiente para operar com massas acima de 250 mg, demonstrou ser adequada no que diz respeito à quantidade de volume coletado a cada extrato, principalmente quando operada em conjunto de massas menores (Figura 1a).

**Figura 1** - Volumes dos extratos coletados. a) Valores coletados a cada 100 pulsos da microbomba solenoide (MB) de 20  $\mu\text{L}$ . b) Valores coletados a cada 50 pulsos da microbomba solenoide (MB) de 40  $\mu\text{L}$



Para o estabelecimento da fluidização da amostra, a melhor opção de operação foi observada quando se utiliza a microbomba solenoide com volume nominal de 20  $\mu\text{L}$ . Para massas menores, esta microbomba solenoide demonstra ter maior eficiência na interação entre solo e solução, garantindo a eficiência de extração do metal com a aplicação de menores volumes, em menor tempo. A microbomba solenoide com volume nominal de 40  $\mu\text{L}$  demonstrou ser inadequada, pois além da diminuição no volume de extrato coletado, houve a necessidade de maiores volumes de solução para a dessorção do metal, demonstrando menor eficiência na interação solo e solução (Figura 2).

**Figura 2** - Concentração de Cd dessorvido nas colunas contendo amostras de solo com 125 mg, 250 mg e 400 mg utilizando três unidades propulsoras: microbomba solenoide (MB) de 20  $\mu\text{L}$ , microbomba solenoide (MB) de 40  $\mu\text{L}$  e bomba peristáltica (BP)



Em relação à bomba peristáltica (Figura 2), torna-se necessário a aplicação de maiores volumes de solução para a dessorção do metal, o que também requer maior tempo de trabalho. Ademais, durante a execução dos experimentos com esta unidade propulsora houve casos em que ocorreram rupturas das junções da coluna e dos canais de fluxo, resultando em vazamentos de soluções e do solo contido na coluna, mesmo operando com vazão

de 0,46 mL min<sup>-1</sup>. O aumento de pressão no sistema e o entupimento do canal afetam o fluxo transportador, que juntamente com o estabelecimento de caminhos preferenciais, influenciam no processo de adsorção/dessorção do metal.

#### 4.4 Conclusões

Para a dessorção de Cd, a bomba peristáltica demonstra ser adequada quando se utiliza maiores massas (a partir de 400 mg), pois sua maior força de arrasto facilita a passagem da solução pela coluna contendo solo. Entretanto podem ocorrer rupturas das junções e vazamentos, mesmo operando com vazão de 0,46 mL min<sup>-1</sup>.

A microbomba solenoide de 40 µL indicou aumento de pressão no sistema para todos os valores de massa estudados, assim como a necessidade de empregar maiores volumes de solução para a dessorção do metal, demonstrando menor eficiência na interação entre solo e solução. Em contrapartida, a microbomba solenoide de 20 µL, apesar de não possuir força de arrasto suficiente para operar com massas acima de 250 mg, demonstrou eficiência no estabelecimento da fluidização da amostra e na interação entre solo e solução, garantindo a eficiência de extração do metal com a aplicação de menores volumes, em menor tempo.

#### Referências

- [1] LIMA, J. L. F. C. et al. Multi-pumping flow systems: an automation tool. **Talanta**, Amsterdam, v. 64, n. 5, p. 1091-1098, 2004.
- [2] LAPA, R. A. S. et al. Multi-pumping in flow analysis: concepts, instrumentation, potentialities. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 466, p. 125-132, 2002.
- [3] MELCHERT, W. R. **Desenvolvimento de procedimentos analíticos limpos e com alta sensibilidade para a determinação de espécies de interesse ambiental**. 2009. 182 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- [4] ROCHA, D. L. da. **Desenvolvimento de procedimentos analíticos em fluxo com multicomutação e foto-oxidação em linha para a determinação espectrofotométrica de espécies de interesse ambiental, alimentício e clínico**. 2013. 167 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- [5] RAURET, G. et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. **Journal of Environmental Monitoring**, Cambridge, v. 1, p. 57–61, 1999.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A utilização de ferramentas analíticas como os sistemas de análises em fluxo apresenta características satisfatórias e desejáveis, pois diminuem os riscos de perda e a possibilidade de contaminação, além de operar em condições dinâmicas, evitando os problemas de readsorção. A utilização de microbombas solenoide é potencial em processos de adsorção e dessorção de analitos, pois desempenham o fluxo pulsado, que melhora a eficiência de adsorção/dessorção destes em razão da mistura turbulenta desenvolvida. Além disso, em conjunto com o fluxo pulsado, os materiais quando submetidos à condição de leito fluidizado aumentam o contato com as soluções.

A adsorção de fósforo em amostras de solo empregando microbombas solenoide e uma condição de fluidização contribui com as reações químicas envolvidas, influenciando na sensibilidade e permitindo uma interação entre solo e solução mais rápida. O fósforo contido em solução, inserido no sistema com fluxo pulsado, é eficientemente adsorvido pelo solo, reduzindo significativamente os efeitos de aumento de pressão com o estabelecimento do leito fluidizado (fluidização pulsada) nas colunas contendo as amostras de solo. A cinética de adsorção é dependente da composição mineralógica, entretanto, ficou claro pelos estudos de cinética que é possível realizar as determinações em um estágio de não equilíbrio químico.

