

**DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO E CARBONATO EM
AMOSTRAS COMERCIAIS POR SISTEMA EM FLUXO,
EMPREGANDO POTENCIOMETRIA DIRETA COM
ELETRODO COMPOSTO**

**DETERMINATION OF NITROGEN AND CARBONATE IN
COMMERCIAL SAMPLES BY A FLOW SYSTEM, USING
DIRECT POTENTIOMETRY WITH COMPOUND
ELECTRODE**

SAMARINA DE JESUS RODRIGUES BARRETO

Mestranda em Engenharia Agrícola, UEG-CET, Anápolis / GO
samarinabarreto0@gmail.com

CAIO LEITE DE OLIVEIRA

Graduando em Química Industrial UEG-CET, Anápolis / GO
oliveira.caio1002@gmail.com

LIS VIEIRA

Graduanda em Farmácia, UEG-CET, Anápolis / GO
lis.vieira.07@gmail.com

ORLENE SILVA DA COSTA

Docente da UEG-CCET-CEPEC, Anápolis / GO
orlene.costa@ueg.br

VIVIANE GOMES BONIFÁCIO

Docente da UEG-CET-CEPEC, Anápolis / GO
viviane.bonifacio@ueg.br

JONAS ALVES VIEIRA

Docente da UEG-CET-CEPEC, Anápolis / GO
jonas@ueg.br

Resumo: O nitrogênio é o mais importante nutriente para as plantas, por ser componente da molécula de clorofila, dos aminoácidos e dos hormônios vegetais, estando diretamente associado à atividade fotossintética, aos processos de multiplicação e expansão celular. Normalmente a nutrição é feita por meio da adição de adubo mineral nitrogenado o que resulta nas formas inorgânicas de amônia (NH_3) e nitrato (NO_3^-), que depende da exigência da cultura e do histórico da área ou situação em que é explorada. O calcário por se trata de fertilizante que regular o pH do solo, numerosos estudos enfatizam a importância da presença dos íons Ca^{2+} e CO_3^{2-} na superestrutura da calcita, que se encarrega de controlar os mecanismos que regem a cinética de adsorção do substrato em sua superestrutura. Dependendo da indústria, o carbonato de cálcio pode ser usado como carreador, extensor, pigmento e antiácido em uma variedade de produtos (incluindo os de papel e celulose, cosméticos, têxteis, lubrificantes e alimentos). O sistema de Análise por injeção em fluxo (FIA) possibilita a determinação de substâncias químicas na fase gasosa. Este sistema apresenta vantagens como rapidez, precisão e economia tanto de reagente quanto de amostra, além de apresentar um custo relativamente baixo que nem sempre são observados nas metodologias. O (FIA) apresenta como maior vantagem a minimização da interferência humana nas análises químicas, diminuindo erros de diferentes fontes. Os eletrodos compostos consistem basicamente de um eletrodo de vidro combinado, envolvido por uma solução eletrolítica dentro

de uma membrana semipermeável, feita de borracha, teflon ou polietileno. Esse trabalho teve como objetivo determinar nitrogênio e carbonato em fertilizantes. Considera bons resultados conforme a exatidão. 97,96% para carbonato na amostra de calcário e de 91,34% para o nitrogênio na amostra de verde foliar.

Palavras-chave: Análises, Fertilizantes, Potenciometria e Sistema FIA.

Abstract: Nitrogen is the most important nutrient for plants, as it is a component of the chlorophyll molecule, amino acids and plant hormones, and is directly associated with photosynthetic activity, cell multiplication and expansion processes. Nutrition is usually done by adding mineral nitrogen fertilizer, which results in the inorganic forms of ammonia (NH₃) and nitrate (NO₃⁻), which depends on the requirement of the crop and the history of the area or situation in which it is exploited. Since limestone is a fertilizer that regulates soil pH, numerous studies emphasize the importance of the presence of Ca²⁺ and CO₃²⁻ ions in the calcite superstructure, which is responsible for controlling the mechanisms that govern the substrate adsorption kinetics in its superstructure. Depending on the industry, calcium carbonate can be used as a carrier, extender, pigment and antacid in a variety of products (including pulp and paper, cosmetics, textiles, lubricants and food). The Flow Injection Analysis (FIA) system enables the determination of chemical substances in the gaseous phase. This system has advantages such as speed, accuracy and economy of both reagent and sample, in addition to having a relatively low cost that are not always observed in methodologies. The (FIA) has the greatest advantage of minimizing human interference in chemical analyses, reducing errors from different sources. Composite electrodes basically consist of a combined glass electrode, surrounded by an electrolyte solution inside a semipermeable membrane, made of rubber, teflon or polyethylene. This work aimed to determine nitrogen and carbonate in fertilizers. Considers good results according to accuracy. 97.96% for carbonate in the limestone sample and 91.34% for nitrogen in the green leaf sample.

Keywords: Analysis, Fertilizers, Potentiometry and FIA System.

Introdução

O gás nitrogênio representa cerca de 78% do volume da atmosfera e é encontrado na forma de moléculas de N₂, um gás inerte formado por dois átomos de nitrogênio (N) ligados por uma ligação covalente tripla extremamente estável. Dessa forma, a maioria dos seres vivos não tem acesso ao nitrogênio, e é necessária uma quantidade significativa de energia para romper essa ligação, o que resulta nas formas inorgânicas de amônia (NH₃) e nitrato (NO₃⁻). Esse processo de produção de reação química, conhecido como fixação de nitrogênio, pode ocorrer natural ou artificialmente (NETO & SILVA, p. 144, 2016).

