

CAPÍTULO 6 - MÉTODOS DE ANÁLISE DE SOLO

Ana Cândida Primavesi¹
Aluísio G. de Andrade²
Bruno José Rodrigues Alves³
César de Rosso⁴
Edyr M. Batista⁵
Hélio Teixeira Prates⁶
Fábio R. Ortiz⁷
Jomar Mello⁷
Marcos Roberto Ferraz⁸
Nirceu W. Linhares⁹
Pedro L.O. de A. Machado², coordenador
Regina Moeller¹⁰
Rita de Cássia Souza Alves¹¹
William Marra Silva¹²

1. INTRODUÇÃO

O solo constitui um dos recursos naturais mais importantes, sendo fundamental para a manutenção da vida de ecossistemas naturais e do sucesso de empreendimentos agropecuários e florestais. Assim, é imprescindível conhecer suas características e suas propriedades químicas e físicas. Em continuação ao Capítulo 1, "Coleta, acondicionamento e preparo de amostras", pretende-se, neste Capítulo, descrever alguns dos principais métodos de análise de solos executados em algumas das unidades da Embrapa. Grande parte dos procedimentos é rotina em várias instituições de ensino e de pesquisa do Brasil (CAMARGO et al., 1986; VAN RAIJ et al., 1987; PAVAN et al., 1992; TEDESCO et al., 1997). O fato de constar neste manual não implica, necessariamente, que determinado método seja o procedimento ideal ou o procedimento padrão, mas que ele é adotado pelos diversos laboratórios da Embrapa, e que têm reconhecidas precisão e exatidão.

¹Embrapa Pecuária Sudeste; ²Embrapa Solos; ³Embrapa Agrobiologia; ⁴Embrapa Meio Ambiente; ⁵Embrapa Acre; ⁶Embrapa Milho e Sorgo; ⁷Embrapa Soja; ⁸Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, USP; ⁹Embrapa Cerrados; ¹⁰Embrapa Amazônia Oriental; ¹¹Embrapa Roraima; ¹²Embrapa Agropecuária Oeste

2. DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ DO SOLO

2.1. ACIDEZ ATIVA

2.1.1. PRINCÍPIO

Baseia-se na atividade hidrogeniônica da suspensão solo-água ou solo-solução salina.

2.1.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Potenciômetro.

2.1.3. REAGENTES E SOLUÇÕES

- a) Cloreto de potássio (KCl), 1 mol L⁻¹: pesar 149,114 g (\pm 0,001 g) de KCl e levar, com auxílio de funil e pisseta, para balão volumétrico de 2 L. Dissolver o sal e completar o volume com água destilada ou desionizada.
- b) Água desionizada.
- c) Cloreto de cálcio (CaCl₂·2H₂O), 0,01 mol L⁻¹: pesar 2,94 g (\pm 0,001 g) de CaCl₂·2H₂O e levar para béquer de 2 L de capacidade. Adicionar aproximadamente 1,5 L de água destilada ou desionizada, dissolver completamente o sal e medir o pH. Caso o pH não esteja entre 5,5 e 6,5, ajustá-lo com Ca(OH)₂ a 0,1% ou HCl a 0,1 mol L⁻¹. Com auxílio de funil e pisseta, transferir a solução para balão volumétrico de 2 L e completar o volume.

2.1.4. PROCEDIMENTO

- Colocar 10 mL de terra fina seca ao ar (TFSA) em copo plástico de 50 mL de capacidade.
- Adicionar ao copo plástico 25 mL de água destilada ou KCl a 1 mol L⁻¹ ou ainda CaCl₂·2H₂O a 0,01 mol L⁻¹.
- Agitar com bastão de vidro, ou outro agitador disponível no laboratório, por 5 min.
- Deixar em repouso por tempo nunca inferior a 30 min e nem superior a 3 h.

- Agitar novamente a amostra com o bastão e fazer a leitura em potenciômetro, na suspensão, imediatamente após essa segunda a agitação.

OBSERVAÇÕES

- 1. O pH determinado em solução de CaCl_2 a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ apresenta as seguintes vantagens em relação ao pH determinado em água: o pH nessa solução independe da época de amostragem do solo e é o que melhor reflete o grau de saturação de bases nos solos ácidos. Além disso, a relação solo:solução tem menor efeito na concentração de H^+ em solução.*
- 2. Ligar o potenciômetro pelo menos 30 min antes de ser utilizado, ajustar a temperatura do aparelho para aquela da amostra, e aferir o potenciômetro com as soluções-tampão de pH 7,0 e 4,0.*
- 3. Entre cada leitura, recomenda-se lavar o eletrodo com água destilada utilizando pisseta.*
- 4. Durante a leitura, a extremidade basal do eletrodo deve estar à meia altura dentro do frasco, ou seja, entre o fundo do frasco em que se conduz a medição e a superfície da suspensão solo-solução.*
- 5. Deve-se ter o cuidado de não encostar o eletrodo no fundo do recipiente, para evitar a danificação da membrana. Nos períodos em que o potenciômetro não é utilizado, os eletrodos devem ser mantidos mergulhados em água e o eletrodo de referência deve ser periodicamente carregado com solução saturada de KCl, mantendo-se sempre cristais do sal não dissolvido.*