O cálcio contido em solução e inserido no sistema com fluxo pulsado também é eficientemente adsorvido e, posteriormente, dessorvido pelas amostras de solo em colunas de leito fluidizado. O sistema proposto para a determinação da CTC de solos apresenta versatilidade e é facilmente adaptado para outros estudos de adsorção, dessorção, extração e até mesmo etapas de limpeza.

A substituição do fluxo pulsado (microbomba solenoide) pelo fluxo contínuo (bomba peristáltica) limita a interação sólido-líquido, pois estabelece caminhos preferenciais, desfavorecendo as condições de mistura.

As principais limitações da extração dinâmica utilizando a bomba peristáltica foram a maior variabilidade dos resultados quando utilizado massas menores, devido ao estabelecimento de caminhos preferenciais que diminuem a interação entre solo e solução. Outra limitação foram os frequentes vazamentos associados ao aumento de pressão no sistema. No entanto, a utilização das microbombas solenoide em conjunto com o estabelecimento da fluidização das amostras de solo, apresentou vantagens como a significativa diminuição da quantidade de massa de solo requerida, redução do consumo de

reagentes, soluções e quantidade de resíduos gerados, demonstrando o potencial do sistema em fluxo proposto por ser um método limpo e destacando-se como uma alternativa ambientalmente adequada.

A minimização da possibilidade de readsorção dos analitos e a diminuição drástica no tempo de adsorção, dessorção e determinação demonstra que a utilização dos sistemas em fluxo com multi-impulsão propostos possuem alto potencial de serem empregados em laboratórios de análises de rotina.

**APÊNDICES**

**Apêndice A** - Programa para acionamento dos dispositivos para determinação de fósforo remanescente (P-rem) em solos, elaborado com o software livre Arduino 1.5.5. Adição de 4 pulsos de reagente contendo P, 1 pulso de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , 1 pulso de  $\text{SnCl}_2$ , 5 ciclos de amostragem e 15 s de parada de fluxo

**//Software desenvolvido por Jeane Cunha Machado - 2017**

**//Hardware baseado na plataforma Arduino Due e esquema de montagem**

**// publicada em <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20160273>**

**//Declarações variadas para os push-butons**

const long debounce\_delay = 100;

long time\_ultimo\_debounce1 = 0; long time\_ultimo\_debounce2 = 0; long

time\_ultimo\_debounce3 = 0; long time\_ultimo\_debounce4 = 0; long time\_ultimo\_debounce5

= 0; long time\_ultimo\_debounce6 = 0; long time\_ultimo\_debounce7 = 0;

int debounce\_ok = 0;

int botao1 = 0; int botao2 = 0; int botao3 = 0; int botao4 = 0; int botao5 = 0; int botao6 = 0;

int botao7 = 0;

**//Declarações das variáveis de contadores**

int count = 0;

int count1 = 0;

int count2 = 0;

int count3 = 0;

**//Declarações do LCD**

#include <LiquidCrystal.h>

LiquidCrystal lcd(12, 11, 5, 4, 3, 2);

**//Variáveis operacionais**

**//número de replicatas para cada amostra**

int replicata = 20;

**//número de pulsos para chegar ao detector**

int pulsodetector = 40;

**//número de pulsos para a alíquota de amostra**

int pulsoamostra = 4;

**//número de pulsos do reagente molibdato**

int pulsomolibdato = 1;

**// número de pulsos do reagente cloreto estanoso**

int pulsoestanoso = 1;

**// número de ciclos**

int ciclos = 5;

**//Declarações das válvulas**

int v1 = 23; int v2 = 25; int v3 = 29; int v4 = 31; int v5 = 33;

void setup()

{

**//Indicação das portas (botões) como entrada de sinal**

pinMode(38, INPUT); digitalWrite(38,1); pinMode(40, INPUT); digitalWrite(40,1);

pinMode(42, INPUT); digitalWrite(42,1);