A maior parte do Nitrogênio disponível às culturas provém da fertilização nitrogenada dos solos agrícolas. Estudos prévios da disponibilidade de nitrogênio no solo e em amostras do fertilizante é imprescindível para garantia da qualidade da lavoura (GUIMARÃES & DEUS, 2021).

A determinação de nitrogênio é de grande interesse na análise de diversas amostras, principalmente as relacionadas ao solo. O nitrogênio é o mais importante nutriente para as plantas, por ser componente da molécula de clorofila, dos aminoácidos e dos hormônios vegetais, estando diretamente associado à atividade fotossintética, aos processos de multiplicação e expansão celular. (CARVALHO & ZABOT 2012).

Por essas razões uma atenção especial é dada ao suprimento de nitrogênio para cada cultura. Normalmente a nutrição é feita por meio da adição de adubo mineral nitrogenado, que depende da

exigência da cultura e do histórico da área ou situação em que é explorada (DE MELLO PRADO, 2021).

Mais de 90% do N está localizado na fração orgânica do solo, que serve como reserva significativa de formas mais prontamente disponíveis, como nitrato e amônia. Apesar de representarem uma pequena parcela do N total, essas formas minerais são extremamente importantes do ponto de vista nutricional, pois são as que são absorvidas pelas plantas e microrganismos (MORO, 2013).

O carbonato de cálcio (CaCO_3) ou calcita é derivado de rocha, solo ou morena. Numerosos estudos enfatizam a importância da presença dos íons Ca^{2+} e CO_3^{2-} na superestrutura da calcita, que se encarrega de controlar os mecanismos que regem a cinética de adsorção do substrato em sua superestrutura (SANTANA, 2014).

Na natureza, pode-se também encontrar, disponíveis nas formas amorfa ou hidratada estão o carbonato de cálcio e o carbonato de cálcio monohidratado ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e o carbonato de cálcio hexahidratado ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), respectivamente (MIRANDA, 2019).

O carbonato de cálcio utilizado como fertilizante é para a correção do pH do solo. Porém a depender do tipo de indústria, o carbonato de cálcio pode ser usado como carreador, extensor, pigmento e antiácido em uma variedade de produtos (incluindo os de papel e celulose, cosméticos, têxteis, lubrificantes e alimentos). Devido à sua pureza, opacidade, grau de brancura, morfologia, reologia, área superficial específica, distribuição granulométrica e capacidade de absorção (ALDEA *et al.*, 2016; ALTINER, 2018).

As metodologias desenvolvidas para determinação de nitrogênio total apresentam muitas dificuldades além de serem bastante imprecisas. O método Kjeldahl é a técnica mais antiga aplicada à determinação do nitrogênio na forma de íon amônio, as metodologias mais atuais são: espectrofotometria, colorimétrico de Berthelot, a titulação usando eletrodo íon seletivo (PLÁCIDO, 2017).

Tanto o carbonato quanto o íon amônio é capaz de formar gás mediante reações químicas. O carbonato na presença de ácido forma o dióxido de carbono enquanto o íon amônio na presença de base forma amônia. Esta característica pode ser aproveitada para determinação destas espécies químicas sem a interferência de outros compostos presentes nas amostras. Além das metodologias apresentadas acima, o sistema de injeção em fluxo capaz de determinar compostos na fase gasosa, este sistema apresenta vantagens como rapidez, precisão e economia tanto de reagente quanto de amostra, além de apresentar um custo relativamente baixo que nem sempre são observados nas demais metodologias (BENIGNO, *et al.*, 2011).

Fertilizantes são compostos usados para armazenar nutrientes do solo e das plantas. Eles podem ser de origem orgânica, mineral ou organomineral e são amplamente utilizados na agricultura e na agricultura doméstica para aumentar a fertilidade do solo, proteger contra doenças, aumentar a produção de frutas e promover o desenvolvimento de plantas e vegetais. Cerca de metade da produção cultural total do mundo é atribuída a fertilizantes, que fornecem alimentos, forragem, fibras e combustível alternativo para uma população que eventualmente irar crescer antes da metade do século XXI, chegando a 9 bilhões até 2050 (REETZ, 2017).

O sistema de análise por injeção em fluxo (FIA) apresenta como maior vantagem a minimização da interferência humana nas análises químicas, diminuindo erros de diferentes fontes. O sistema FIA foi proposto a cerca de trinta anos, e tem como princípio a confluência entre soluções de amostra e reagente em um circuito reacional fechado. A amostra é inserida em um fluxo carregador e o reagente é adicionado à amostra durante o percurso até um detector (BENIGNO, *et al.*, 2011).

Os mais diversos detectores químicos têm sido acoplados ao sistema de injeção em fluxo, dentre os mais utilizados encontra-se o método potenciométrico. O princípio básico da potenciometria é a determinação da concentração de uma espécie iônica através da medida da diferença de potencial. Os eletrodos íons-seletivos são acessórios que constituem grandes interesses em química analítica, principalmente por envolver aparelhos pouco onerosos (LUZ *et al.*, 2018).

