

DISPOSITIVOS ANALÍTICOS DE BAIXO CUSTO BASEADOS EM C⁴D PARA A DETERMINAÇÃO DE MACRONUTRIENTES AGRÍCOLAS

Pedro Osmar de Almeida Cardoso¹, Prof. Dra. Laís Canniatti Brazaca¹,
Prof. Dr. Emanuel Carrilho¹

1) Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13566-590 São Carlos, SP, Brasil

pedro.osmar.002@gmail.com

Objetivos

Fertilizantes agrícolas, se usados de maneira incorreta ou desmedida, podem causar grandes malefícios à saúde humana (ROCHA, 2019). Análises de solo para a quantificação de macronutrientes de interesse agrícola, fundamentais para a adequação de estratégias de fertilização, são tradicionalmente caras, demoradas e pouco acessíveis (AUROUX et al., 2002). Portanto, faz-se pertinente o desenvolvimento de dispositivos portáteis, de baixo custo e de rápida resposta, para a realização de tais análises. Objetivou-se, assim, com este trabalho, a utilização de eletrodos metálicos em vidro, construídos por técnicas de baixo custo e acessíveis, para a detecção por Detecção Condutométrica sem Contato Acoplada Capacitivamente (C⁴D) dos macronutrientes de interesse agrícola nitrogênio fósforo e potássio (NPK), aferindo parâmetros analíticos de qualidade para o método, e garantindo uniformidade e controle na obtenção de dados para seu uso. Dado o caráter universal de detecção do método C⁴D, deve ser feita a padronização de um protocolo para possibilitar a quantificação individual destes íons em misturas, utilizando reagentes complexantes óxido de magnésio (MgO) e éter 18-coroa-6.

Métodos e Procedimentos

Os eletrodos de alumínio em vidro utilizados no projeto foram produzidos por meio de uma técnica acessível e de baixo custo desenvolvida pelo próprio grupo de pesquisa. Em resumo, máscaras vazadas são cortadas em uma cortadora a laser e servem de molde para a deposição física de alumínio a vapor.

Um gerador de funções (Tektronix Inc.) é conectado ao equipamento C⁴D (desenvolvido por Francisco e do Lago) (FRANCISCO; DO LAGO, 2009), por sua vez ligado a um computador contendo o software C4DSoft para controle do teste. O eletrodo é posicionado em um suporte específico de acrílico com janela vazada, onde 500 µL de solução eram introduzidos para as medições. Para o gerador de funções, padronizou-se o uso de sinais senoidais, com frequência 400 kHz e 0,75 V. A fim de garantir a reprodutibilidade dos resultados, todas as amostras são medidas três vezes ($n = 3$), sendo sua condutividade calculada pela média das três medições.

Resultados

A produção de curvas analíticas para os íons NPK em soluções padrão isoladas com o eletrodo proposto foi bastante satisfatória. Para os três, observou-se uma relação de dependência crescente entre valores de concentração do analito e condutividade medida, conforme esperado (Figura 1). Os coeficientes de determinação obtidos para as curvas foram adequados, significando representatividade dos modelos de regressão linear. Desvios padrão das medições e sua porcentagem de erro associada (desvio padrão relativo à média) foram mantidos abaixo da margem ideal admitida em 5,0%, refletindo homogeneidade na aplicação de amostras no equipamento e estabilidade de condições experimentais. Os valores obtidos para reprodutibilidade, repetibilidade, limites de detecção e de quantificação, também foram adequados. Para vinte medições ($n = 20$) em um mesmo eletrodo, nenhum dos íons demonstrou desvio maior que 0,7% da média de condutividade, denotando boa repetibilidade.