pinMode(46, INPUT); digitalWrite(46,1); pinMode(48, INPUT); digitalWrite(48,1);

```

pinMode(50, INPUT); digitalWrite(50,1);
pinMode(52, INPUT); digitalWrite(52,1);//botão vermelho 52
//Indicação de porta com buzzer denominado "beep"
pinMode(36, OUTPUT); digitalWrite(36,0);
//valvulas 1 a 16
pinMode(23, OUTPUT); digitalWrite(23,0); pinMode(25, OUTPUT); digitalWrite(25,0);
pinMode(27, OUTPUT); digitalWrite(27,0);
pinMode(29, OUTPUT); digitalWrite(29,0); pinMode(31, OUTPUT); digitalWrite(31,0);
pinMode(33, OUTPUT); digitalWrite(33,0);
pinMode(35, OUTPUT); digitalWrite(35,0); pinMode(37, OUTPUT); digitalWrite(37,0);
pinMode(39, OUTPUT); digitalWrite(39,0);
pinMode(41, OUTPUT); digitalWrite(41,0); pinMode(43, OUTPUT); digitalWrite(43,0);
pinMode(45, OUTPUT); digitalWrite(45,0);
pinMode(47, OUTPUT); digitalWrite(47,0); pinMode(49, OUTPUT); digitalWrite(49,0);
pinMode(51, OUTPUT); digitalWrite(51,0);
pinMode(53, OUTPUT); digitalWrite(53,0);

//Texto inicial do display
lcd.begin(16, 2);
lcd.print("Bem Vindo Jeane");
lcd.setCursor(0, 1);
lcd.print("P On-Line");
delay(5000);
lcd.setCursor(0, 1);
lcd.clear();
lcd.setCursor(0, 0);
lcd.print("Aguardando"); digitalWrite(36, 1);
delay(50);digitalWrite(36,0);delay(50);digitalWrite(36,1);delay(50);digitalWrite(36,0);
}

void loop()
{
//Rotina de operação se o botão 1 for acionado, comandos iniciais são o debounce.
botao1 = digitalRead(38);
if (botao1 == 1) {time_ultimo_debounce1 = millis(); debounce_ok = 0;}
if ((millis() - time_ultimo_debounce1) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
if (debounce_ok == 1) {
//beep e mensagem LCD
digitalWrite(36, 1); delay(100);digitalWrite(36,0); lcd.setCursor(0, 0); lcd.print("Inicio P
On-Line");
//Rotina de análise: replicata > ciclos > pulsos amostras e reagentes > carregador
//...recomeça
for (count1 = 0; count1 < replicata; count1++){
for (count2 = 0; count2 < ciclos; count2++){
botao7 = digitalRead(52); //botão de parada
if (botao7 == 1) {time_ultimo_debounce2 = millis(); debounce_ok = 0;}
if ((millis() - time_ultimo_debounce2) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
if (debounce_ok == 1) {break;}
for (count3 = 0; count3 < pulsoamostra; count3++)
{digitalWrite(v1, 1); delay (200); digitalWrite(v1, 0); delay(200);}

```

```

for (count3 = 0; count3 < pulsomolibdato; count3++)
{digitalWrite(v2, 1); delay (200); digitalWrite(v2, 0); delay(200);}
for (count3 = 0; count3 < pulsoestamoso; count3++)
{digitalWrite(v3, 1); delay (200); digitalWrite(v3, 0); delay(200);}
delay (15000);
for (count3 = 0; count3 < pulsodetector; count3++)
{botao7 = digitalRead(52); //botão de parada
if (botao7 == 1) {time_ultimo_debounce2 = millis(); debounce_ok = 0;}
if ((millis() - time_ultimo_debounce2) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
if (debounce_ok == 1) {break;}
digitalWrite(v5, 1); delay (200); digitalWrite(v5, 0); delay(200);
lcd.setCursor(0, 1); lcd.print("Ciclo"); lcd.print(" #"); lcd.print(count1+1); lcd.print(" ");
lcd.print(count3*100/pulsodetector); lcd.print("%");}
//-----
// mensagem de fim de operação
lcd.setCursor(0, 1); lcd.print("fim "); delay(1000); digitalWrite(36, 1);
delay(100);digitalWrite(36,0);
lcd.setCursor(0, 1); lcd.print(" ");
lcd.setCursor(0, 0); lcd.print("Aguardando "); }

```

**//Rotina de operação se o botão 2 for acionado, comandos iniciais são o debounce.**

```

botao2 = digitalRead(40);
if (botao2 == 1) {time_ultimo_debounce2 = millis(); debounce_ok = 0;}
if ((millis() - time_ultimo_debounce2) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
if (debounce_ok == 1) {

```

**//Limpeza bombeia carregador enquanto o botão estiver pressionado**

```

for(count = 0; count < 1; count++)
{digitalWrite(v1, 1);digitalWrite(v4, 1); delay (200); digitalWrite(v1,0); delay(200);}
delay(100);digitalWrite(36,0);
lcd.setCursor(0, 1); lcd.print(" ");
lcd.setCursor(0, 0); lcd.print("Aguardando ");} digitalWrite(v4, 0);

```

**//Rotina de operação se o botão 3 for acionado, comandos iniciais são o debounce.**

```

botao3 = digitalRead(42);
if (botao3 == 1) {time_ultimo_debounce3 = millis(); debounce_ok = 0;}
if ((millis() - time_ultimo_debounce3) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
if (debounce_ok == 1) {

```

**// Beep, seguido de 30 pulso da válvula v2 e conduz para o descarte**

```

digitalWrite(36, 1); delay(100);digitalWrite(36,0);lcd.setCursor(0, 0); lcd.print("Limpeza
V2 ");

```

```

for(count = 0; count < 30; count++)

```

**// Botão 7 é um stop, sai do laço**

```

{botao7 = digitalRead(52); //botão de parada
if (botao7 == 1) {time_ultimo_debounce2 = millis(); debounce_ok = 0;}
if ((millis() - time_ultimo_debounce2) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
if (debounce_ok == 1) {break;}
digitalWrite(v2, 1); digitalWrite(v4, 1); delay (200); digitalWrite(v2,0); delay(200);}
lcd.setCursor(0, 1); lcd.print("fim"); delay(1000); digitalWrite(36, 1);
delay(100);digitalWrite(36,0);
lcd.setCursor(0, 1); lcd.print(" ");