Os eletrodos compostos consistem basicamente de um eletrodo de vidro combinado, envolvido por uma solução eletrolítica dentro de uma membrana semipermeável, feita de borracha, teflon ou polietileno. Quando o CO₂ por exemplo, difunde-se através da membrana semipermeável, gera uma diminuição do pH no compartimento do eletrólito. A resposta do eletrodo de vidro à mudança do pH é uma medida da concentração de CO₂ resultante da reação. Outros gases ácidos ou alcalinos, incluindo NH₃, SO₂, H₂S, etc. Podem ser detectados de forma semelhante (OLIVEIRA & FERNANDES, 2016).

Objetivou-se no presente trabalho, desenvolver e construir um sistema em fluxo contínuo com detecção potenciométrica, e com eletrodo composto, para determinação quantitativa de nitrogênio e carbonato em amostras de fertilizantes. Dentre os objetivos específicos, cita-se: 1) Avaliar a viabilidade do sistema proposto para efetuar a determinação de Carbonato e de Nitrogênio na forma de íons em diferentes tipos de amostras. 2) Construir a curva de calibração utilizado soluções padrão de carbonato de sódio para a determinação de carbonato e de sulfato de amônio para determinação de amônia.

Procedimentos de trabalho

Preparo das soluções de amostra para análise de Nitrogênio

Reagentes e soluções

Todas as soluções utilizadas foram preparadas empregando-se reagentes de pureza analítica e água deionizada como solvente.

- Ácido sulfúrico $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, reagente para determinação de carbonato;
- Hidróxido de sódio $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, reagente para determinação de Nitrogênio na forma de amônia;
- Soluções padrão de carbonato de sódio nas concentrações $0,002 \text{ mol.L}^{-1}$; $0,003 \text{ mol.L}^{-1}$; $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$; $0,008 \text{ mol.L}^{-1}$; $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$; $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$; $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Preparadas por diluição adequada de uma solução estoque de carbonato de sódio 1 mol.L^{-1} .
- Soluções padrão de sulfato de amônio nas concentrações $0,002 \text{ mol.L}^{-1}$; $0,003 \text{ mol.L}^{-1}$; $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$; $0,008 \text{ mol.L}^{-1}$; $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$; $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$; $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Preparadas por diluição adequada de uma solução estoque de sulfato de amônio 1 mol.L^{-1} .
- Solução receptora: preparada a partir de água destilada, tratada com hidróxido de sódio obtendo-se pH com caráter alcalino para a análise do carbonato.
- Solução receptora: preparada a partir de água destilada, tratada com HCl obtendo-se pH com caráter ácido para a análise do nitrogênio.

Equipamentos e vidrarias

- Sistema em fluxo constituído de um injetor comutador, construído em acrílico;
- Tubos de poliestireno de 0,8 mm de diâmetro interno;
- Bomba peristáltica (Milan, modelo 204);
- Câmara de difusão gasosa construída com duas placas de acrílico, composta por uma membrana de teflon;
- Medidor de pH (Digimed, modelo DMPH-2).
- Cella potenciométrica construída em acrílico.

- Eletrodo de vidro combinado.
- Balança analítica da marca Gehaka

Procedimentos experimentais

Preparo das soluções de amostra para análise de Nitrogênio

No Quadro 1 tem-se os componentes das amostras para o nitrogênio.

Quadro 1: Componentes das amostras de Nitrogênio

Componentes	NPK %	Samambaia %	Cactos e Suculentas %	Verde Foliar%
N ₂	20	12	8	15
P ₂ O ₅	20	8	9	
K ₂ O	10	6	9	
Cálcio	10,6		1,1	0,4
Enxofre	9,3		3,2	3,2
Magnésio			1	0,5
Zinco			0,06	
Cobre			0,08	0,05
Boro			0,08	
Manganês			0,04	

Fonte: OLIVEIRA, C. L. et al.

As amostras contendo nitrogênio foram obtidas a partir dos fertilizantes NPK, Samambaia, Cactos e Suculentas e Verde Foliar, adquirido em supermercado e casa de lavoura em Anápolis-GO. Já O fertilizante NPK estudado foi o misto que estava na forma granulada, o fertilizante de Samambaia empregado foi o misto e o fertilizante Verde Foliar para folhas misto.

As amostras contendo nitrogênio foram obtidas a partir dos fertilizantes NPK, Samambaia, Cactos e Suculentas e Verde Foliar, adquirido em supermercado e casa de lavoura em Anápolis-GO.

O fertilizante NPK estudado foi o misto que estava na forma granulada. Para a dissolução, pesou-se aproximadamente 100 g macerou-se até a homogeneização. Pesou-se 1 g da amostra macerada e transferiu-se para um béquer e solubilizou-se em água deionizada. Em seguida transferiu-se cuidadosamente para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água deionizada.

O fertilizante de Samambaia empregado foi o misto, que já estava na forma de pastilha, e para a dissolução foi feito o mesmo processo da amostra NPK, preparando assim 100mL de solução com água deionizada.

O fertilizante de Cactos e Suculentas empregado foi o misto, o mesmo já se encontrava na forma de farelo, pesou-se 1g da amostra e preparou-se 100mL de Solução com água deionizada.

O fertilizante Verde Foliar para folhas misto, o mesmo estava no estado líquido onde foi realizado a sua diluição, medindo o volume de 2 mL do fertilizante e completando 100 mL com água deionizada.