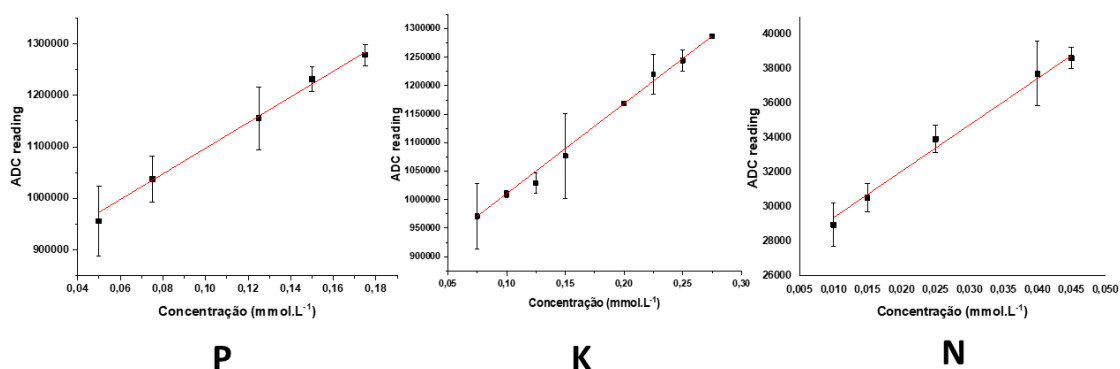


Figura 1. Curvas analíticas para os íons fosfato (P), potássio (K) e amônio (N), com desvios padrão (barras de erro verticais) e regressão linear (vermelho).

Já para a reprodutibilidade, a realização de cinco medições ($n = 5$) em três eletrodos diferentes não produziu desvios maiores que 4,0% em relação à média de condutividade para nenhum dos três íons. Para os limites de detecção e quantificação (Tabela 1) demonstrou-se capacidade do uso do eletrodo para a medição de NPK na ordem de poucos $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Tabela 1. Inclinação da reta da curva analítica (I.R.), limite de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), para os íons fosfato, potássio e amônio.

íon	I.R.	LOD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
FOSFATO	2,49E+06	0,55	1,82
POTÁSSIO	1,58E+06	0,86	2,86
AMÔNIO	2,69E+05	5,05	16,8

Até o momento, os testes para a quantificação individual dos íons NPK em misturas, utilizando os reagentes complexantes MgO e éter 18-coroa-6, têm sido pouco elucidativos. Apesar de alguns resultados otimistas, não se obteve consistência para reações de complexação com quaisquer destes complexantes, em combinações variadas de íons e em diversas concentrações. Também se testou a manipulação dos parâmetros de amplitude e frequência do gerador de funções, buscando um método individualizado para a detecção de cada íon, mas não se observou diferenças significativas de sensibilidade do eletrodo para as várias condições testadas com os íons NPK.

Conclusões

O uso de técnica de C^4D para análises de macronutrientes em solo tem potencial para se tornar um método de detecção acessível, e que possibilite análises mais dinâmicas, personalizadas e baratas. A produção de eletrodos metálicos com a técnica de máscaras vazadas se mostrou bastante eficiente, com grande capacidade de escalonamento e boa eficiência de custo de fabricação. Além disso, como demonstrado, os eletrodos produzidos possuem excelente performance em parâmetros chave, como repetibilidade, reprodutibilidade e limite de detecção, indicando boa confiabilidade e segurança em seu uso na detecção isolada de NPK. Entretanto, pouco pode-se concluir sobre o uso dos complexantes MgO e éter 18-coroa-6 para a aplicação proposta. A falta de consistência dos resultados em amostras mistas deve seguir sendo investigada, antes de poderem ser traçadas estratégias de uso deste protocolo para a detecção de extratos reais de solo, muito mais complexos que as misturas padrão até então utilizadas.

Referências

- AUROUX, P. A. et al. Micro total analysis systems. 2. Analytical standard operations and applications. **Analytical Chemistry**, v. 74, n. 12, p. 2637–2652, 2002.
- FRANCISCO, K. J. M.; DO LAGO, C. L. A compact and high-resolution version of a capacitively coupled contactless conductivity detector. **Electrophoresis**, v. 30, n. 19, p. 3458–3464, 2009.
- ROCHA, A. DOS S. Agriculturas e meio ambiente : uma questão permanente. **Bahia anál. dados**, v. 29, n. 2, p. 215–234, 2019.