```

```
lcd.setCursor(0, 0); lcd.print("Aguardando   ");} digitalWrite(v4, 0);
```

**//Rotina de operação se o botão 4 for acionado, comandos iniciais são o debounce.**

```
botao4 = digitalRead(46);
```

```
if (botao4 == 1) {time_ultimo_debounce4 = millis(); debounce_ok = 0;}
```

```
if ((millis() - time_ultimo_debounce4) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
```

```
if (debounce_ok == 1) {
```

**// Beep, seguido de 30 pulso da válvula v3 e conduz para o descarte**

```
digitalWrite(36, 1); delay(100); digitalWrite(36,0); lcd.setCursor(0, 0); lcd.print("Limpeza V3 ");
```

```
for(count = 0; count < 30; count++)
```

```
{botao7 = digitalRead(52); //botão de parada
```

```
if (botao7 == 1) {time_ultimo_debounce2 = millis(); debounce_ok = 0;}
```

```
if ((millis() - time_ultimo_debounce2) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
```

```
if (debounce_ok == 1) {break;}
```

```
digitalWrite(v3, 1); digitalWrite(v4, 1); delay (200); digitalWrite(v3,0); delay(200);}
```

```
lcd.setCursor(0, 1); lcd.print("fim"); delay(1000); digitalWrite(36, 1);
```

```
delay(100);digitalWrite(36,0);
```

```
lcd.setCursor(0, 1); lcd.print("   ");
```

```
lcd.setCursor(0, 0); lcd.print("Aguardando   ");} digitalWrite(v4, 0);
```

**//Rotina de operação se o botão 5 for acionado, comandos iniciais são o debounce.**

```
botao5 = digitalRead(48);
```

```
if (botao5 == 1) {time_ultimo_debounce5 = millis(); debounce_ok = 0;}
```

```
if ((millis() - time_ultimo_debounce5) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
```

```
if (debounce_ok == 1) {
```

**// Beep, seguido de 30 pulso da válvula v4 e conduz para o descarte**

```
digitalWrite(36, 1); delay(100);digitalWrite(36,0);lcd.setCursor(0, 0); lcd.print("Limpeza V4 ");
```

```
for(count = 0; count < 30; count++)
```

```
{botao7 = digitalRead(52); //botão de parada
```

```
if (botao7 == 1) {time_ultimo_debounce2 = millis(); debounce_ok = 0;}
```

```
if ((millis() - time_ultimo_debounce2) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
```

```
if (debounce_ok == 1) {break;}
```

```
digitalWrite(v5, 1); digitalWrite(v4, 1); delay (200); digitalWrite(v5,0); delay(200);}
```

```
lcd.setCursor(0, 1); lcd.print("fim"); delay(1000); digitalWrite(36, 1);
```

```
delay(100);digitalWrite(36,0);
```

```
lcd.setCursor(0, 1); lcd.print("   ");
```

```
lcd.setCursor(0, 0); lcd.print("Aguardando   ");} digitalWrite(v4, 0);
```

**//Rotina de operação se o botão 6 for acionado, comandos iniciais são o debounce.**

```
botao6 = digitalRead(50);
```

```
if (botao6 == 1) {time_ultimo_debounce6 = millis(); debounce_ok = 0;}
```

```
if ((millis() - time_ultimo_debounce6) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
```

```
if (debounce_ok == 1) {
```

**// Beep, seguido de 30 pulso da válvula v5 e conduz para o descarte**

```
digitalWrite(36, 1); delay(100);digitalWrite(36,0);lcd.setCursor(0, 0); lcd.print("Limpeza V5 ");
```

```
for(count = 0; count < 30; count++)
```

```
{botao7 = digitalRead(52); //botão de parada
```

```
if (botao7 == 1) {time_ultimo_debounce2 = millis(); debounce_ok = 0;}
if ((millis() - time_ultimo_debounce2) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
if (debounce_ok == 1) {break;}
digitalWrite(v5, 1); delay (200); digitalWrite(v5,0); delay(200);} //carregador
lcd.setCursor(0, 1); lcd.print("fim"); delay(1000); digitalWrite(36, 1);
delay(100);digitalWrite(36,0);
lcd.setCursor(0, 1); lcd.print(" ");
lcd.setCursor(0, 0); lcd.print("Aguardando ");}
```

```
}
```