Preparo das soluções das amostras para análise de CO_3^{2-}

No Quadro 3 tem-se os componentes das amostras de carbonato.

Quadro 3: Componentes das amostras de Carbonato.

Componentes das amostras	magnésia bisurada Mg	calcário %	NaHCO_3 %
CaCO_3	521	30	
MgCO_3	67	30	
NaHCO_3	63,7		100
$\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$	3,3		

Fonte: OLIVEIRA. C. L. et al. 2023.

As amostras contendo carbonato, pastilha magnésia bisurada, calcário e bicarbonato de sódio foram obtidas em farmácia, supermercado e doação em Anápolis-GO.

A pastilha Magnésia Bisurada mista foi preparada uma solução com uma massa de 1,229 g diluído com água deionizada e transferiu-se para um balão de 200 mL completando até o menisco com água deionizada. outra solução foi preparada com comprimido de peso igual a 1235 g diluiu-se com 20 mL de álcool etílico em seguida transferiu-se para um balão Volumétrico de 200 mL completando com água deionizada.

A amostra de calcário um pó misto, foi preparado a partir de 0,1g diluído em HNO_3 (1:5), após a diluição transferiu-se para um balão de 100 mL e completou-se com água deionizada.

Para o preparo da amostra de bicarbonato de sódio, pesou-se 1 g preparar a solução de amostra com 100 mL de água deionizada num balão volumétrico.

As análises químicas foram efetuadas empregando um sistema em fluxo, cujo módulo de análise está representado na Figura 2. As determinações analíticas fundamentaram-se na variação de pH da solução receptora. A alteração do pH é proporcional ao produto resultante da reação química que ocorre no percurso analítico do sistema.

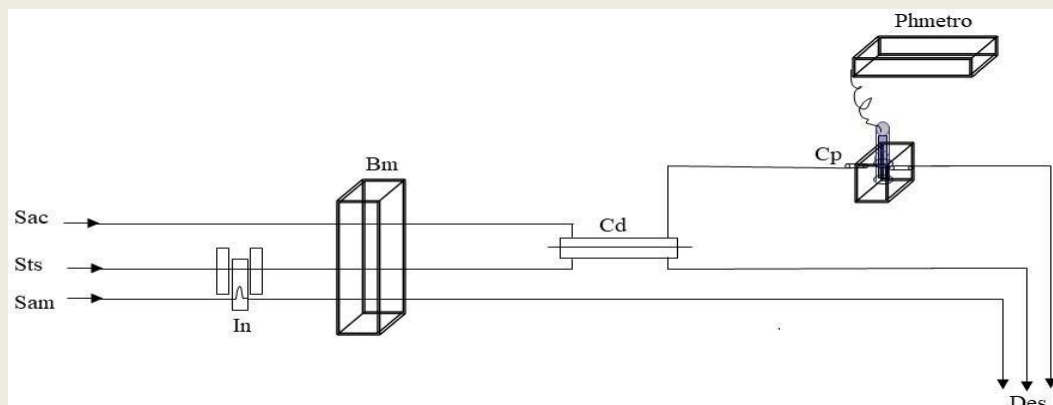
A mistura flui pela bobina de reação até a câmara de separação, onde o gás é separado do meio reacional, o mesmo entra em contato com a solução receptora que o leva até o detector (célula

potenciométrica do pHmetro) sendo descartado posteriormente. A solução receptora é mantida em torno de $\text{pH} = 3,09$ para a determinação do N_2 , e de $\text{pH} = 8,45$ para a determinação do CO_3^{2-} , quando recebe o produto da reação, esse pH é alterado proporcionalmente à concentração do produto resultante, que evidentemente é proporcional a quantidade do analito na solução da amostra inserida. Esses procedimentos caracterizam o sistema FIA com detecção potenciométrica usando eletrodo composto.

Funcionamento do Sistema em Fluxo

O sistema em fluxo contínuo utilizado, foi construído nos laboratórios do Câmpus Central – Sede: Anápolis - CET, conforme a **Figura 2**. Constituído de um injetor comutador circular construído em placas de acrílico, contendo uma alça de amostragem para delimitação do volume da solução de amostra; tubos detygon para promover o bombeamento das soluções; tubos de polietileno de 0,8 mm de diâmetro interno, para inserção e canalizações das soluções de amostra e reagentes no percurso analítico do sistema em fluxo; uma bomba peristáltica (Milan, modelo 204); um pHmetro com eletrodo de vidro combinado; uma célula potenciométrica (eletrodo de vidro combinado, acoplado em um suporte de acrílico); uma câmara de separação de gás por difusão gasosa, para a separação de gases gerados por reações químicas no meio reacional.

Figura 2 - Módulo de análise do sistema em fluxo. St_s = solução transportadora, H_2SO_4 0,2 molL⁻¹; Sa_m = solução da amostra; Sa_c = solução aceptora; In = injetor proporcional circular (rotativo); Bp = bomba peristáltica; Cp = Celular potenciometrica; Cd = câmara de difusão (separação); Dt = detector, pHmetro; Des = descarte final dos resíduos da mistura das soluções.



Fonte: OLIVEIRA. C. L. et al., 2023.

Descrição do funcionamento do sistema em fluxo.

Conforme representado no módulo de análise da **Figura 2**, a solução transportadora flui passando pela câmara de difusão gasosa, chegando até o descarte. Destacando-se que a própria solução de reagente (H_2SO_4 ou NaOH) foram usadas como solução transportadora.