2.2. ACIDEZ TROCÁVEL (ALUMÍNIO TROCÁVEL)

2.2.1. PRINCÍPIO

Extração com KCl a 1 mol L^{-1} e determinação por titulação com NaOH a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

2.2.2. MATERIAL E EQUIPAMENTOS

- Cachimbo de 5 cm^3 .
- Béquer, com capacidade de 50 mL.
- Agitador mecânico ou mesa agitadora para frascos do tipo “snap-cap”.
- Pipeta automática de 10 mL.
- Bureta de 20 mL, graduada, de 0,02 mL.
- Agitador magnético e barra magnética.
- Copos plásticos descartáveis ou erlenmeyer (50 mL).

2.2.3 REAGENTES E SOLUÇÕES

- Cloreto de potássio (KCl), 1 mol L^{-1} : pesar 74,56 g de KCl seco em estufa a $\pm 60^\circ\text{C}$, dissolver em $\pm 800 \text{ mL}$ de H_2O destilada e completar o volume para 1 L.
- Soluções-tampão, com $\text{pH} = 7,0$ e $\text{pH} = 4,0$: diluir, conforme recomendação do fabricante, o conteúdo de ampolas, encontradas no comércio, que contém as soluções-tampão. Manter as soluções em refrigerador.
- Azul de bromotimol ($\text{pH} = 6,0$ a $7,6$): pesar 100 mg do reagente, colocar em almofariz (gral), adicionar 1,6 mL de NaOH a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, triturar bem até que o todo fique verde, transferir para balão de 100 mL e completar o volume com água destilada.
- Fenolftaleína a 0,1%: dissolver 0,1 g do reagente em 60 mL de álcool etílico e completar o volume para 100 mL com água destilada.
- Solução de NaOH, 1 mol L^{-1} : pesar 40 g de NaOH e dissolver em 1 L de água destilada. Guardar em frasco de polietileno. O fator da solução é determinado pela transferência, para erlenmeyer de capacidade igual a 125 mL, de 2 g de ftalato ácido de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, $\text{PM} = 204,23$). Em seguida, adiciona-se 50 mL de água destilada e 4 gotas de fenolftaleína a 0,1% (m/v) em etanol absoluto (solução incolor) e titula-se com a

solução de NaOH a 1 mol L⁻¹. O ponto final da titulação é indicado pelo aparecimento de coloração rósea. A solução de NaOH deve ser fatorada semanalmente. O cálculo do fator é o seguinte:

$$F = m / (N \times V \times PM),$$

em que:

m = massa (em mg) de ftalato ácido de potássio,

N = normalidade da solução de NaOH,

V = volume (em mL) de NaOH gasto na titulação e

PM = massa molecular do ftalato ácido de potássio.

f) Solução de NaOH, 0,01 mol L⁻¹: Transferir 10 mL da solução de NaOH a 1 mol L⁻¹ para balão volumétrico de 1L. Completar o volume com água destilada.

2.2.4. PROCEDIMENTO

- Extração: medir 5 cm³ de TFSA e colocar em erlenmeyer de 125 mL, adicionando 50 mL de KCl a 1 mol L⁻¹. Agitar por 5 min em agitador horizontal circular e deixar em repouso por uma noite (± 16 h).
- Determinação: transferir, sem filtrar, 10 mL do sobrenadante (extrato obtido no item anterior), transferir para copinhos plásticos descartáveis, adicionar 10 mL de água destilada e 3 gotas do indicador azul de bromotimol. Titular com solução 0,01 M de NaOH até aparecer coloração azul persistente.
- Cálculo: O teor de alumínio trocável na amostra é dado pela igualdade:
 $\text{mmol dm}^{-3} \text{ de Al} = (\text{mL de NaOH a } 0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ gastos com a amostra} - \text{mL de NaOH a } 0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ gastos com o branco}) \times 10.$

OBSERVAÇÕES

1. *A qualidade do KCl influencia sobremaneira o resultado na determinação do alumínio, pois algumas marcas não tem o pH adequado, em consequência de teores elevados de carbonatos, portanto, deve-se atentar para isso, pois o pH deverá ser de ± 5,5. Caso o pH seja maior que 7, mesmo corrigindo-o para 5,5, não teremos garantia de qualidade na análise.*

2. No caso de uso de agitador, não é necessário agitar novamente a amostra para determinação de pH em $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.
3. No caso de solos orgânicos, há indicações de que ocorre liberação de H^+ das frações orgânicas e que, provavelmente, com tais solos, o resultado da análise de alumínio indica certa quantidade de hidrogênio. Assim, cuidados devem ser tomados no cálculo da necessidade de calagem com base no teor de alumínio trocável em solos orgânicos.