**Apêndice B** - Programa para acionamento dos dispositivos para determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) de solos, elaborado com o software livre Arduino 1.5.5. Adição de 250 pulsos de Mehlich 1 (lavagem do solo), 5 pulsos de  $\text{CaCl}_2$  (adsorção), 500 pulsos de água (limpeza da coluna), 300 pulsos de Mehlich 1 (dessorção) empregados numa razão de 5:1:1 pulsos para Mehlich 1, CPC e tampão por 60 vezes. Realiza o acionamento de válvulas e microbombas solenoide de 16 dispositivos. Alimentação 12 V. Possui 8 botões para controle e display LCD para acompanhamento das ações

```

//Software desenvolvido por Jeane Cunha Machado - 2017
//Hardware baseado na plataforma Arduino Due e esquema de montagem
// publicada em http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20160273
//Declarações variadas para os push-butions
const long debounce_delay = 200;
long time_ultimo_debounce1 = 0; long time_ultimo_debounce2 = 0; long
time_ultimo_debounce3 = 0; long time_ultimo_debounce4 = 0;
long time_ultimo_debounce5 = 0; long time_ultimo_debounce6 = 0; long
time_ultimo_debounce7 = 0;
int debounce_ok = 0;
int botao1 = 0; int botao2 = 0; int botao3 = 0; int botao4 = 0; int botao5 = 0; int botao6 = 0; int
botao7 = 0; int botao8 = 0;
//Declarações das variáveis de contadores
int count = 0; int count1 = 0; int count2 = 0;

//declarações do display de lcd
#include <LiquidCrystal.h>
LiquidCrystal lcd(12, 14, 11, 7, 8, 9, 10);

//Posicionamento das conexões das válvulas no sistema - lado direito inferior -> superior
//= porta digital 51, 47, 43, 39, 35, 31, 27, 23
//válvulas - lado esquerdo inferior -> superior = 53, 49, 45, 41, 37, 33, 29, 25
int v1 = 23; int v2 = 27; int v3 = 31; int v4 = 33; int v5 = 35; int v6 = 25; int v7 = 29; int v8 =
37; int v9 = 39;

//botões vermelho = porta digital 36; botão 1 = porta digital 38
int pinosbotao[ ] = {38, 40, 42, 44, 46, 48, 50, 52};

//válvulas 1 a 16, 36 é o beep
int pinosvalvula[ ] = {13, 23, 25, 27, 29, 31, 33, 35, 37, 39, 41, 43, 45, 47, 49, 51, 53};

void setup()
{
//configurações das portas digitais como entrada ou saída e mensagem de entrada
for (int a = 0; a < 8; a++){pinMode(pinosbotao[a], INPUT); digitalWrite(pinosbotao[a],
HIGH);}
for (int b = 0; b < 17; b++){pinMode(pinosvalvula[b], OUTPUT);
digitalWrite(pinosvalvula[b], LOW);}
lcd.begin(20, 4); lcd.print(" Bem Vindo "); lcd.setCursor(0, 1); lcd.print("LabQAA -
USP - ESALQ"); delay(3000);
lcd.setCursor(0, 3); lcd.print(" Aguardando "); beep();
}

```

```

void loop()
{
//Rotina de operação se o botão 1 for acionado, comandos iniciais são o debounce,
//"coluna" e o programa específico para análise.
  botao1 = digitalRead(38);
  if (botao1 == 1) {time_ultimo_debounce1 = millis(); debounce_ok = 0;}
  if ((millis() - time_ultimo_debounce1) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
  if (debounce_ok == 1)
    {beep(); lcd.clear(); coluna();}

//Rotina de limpeza se o botão 2 for acionado, comandos iniciais são o debounce.
  botao2 = digitalRead(40);
  if (botao2 == 1) {time_ultimo_debounce2 = millis(); debounce_ok = 0;}
  if ((millis() - time_ultimo_debounce2) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
  if (debounce_ok == 1)
    {for(count = 0; count < 1; count++) {lcd.setCursor(0,0); lcd.print("Preenchendo V6");
  digitalWrite(v6, 1); digitalWrite(v9, 1); delay (200); digitalWrite(v6,0); delay(200);}
    lcd.clear(); lcd.print("Aguardando");} digitalWrite(v9, 0);

//Rotina de Preenchimento das válvulas se o botão 2 for acionado, comandos iniciais são
//o debounce.
  botao3 = digitalRead(42);
  if (botao3 == 1) {time_ultimo_debounce3 = millis(); debounce_ok = 0;}
  if ((millis() - time_ultimo_debounce3) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
  if (debounce_ok == 1)
    {for(count = 0; count < 50; count++)
      {lcd.setCursor(0, 0); lcd.print("Preenchendo bombas");
      digitalWrite(v4, 1); digitalWrite(v2, 1); digitalWrite(v3, 1); delay (200);
      digitalWrite(v2,0); digitalWrite(v3,0); digitalWrite(v9,1); digitalWrite(v7, 1);
  digitalWrite(v6, 1); delay(200);
      digitalWrite(v7, 0); digitalWrite(v6, 0); delay(200);

      botao8 = digitalRead(52);
      if (botao8 == 1) {time_ultimo_debounce2 = millis(); debounce_ok = 0;}
      if ((millis() - time_ultimo_debounce2) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
      if (debounce_ok == 1) {break;}digitalWrite(v9,0); digitalWrite(v4,0);
      }

    {for(count = 0; count < 50; count++)
      {lcd.setCursor(0, 0); lcd.print("limpeza percurso");
      digitalWrite(v4, 1); digitalWrite(v6, 1); digitalWrite(v5, 1); delay (200); digitalWrite(v6,
  0); digitalWrite(v5, 0); delay (200);}}
      lcd.clear(); lcd.print("Aguardando");} digitalWrite(v4, 0);

//Rotina de limpeza da cubeta se o botão 4 for acionado, comandos iniciais são o
// debounce.
  botao4 = digitalRead(44);
  if (botao4 == 1) {time_ultimo_debounce4 = millis(); debounce_ok = 0;}
  if ((millis() - time_ultimo_debounce4) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}