A solução acceptora percorre o caminho passando pela câmara de difusão (Cd), pela célula potenciométrica (Cp), sendo em seguida descartado no frasco de descarte. A solução de amostra é injetada somente no momento da amostragem, a solução é inserida até encher a alça de amostragem acoplada à parte central do injetor, a qual tem um volume de 200 μl da solução da amostra. Em seguida move-se o injetor acoplado a alça de amostragem no caminho da solução transportadora, H_2SO_4 $0,2 \text{ molL}^{-1}$ ou NaOH $0,2 \text{ molL}^{-1}$, uma vez que ambas soluções são usadas também como reagentes sendo: o de H_2SO_4 usada na determinação de carbonato e a de NaOH , na determinação de nitrogênio.

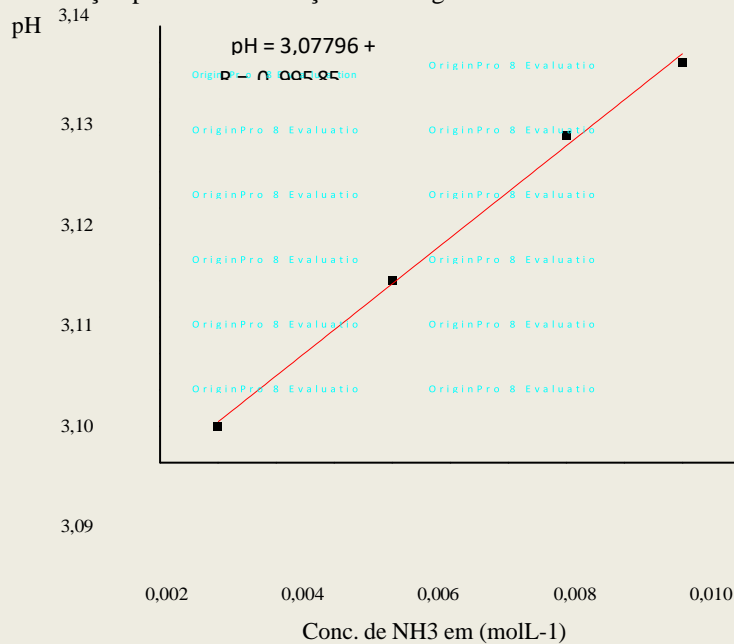
A solução transportadora, tem a função de transportar a alíquota da solução de amostra que percorre o caminho descrito na Figura 2, passando pela câmara de difusão (Cd), indo para o descarte. Na câmara de difusão, o gás produto da reação química é separado do meio reacional, intercalando-se na solução acceptora, que flui passando pela célula potenciométrica, podendo gerar uma alteração na leitura da linha de base, gerando assim um sinal analítico, proporcional à concentração do gás gerado no meio reacional.

Resultados e discussão

Os resultados das análises encontram-se representado nos gráficos das Figura 1 e 2 e nas Tabelas 1 e 2 a abaixo. Os resultados obtidos na análise das soluções padrão contendo Nitrogênio encontram-se representados na Figura 3. Onde encontra-se o gráfico da curva de calibração para soluções padrão na faixa de concentração de $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ o mesmo foi utilizado para a construção da equação da reta por um edito software.

No gráfico da figura 3, em função da concentração das soluções padrão observar-se uma reta crescente indicando a formação do íon NH_4 (aq) e confirmando a geração de íons OH^- na variação do pH na solução acceptora, com os resultados de calibração obteve-se a equação da reta com um ótimo coeficiente de relação $R = 0,99211$

Figura 3 - Curva de calibração para a determinação de nitrogênio.



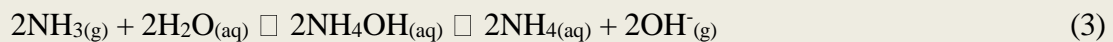
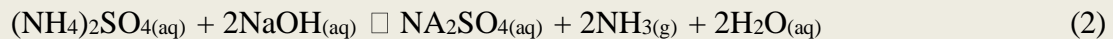
Fonte: OLIVEIRA. C. L. et al..

Equação 1: equação da reta $pH = 3,07956 + 6,15044 * [(NH_4)_2SO_4]$ para nitrogênio.

Isolando a concentração tem a seguinte Equação 1.

$$(NH_4)_2SO_4 = \frac{pH + 3,07956}{6,15044} \quad (1)$$

Os mecanismos das reações químicas que ocorre na determinação de nitrogênio na forma de amônia se encontra representado nas equações 1 e 2 abaixo. Equações da reação:



Com as equações de reação e possível observar que a $[NH_3]$ é igual a $[N]$ que é o dobro da $[(NH_4)_2SO_4]$, utilizando essa informação e a Equação 1 calculou-se a concentração e teor experimental de nitrogênio nas amostras de fertilizantes que se encontram descritos na **Tabela 1**.

Tabela 1: resultados de Nitrogênio, referentes a determinação de Nitrogênio nas amostras de fertilizantes, massa e volume utilizado na preparação da solução e o teor de referência.