```

```

if (debounce_ok == 1)
  {for(count = 0; count < 1; count++) {lcd.setCursor(0, 0); lcd.print("Limpeza cubeta");
digitalWrite(v5, 1); delay (200); digitalWrite(v5,0); delay(200);}
  lcd.clear( ); lcd.print("Aguardando");}
// daqui para frente não usa

```

**//Rotina de adição de Cálculo se o botão 5 for acionado, comandos iniciais são o //debounce.**

```

botao5 = digitalRead(46);
if (botao5 == 1) {time_ultimo_debounce5 = millis(); debounce_ok = 0;}
if ((millis() - time_ultimo_debounce5) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
if (debounce_ok == 1)
  {for(count = 0; count < 10; count++) {digitalWrite(v9,1); lcd.setCursor(0, 0);
lcd.print("Preenchendo Ca"); digitalWrite(v8, 1);digitalWrite(v1, 1); delay (200);
digitalWrite(v1,0); delay(200);}
  digitalWrite(v8,0);
  for(int count1 = 0; count1 < 10; count1++) {digitalWrite(v6,1); lcd.setCursor(0, 0);
lcd.print("limpando"); delay (200); digitalWrite(v6,0); delay(200);}
  digitalWrite(v9,0);
  lcd.clear( ); lcd.print("Aguardando");} digitalWrite(v4, 0);

```

**//Rotina de limpeza do percurso se o botão 6 for acionado, comandos iniciais são o //debounce.**

```

botao6 = digitalRead(48);
if (botao6 == 1) {time_ultimo_debounce6 = millis(); debounce_ok = 0;}
if ((millis() - time_ultimo_debounce6) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
if (debounce_ok == 1)
  {
  beep(); lcd.setCursor(0, 0); lcd.print("Limpeza percurso");
  for(count = 0; count < 30; count++)
    {
    botao8 = digitalRead(52);
    if (botao8 == 1) {time_ultimo_debounce2 = millis(); debounce_ok = 0;}
    if ((millis() - time_ultimo_debounce2) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
    if (debounce_ok == 1) {break;}
    digitalWrite(v5, 1); delay (200); digitalWrite(v5,0); delay(200);
    lcd.setCursor(0, 1); lcd.print("Ciclo"); lcd.print(" #"); lcd.print(count + 1); lcd.print(" ");
    lcd.print((count+1)*100/30); lcd.print("%");
    }
  lcd.clear( ); delay(500); beep(); lcd.setCursor(0, 0); lcd.print("Aguardando");
  }

```

**//Rotina de limpeza geral se o botão 7 for acionado, comandos iniciais são o debounce.**

```

botao7 = digitalRead(50);
if (botao7 == 1) {time_ultimo_debounce7 = millis(); debounce_ok = 0;}
if ((millis() - time_ultimo_debounce7) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
if (debounce_ok == 1)
  {for(count = 0; count < 1; count++) {lcd.setCursor(0, 0); lcd.print("Preenchendo V6");
digitalWrite(v7, 1); digitalWrite(v6, 1); digitalWrite(v4, 1); delay (200); digitalWrite(v6,0);
delay(200);}

```

```

    lcd.clear( ); lcd.print("Aguardando"); digitalWrite(v4, 0); digitalWrite(v7, 0); }
}
void retorno() { }
//-----
int carregador = 50;

void coluna()
{
  beep(); beep(); beep();
//geral
  for (int c = 0; c < 1; c++)
  {

    botao8 = digitalRead(52);
    if (botao8 == 1) {time_ultimo_debounce2 = millis(); debounce_ok = 0;}
    if ((millis() - time_ultimo_debounce2) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
    if (debounce_ok == 1) {break;}

//Adição de solução mehlich etapa de limpeza do solo
    digitalWrite(v9,1);
    for(int contadorA = 0; contadorA < 250; contadorA++)
    {lcd.clear(); lcd.setCursor(0,0); lcd.print("Limpeza Mehlich: "); lcd.print((contadorA
*100)/250);
    digitalWrite(v6, 1); delay (200); digitalWrite(v6, 0); delay (200);
    botao8 = digitalRead(52);
    if (botao8 == 1) {time_ultimo_debounce2 = millis(); debounce_ok = 0;}
    if ((millis() - time_ultimo_debounce2) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
    if (debounce_ok == 1) {break;}}
    digitalWrite(v9,0);

//Leitura do sinal de cálcio extraído por mehlich
    for(int ciclo = 0; ciclo < 1; ciclo++)
    { lcd.clear(); lcd.setCursor(0,0); lcd.print("Pico Mehlich ");
      botao8 = digitalRead(52);
      if (botao8 == 1) {time_ultimo_debounce2 = millis(); debounce_ok = 0;}
      if ((millis() - time_ultimo_debounce2) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
      if (debounce_ok == 1) {break;}
      //ciclos
      for (int x = 0; x < 5; x++)
      { botao8 = digitalRead(52);
        if (botao8 == 1) {time_ultimo_debounce2 = millis(); debounce_ok = 0;}
        if ((millis() - time_ultimo_debounce2) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
        if (debounce_ok == 1) {break;}}

      lcd.setCursor(0,1); lcd.print("Repeticao : "); lcd.print(ciclo + 1);
//Adição da amostra
      for(int contadorA = 0; contadorA < 5; contadorA++)
      {digitalWrite(v6, 1); delay (200);digitalWrite(v6, 0); delay (200);

```

```

    botao8 = digitalRead(52);
    if (botao8 == 1) {time_ultimo_debounce2 = millis(); debounce_ok = 0;}
    if ((millis() - time_ultimo_debounce2) > debounce_delay) {debounce_ok =
1;}

    if (debounce_ok == 1) {break;}}
//Adição de cpc
for(int contadorCPC = 0; contadorCPC < 1; contadorCPC++)
    {digitalWrite(v2, 1); delay (200);digitalWrite(v2, 0); delay (200);
    botao8 = digitalRead(52);
    if (botao8 == 1) {time_ultimo_debounce2 = millis(); debounce_ok = 0;}
    if ((millis() - time_ultimo_debounce2) > debounce_delay) {debounce_ok =
1;}

    if (debounce_ok == 1) {break;}}
//Adição de tampao
for(int contadorTP = 0; contadorTP < 1; contadorTP++)
    {digitalWrite(v3, 1); delay (200);digitalWrite(v3, 0); delay (200);
    botao8 = digitalRead(52);
    if (botao8 == 1) {time_ultimo_debounce2 = millis(); debounce_ok = 0;}
    if ((millis() - time_ultimo_debounce2) > debounce_delay) {debounce_ok =
1;}

    if (debounce_ok == 1) {break;}}
}

```

#### **//Inserção do carregador**

```

for(int contadorT = 0; contadorT < 100; contadorT++)
    {lcd.clear(); lcd.setCursor(0,0); lcd.print("carregador pico:");
lcd.print((contadorT*100)/100);
    digitalWrite(v5, 1); lcd.setCursor(0, 2); lcd.print("carregador:
");lcd.setCursor(13, 2);lcd.print(" "); lcd.setCursor(13, 2); lcd.print((contadorT +
1)*100/100); delay (200); digitalWrite(v5,0); delay(200);
    lcd.setCursor(18, 2); lcd.print("%");
    botao8 = digitalRead(52);
    if (botao8 == 1) {time_ultimo_debounce2 = millis(); debounce_ok = 0;}
    if ((millis() - time_ultimo_debounce2) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
    if (debounce_ok == 1) {break;}}
}

```

#### **//Adição de Ca para saturação dos sitios**

```

digitalWrite(v8,1); digitalWrite (v9,1);
for(int contadorA = 0; contadorA < 5; contadorA++)
    {lcd.clear(); lcd.setCursor(0,0); lcd.print("adicao Ca:"); lcd.print(contadorA + 1);
    digitalWrite(v1, 1); delay (200);digitalWrite(v1, 0); delay (200);
    botao8 = digitalRead(52);
    if (botao8 == 1) {time_ultimo_debounce2 = millis(); debounce_ok = 0;}
    if ((millis() - time_ultimo_debounce2) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
    if (debounce_ok == 1) {break;}}
digitalWrite(v8,0); digitalWrite(v9,0);
}

```

#### **//limpeza do excesso de Ca**

```

digitalWrite(v9,1); digitalWrite(v7,1);
for(int contadorA = 0; contadorA < 500; contadorA++)

```

```

        {lcd.clear(); lcd.setCursor(0,0); lcd.print("limpeza Ca:");
lcd.print((contadorA*100)/500);
        digitalWrite(v6, 1); delay (200); digitalWrite(v6, 0); delay (200);
        botao8 = digitalRead(52);
        if (botao8 == 1) {time_ultimo_debounce2 = millis(); debounce_ok = 0;}
        if ((millis() - time_ultimo_debounce2) > debounce_delay) {debounce_ok =
1;}

        if (debounce_ok == 1) {break;}}
        digitalWrite(v9,0); digitalWrite(v7,0);

```

**//Leitura do sinal para garantir que o excesso de Ca foi removido (água)**

```

for(int ciclo = 0; ciclo < 1; ciclo++)
{ botao8 = digitalRead(52);
if (botao8 == 1) {time_ultimo_debounce2 = millis(); debounce_ok = 0;}
if ((millis() - time_ultimo_debounce2) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
if (debounce_ok == 1) {break;}
//ciclos
for (int x = 0; x < 5; x++)
{ lcd.clear(); lcd.setCursor(0,0); lcd.print("Pico H2O:"); lcd.print(x + 1);
botao8 = digitalRead(52);
if (botao8 == 1) {time_ultimo_debounce2 = millis(); debounce_ok = 0;}
if ((millis() - time_ultimo_debounce2) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
if (debounce_ok == 1) {break;}
lcd.setCursor(0,1); lcd.print("Repeticao : "); lcd.print(ciclo + 1);