Amostras	Massa da amostra g	Volume da amostra mL	Massa de N g	Teor de N %	Teor de referencial %	Exatidão%
NPK	1	100	0,1493	14,93	20	74,65
Samambaia	1	100	0,0503	5,03	10	50,3
Cactos e Suculentas	1	100	0,0366	3,66	8	45,75
Verde Foliar	2 MI	10	0,2741	13,7	15	91,34

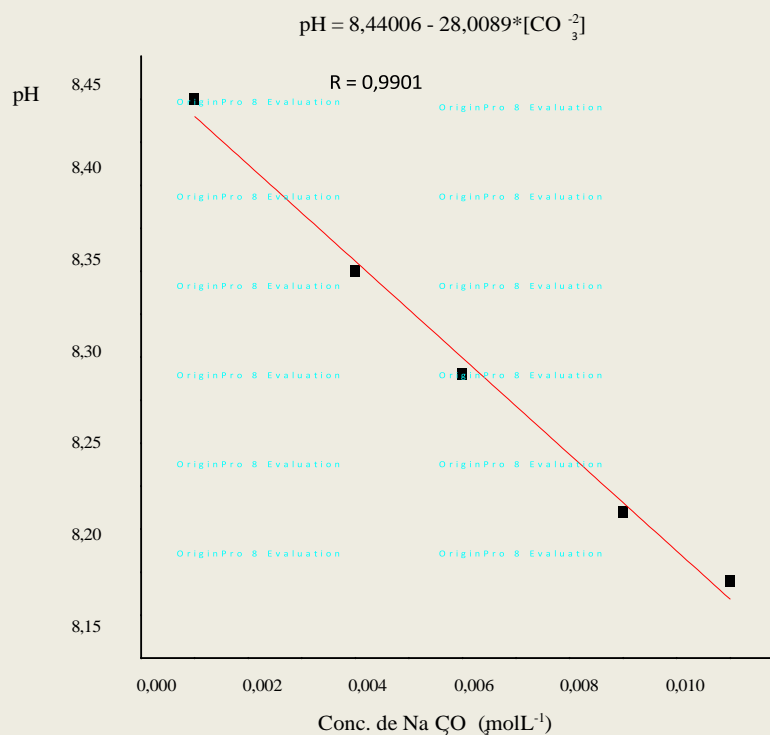
Fonte: OLIVEIRA. C. L. et al..

Os resultados para amostras de NPK; Samambaia e Cactos/Suculentas obtidos, não foram os esperados. Pois para a validação do sistema em FIA os valores dos teores experimental e de referência, devem ser mais próximos. Assim, apresentariam um melhor resultado, com maior exatidão. A baixa exatidão pode ter sido causada pela perda do analito, por estar no estado gasoso ou por ter volatilizado, para evitar a perda do analito faz se necessário a preparação da amostra quando for realiza de imediato a análise. Outra possibilidade é de que o teor do fertilizante não esteja conforme a especificação descrita no rótulo da embalagem. Por fim, o valor do resultado pode ter sido obtido em razão das possíveis falhas na análise utilizada.

Para a amostra de Verde foliar o resultando apresentou melhor exatidão, com um valor de 91,34%. Essa diferença pode ter sido por que a amostra já se encontrava- se no estado liquido, onde fez-se necessário realizar somente uma diluição da mesma. Obtendo um valor mais satisfatório na análise.

Os resultados obtidos na análise das soluções padrão contendo Carbonato encontram-se representados na Figura 4, que demonstra a curva da calibração construída a partir da análise das amostras padrões com concentração de $0,002 \text{ molL}^{-1}$ a $0,01 \text{ molL}^{-1}$ o mesmo foi utilizado para a construção da equação da reta pelo o Origin.

Figura 4 –Curva de calibração para a determinação do carbonato.



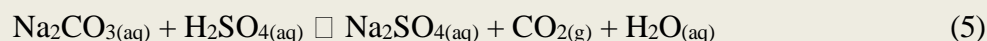
Fonte: OLIVEIRA. C. L. et al.

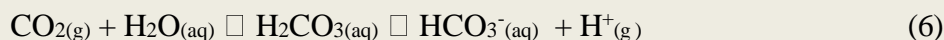
Na **Figura 4** tem-se uma reta decrescente conforme aumenta a concentração das soluções padrão e a variação do pH declina gradativamente conforme pode ser observado. Com esses resultados da curva de calibração obteve a equação da reta com ótimo coeficiente de relação $R = -0,9901$. Através da curva de calibração tem-se a seguinte Equação 4 da reta para CO_3 : $pH = 8,44006 - 28,089 * [CO_3^{2-}]$ isolando a $[CO_3^{2-}]$ tem-se:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{pH + 8,44006}{28,089} \quad (4)$$

As seguintes reações mostram as etapas do experimento quando se inicia as análises com as soluções padrão, e a fase em que é produzindo o gás CO_2 que passa pelo teflon reagindo com a água destilada formando o Ácido Carboxílico que possui vida útil muito pequena em água, pois dissocia rapidamente gerando os íons H^+ e HCO_3^- .

Equação das reações:





A partir das Equações 5 e 6 e como os valores de pH das amostras contendo carbonato utilizando a Equação 3 obtida na curva de calibração, foi possível calcular a massa e teor de CO_3^{2-} conforme está descrito na Tabela 2, e assim comparando-se os resultados obtidos na análise do sistema em FIA.

Tabela 2: Resultados de Carbonato obtidos através do cálculo da equação da reta, massa e volume utilizado na preparação da solução e o teor de referência.

Amostras	Massa da amostra g	Volume da amostra MI	Massa de CO_3^{2-} g	Teor de CO_3^{2-} %	Teor de referencial %	Exatidão %
Calcário	1	100	0,0491	49	48	97,96
Bicarbonato de Sódio	1	100	0,6581	65,81	100	65,81
Pastilha Bisurada	1	200	0,047	4,7	14,97	31,4

Fonte: OLIVEIRA, C. L. et al..

O resultado para o calcário foi satisfatório, pois apresentou teor experimental acima do teor referencial, e também apresentou um resultado satisfatório de exatidão 97,96. Obtendo assim um valor mais satisfatório na análise do sistema em FIA.

Já para as amostras de Bicarbonato de Sódio e Pastilha Bisurada observa-se um valor de exatidão discrepante. A baixa exatidão pode ter sido em função da perda do analito por volatilização por se tratar de um gás, ou que o teor descrito do fertilizante não esteja conforme a especificação da embalagem, e pelas possíveis falhas na análise utilizada. Ao fazer as análise no sistema em FIA observa-se a formação de muitos gases, que ao chegar na câmara difusa não passava por completo pelo teflon, indicando que pode ter ocorrido algum erro durante a análise, fazendo-se necessário mais tempo de teste e estudo do sistema, principalmente no tempo de passagem do analito com o solvente pela câmara difusora.

Acredita-se que para obter resultados mais confiáveis faz-se necessário, realizar um teste de qualidade, para verificar se as informações das embalagens se encontram de acordo com as exigências do produto, já que os fertilizantes são produzidos por misturas de

Revista Mirante, Anápolis (GO), v. 17, n. 2, p. 202-218, dez. 2024 (edição extra). ISSN 1981 4089 componentes, e também testar realizar a análise com uma alça de amostragem menor que 200 μ l.

Considerações finais

Ao término do desenvolvimento do módulo de análise do sistema em fluxo proposto, da metodologia experimentada, bem como, sua aplicação para determinação de nitrogênio e de carbonato em amostras reais, comprovou-se a viabilidade da aplicação de sistema em fluxo de forma alternativa, para determinação de substância químicas no estado gasoso, usando como detector um pHmetro, empregando a potenciometria direta com eletrodo composto.

Essa afirmação fundamenta-se na exatidão em função do erro relativo que ficou na faixa de 45,75% a 91,34% para o nitrogênio e de 31,4% a 97,96% para o carbonato. Acredita-se ainda que essa alternativa possa ser aplicada na determinação de outros analitos, que possa ser produzido ou convertido para o estado gasoso. Destaca-se ainda que além dos analitos no estado gasoso, pode ser determinado indiretamente as espécies químicas, que forma compostos com os mesmos. Por exemplo, cálcio, magnésio, sódio, etc. na forma de carbonato. Deste modo, determinando-se os analitos, pode-se determinar os cátions dos compostos por meio de cálculos estequiométricos.

Agradecimentos

Os autores agradecem o fomento à pesquisa apoio financeiro da Universidade Estadual de Goiás-Plataforma institucional de pesquisa e inovação em bioinsumos.

Referências

AGUIRRE, T. R.; ARRUDA, S. S. M.; FERREIRA, V. V.; FONSECA, J. N.; NASCIMENTO, W.P.; OLIVEIRA, C.P. & VIEIRA V. V. Produção, produtividade e características físicas-químicas de duas cultivares de batata-doce em sistema de cultivo orgânico. **Revista Iberoamericana de Tecnologia Postcosecha**. n. 20, v.2 México, 2019.

ALDEA, S.; SNARE, M.; ERANEN, K.; GRENMAN, H.; RAUTIO, A.R.; KORDÁS, K.;

Revista Mirante, Anápolis (GO), v. 17, n. 2, p. 202-218, dez. 2024 (edição extra). ISSN 1981 4089
MIKKOLA, J. P.; SALMI, T. & MURZIN, D. Y. Crystallization of nano-calcium carbonate: the influence of process parameters. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 88, n. 11, p. 1609-1616, 2016.

ALTINER, M. Influences of CO₂ bubbling types on preparation of calcite nanoparticles by carbonation process. **Periodica Polytechnica Chemical Engineering**, v. 62, n. 2, p. 209-214, 2018.

ARAÚJO, R. S.; BRITO, P. H. F. & MARINHO, G. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO: UMA REVISÃO DE LITERATURA. **HOLOS**, [S. l.], v. 4, p. 62–74, 2018.

ARAÚJO, A. N. MONTENEGRO, M. C. B. S. M.; RAIMUNDO, I. M. Jr.; REIS, B. F. & VIEIRA, J. A. Titulação potenciométrica de fluxo monossegmentado para determinação de cloreto em leite e vinho **J. Braz. Chem. Sociedade**, v. 14, p. 259 – 264, 2003.

ARAÚJO, R.; REIS, L. G.; RODRIGUES, A.; SOARES, R. & VIEIRA, J. D. Bioprecipitação de carbonato de cálcio por bactérias ureolíticas e suas aplicações. **Enciclopédia Biosfera**, v. 14, n. 26, 2017.

ÁVILA, J. **Carbonato de calcio en México - Características geológicas, mineralógicas y aplicaciones**. Hidalgo (MEXICO): OmniaScience, 2014.