```

**//Adição da amostra**

```

digitalWrite(v7, 1);
for(int contadorA = 0; contadorA < 5; contadorA++)
{digitalWrite(v6, 1); delay (200);digitalWrite(v6, 0); delay (200);
botao8 = digitalRead(52);
if (botao8 == 1) {time_ultimo_debounce2 = millis(); debounce_ok = 0;}
if ((millis() - time_ultimo_debounce2) > debounce_delay) {debounce_ok =
1;}

if (debounce_ok == 1) {break;}}

```

**//Adição do cpc**

```

for(int contadorCPC = 0; contadorCPC < 1; contadorCPC++)
{digitalWrite(v2, 1); delay (200);digitalWrite(v2, 0); delay (200);
botao8 = digitalRead(52);
if (botao8 == 1) {time_ultimo_debounce2 = millis(); debounce_ok = 0;}
if ((millis() - time_ultimo_debounce2) > debounce_delay) {debounce_ok =
1;}

if (debounce_ok == 1) {break;}}

```

**//Adição do tampao**

```

for(int contadorTP = 0; contadorTP < 1; contadorTP++)
{digitalWrite(v3, 1); delay (200);digitalWrite(v3, 0); delay (200);
botao8 = digitalRead(52);
if (botao8 == 1) {time_ultimo_debounce2 = millis(); debounce_ok = 0;}
if ((millis() - time_ultimo_debounce2) > debounce_delay) {debounce_ok =
1;}

if (debounce_ok == 1) {break;}} digitalWrite(v7, 0);

```

```

//Adição do carregador
for(int contadorT = 0; contadorT < 100; contadorT++)
  { lcd.clear(); lcd.setCursor(0,0); lcd.print("carregador H2O:");
  lcd.print((contadorT*100)/100);
  digitalWrite(v5, 1); delay (200); digitalWrite(v5,0); delay(200);
  botao8 = digitalRead(52);
  if (botao8 == 1) {time_ultimo_debounce2 = millis(); debounce_ok = 0;}
  if ((millis() - time_ultimo_debounce2) > debounce_delay) {debounce_ok =
1;}
  if (debounce_ok == 1) {break;}}
}

//Rotina para extração do Ca adsorvido - mehlich
for(int ciclo = 0; ciclo < 100; ciclo++)
  { botao8 = digitalRead(52);
  if (botao8 == 1) {time_ultimo_debounce2 = millis(); debounce_ok = 0;}
  if ((millis() - time_ultimo_debounce2) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
  if (debounce_ok == 1) {break;}
  lcd.setCursor(0,0); lcd.print("Extracao : "); lcd.print((ciclo*100)/100);lcd.print("
%");

//Adição de alíquota da amostra
for(int contadorA = 0; contadorA < 5; contadorA++)
  {lcd.setCursor(0,1); lcd.print("Amostra : "); lcd.print(contadorA +1);
  digitalWrite(v6, 1); delay (200);digitalWrite(v6, 0); delay (200);
  botao8 = digitalRead(52);
  if (botao8 == 1) {time_ultimo_debounce2 = millis(); debounce_ok = 0;}
  if ((millis() - time_ultimo_debounce2) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
  if (debounce_ok == 1) {break;}}

//Adição de cpc
for(int contadorCPC = 0; contadorCPC < 1; contadorCPC++)
  {lcd.setCursor(0,1); lcd.print("CPC : "); lcd.print(contadorCPC +1);
  digitalWrite(v2, 1); delay (200);digitalWrite(v2, 0); delay (200);
  botao8 = digitalRead(52);
  if (botao8 == 1) {time_ultimo_debounce2 = millis(); debounce_ok = 0;}
  if ((millis() - time_ultimo_debounce2) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
  if (debounce_ok == 1) {break;}}

//Adição de tampao
for(int contadorTP = 0; contadorTP < 1; contadorTP++)
  {lcd.setCursor(0,1); lcd.print("Tampao : "); lcd.print(contadorTP +1);
  digitalWrite(v3, 1); delay (200);digitalWrite(v3, 0); delay (200);
  botao8 = digitalRead(52);
  if (botao8 == 1) {time_ultimo_debounce2 = millis(); debounce_ok = 0;}
  if ((millis() - time_ultimo_debounce2) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
  if (debounce_ok == 1) {break;}}

//Adição do carregador
for(int contadorT = 0; contadorT < 100; contadorT++)

```

```
        {digitalWrite(v5, 1); lcd.setCursor(0, 2); lcd.print("carregador:");
lcd.setCursor(13, 2);lcd.print("  "); lcd.setCursor(13, 2); lcd.print((contadorT +
1)*100/100); delay (200); digitalWrite(v5,0); delay(200);
        lcd.setCursor(18, 2); lcd.print("%");
        botao8 = digitalRead(52);
        if (botao8 == 1) {time_ultimo_debounce2 = millis(); debounce_ok = 0;}
        if ((millis() - time_ultimo_debounce2) > debounce_delay) {debounce_ok = 1;}
        if (debounce_ok == 1) {break;}}

        beep(); beep(); lcd.clear(); lcd.print(" Bem Vindo "); lcd.setCursor(0, 1);
lcd.print("LabQAA - USP - ESALQ"); lcd.setCursor(0, 3); lcd.print(" Aguardando ");
beep();
        retorno();

}
```