BENIGNO, A. P. **Quantificação de dipirona em formulações farmacêuticas por injeção em fluxo através do aproveitamento analítico do descolorimento de solução de KMnO₄ em meio sulfúrico**. Maceió (AL), 2011.

BORDIGNON, L. S. **Avaliação da atividade gastroprotetora e cicatrizante gástrica do extrato hidroalcoólico obtido das cascas de *Persea willdenovii* Kosterm.** ITAJA, 2015.

CAMPOS, V. G. N. **Estudo do eletrodo de vidro para o seu reaproveitamento em medições de íons Pb(II)**. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) - Instituto Federal de Goiás, Inhumas, 2021.

CANTARELLA, H.; CRUSCIOL, C. A. C.; MORO, E. & NASCENTE, A. S. Teor de nitrogênio inorgânico no solo em função de plantas de cobertura, fontes de nitrogênio e inibidor de nitrificação. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 43, p. 424-435, 2013.

Revista Mirante, Anápolis (GO), v. 17, n. 2, p. 202-218, dez. 2024 (edição extra). ISSN 1981 4089
CARVALHO, N.L. & ZABOT, V. Nitrogênio: nutriente ou poluente? **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, [S. l.], v. 6, n. 6, pág. 960–974, 2012. Disponível em: <https://periodicos.ufsm.br/reget/article/view/4671>. Acesso em: 2 jan. 2023.

COLLINS, C. H.; OLIVEIRA, C.C. & ZAGATTO, E. Classificação e definição dos métodos de análise em fluxo (Recomendações-IUPAC 1994). **Química Nova**, v. 22, p. 143-146, 1999.

DE MELLO PRADO, R. **Nutrição de plantas**. 2ª ed. São Paulo (SP): Editora Unesp, 2020.

DASHORA, K.; GATTUPALLI, M.; KUMAR, V. & YADAV, A.K. Key Milk Adulterants in India and their Detection Techniques: a Review. **Food Analytical Methods**, p. 1-16, 2022.

DEUS, J. & GUIMARÃES, G. Diagnóstico da fertilidade do solo e nutrição da bananeira no estado de Santa Catarina. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 43, 2021.

DOS REIS, B. Análise por injeção química em fluxo: vinte anos de desenvolvimento. **Química Nova** v. 19, n. 1, pág. 51-58, 1996.

FALCÃO, H. R. C.; GOMES, M. S. S. O.; LUZ, R. A. S.; MOITA, G. C.; PITOMBEIRA, D. R. S. & SANTOS FILHO, F. C. S. “Aplicação da determinação de carbonatos em comprimidos de anti-ácido efervescente no ensino de química”. In: XLVII Congresso Brasileiro de Química, Natal, 2007.

FRANCHINI, J. C.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A. & KAWAZAKI, L. I. Determinação condutométrica de carbonato residual do calcário aplicado no solo por análise em fluxo. **Química Nova**, v. 23, p. 560-562, 2000.

LUZ, F. G. L. **Determinação potenciométrica de íons cloreto utilizando análise por injeção em fluxo com materiais de baixo custo**. Ituiutaba (MG), 2018.

MASINI, J. Demonstrando os fundamentos, potencialidades e limitações da análise por injeção sequencial. **Química Nova**, v. 31, p. 704-708, 2008.

MESQUITA, R. & RANGEL, A. Gas diffusion sequential injection system for the spectrophotometric determination of free chlorine with o-dianisidine. **Talanta**, v. 68, n. 2, p. 268-273, 2005.

MIRANDA, T. B.; *Nanocompósitos de epóxi/Nanopartículas de Carbonato de CÁLCIO: Propriedades Termomecânicas e de Superfície*, Universidade Federal de Minas Gerais, 2019.

MOREIRA, B. C. S.; RICHTER, E. M.; SANTOS, A. L. & TAKEUCHI, R. M.

Revista Mirante, Anápolis (GO), v. 17, n. 2, p. 202-218, dez. 2024 (edição extra). ISSN 1981 4089
Desenvolvimento de um sistema de análise por injeção em fluxo utilizando materiais alternativos de baixo custo para fins didáticos. **Química Nova**, v. 37, p. 1566-1572, 2014.

NETO, A. & SILVA, P. Nitrogênio: um dos elementos essenciais para as plantas. **Laboratório de Ensino de Botânica**, p. 144, 2016.

OLIVEIRA, R. & FERNANDES, C. **Estudo e determinação do “pH”**. Campina Grande, Brasil: Universidade Federal de Campina Grande, 2016. Disponível em: <http://www.dec.ufcg.edu.br/saneamento/PH.html>. Acesso em: 16 de Dezembro de 2022.

PLÁCIDO, K. M. Avaliação do uso de imagens digitais obtidas por smartphones para determinação de amônia total em águas. Brasília; 2017. PONTES, F. Método do indofenol para determinação de nitrogênio em amostras de solo. 2004.

REETZ, H. Fertilizantes e o seu uso eficiente. **São Paulo: ANDA**, p. 178, 2017.

SANTANA, K. Interações entre a carboximetilcelulose, carbonato de cálcio e bentonita: **repercussões sobre as propriedades dos fluidos de perfuração aquosos**. 2014.

TROJANOWICZ, M. & KOŁACIŃSKA, K. **Recent advances in flow injection analysis**. **Analyst**, v. 141, n. 7, p. 2085-2139, 2016.