2.3. ACIDEZ POTENCIAL OU TOTAL COM A SOLUÇÃO DE ACETATO DE CÁLCIO

2.3.1. PRINCÍPIO

Baseia-se na extração de H^+ e Al^{3+} adsorvidos principalmente na matéria orgânica com solução-tampão forte, como de acetato de cálcio $[\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ a 1 mol L^{-1} em pH 7,0 e, em seguida, quantificados por titulometria com solução básica, como de hidróxido de sódio (NaOH).

2.3.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Agitador mecânico.

2.3.3. REAGENTES E SOLUÇÕES

- a) Solução de acetato de cálcio $[\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com pH = 7,0: pesar 882 g de $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e dissolver em cerca de 800 mL de água isenta de gás carbônico (água destilada recém-fervida) e ajustar o pH com CH_3COOH a 1 mol L^{-1} ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 1% (m/v). Completar o volume para 1 L com água destilada.
- b) Solução de fenolftaleína ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$) a 3% (m/v): pesar 3 g do indicador fenolftaleína e dissolver em 100 mL de álcool etílico absoluto.
- c) Solução de hidróxido de sódio (NaOH) a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$: pesar 4 g de NaOH, transferir para frasco de 1 L e completar o volume com água destilada. A padronização é feita de maneira idêntica ao procedimento para alumínio

trocável. Num béquero de 50 mL, são pesados 0,4084 g de biftalato de potássio e dissolvidos em 20 mL de água destilada. Adicionam-se 2 a 3 gotas de fenolftaleína e titula-se com solução 0,1 mol L⁻¹ de NaOH. Para determinar o fator, utilizar a fórmula descrita no procedimento referente ao alumínio trocável. A padronização é feita semanalmente.

- d) Solução 0,025 mol L⁻¹ de NaOH: transferir 25 mL da solução com 1 mol L⁻¹ de NaOH, transferir para balão aferido de 1 L e completar o volume com água desionizada.

2.3.4. PROCEDIMENTO 1

- Pesar 10 g (\pm 0,01 g) e transferir para erlenmeyer de 250 mL de capacidade.
- Adicionar 150 mL da solução de Ca(CH₃COO)₂·H₂O a 1 mol L⁻¹ em pH = 7,0. Tampar o frasco, agitar por 60 min e deixar em repouso por uma noite.
- No dia seguinte, transferir 100 mL do sobrenadante por meio de pipeta, para erlenmeyer de 250 mL, adicionar 3 gotas de fenolftaleína a 3% e titular com NaOH a 0,1 mol L⁻¹ (previamente padronizado), até o aparecimento de coloração rósea persistente. Anotar o volume gasto (Va). Fazer também prova em branco (Vb).
- Cálculos: Considerando-se que o rendimento médio da reação é de 90% e f o fator de correção da solução de NaOH:

$$H^+ + Al^{3+} \text{ (mmol}_c \cdot \text{dm}^{-3} \text{ de TFSA)} = (V_a - V_b) \times 1,65 \times f \times 10.$$

2.3.5. PROCEDIMENTO 2

- Transferir 5 cm³ de terra para erlenmeyer de 125 ml.
- Adicionar 100 ml de acetato de cálcio a 1,0 mol L⁻¹ em pH = 7,0.
- Fechar com rolha de borracha e agitar durante 15 min a 220 rpm.
- Manter os frascos fechados.
- No dia seguinte, transferir 50 ml do líquido sobrenadante.
- Adicionar 3 gotas de fenolftaleína e titular com solução de NaOH a 0,025 mol L⁻¹ até a viragem para cor rósea persistente.
- Fazer prova em branco.
- Cálculos:

$$(H^+ + Al^{3+}) \text{ (em mmol}_c \cdot \text{dm}^{-3}) = (V_a - V_b) \times 10.$$

OBSERVAÇÕES

1. O $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ é altamente higroscópico. O sal deve ser armazenado em dessecador
2. A solução tampão $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ deverá ter o pH corrigido sempre que for utilizada

2.4. ACIDEZ POTENCIAL POR POTENCIOMETRIA EM SOLUÇÃO-TAMPÃO SMP (pH SMP)

2.4.1. PRINCÍPIO

Esta medição se baseia na diminuição causada pela acidez total (H + Al) no pH da solução-tampão, com posterior correlação entre os valores de pH da solução-tampão e de acidez total previamente determinados em vários solos representativos da região pelo método do acetato de cálcio.

2.4.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Ver acidez ativa.

2.4.3. REAGENTES E SOLUÇÕES

Solução-tampão SMP (SHOEMAKER, MCLEAN & PRATT): transferir 106,2 g de cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 6,0 g de cromato de potássio (K_2CrO_4), 4,0 g de acetato de cálcio [$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$] e 5 mL de trietanolamina para béquer de 500 mL. Adicionar 200 mL de água destilada. Dissolver 3,6 g de p-nitrofenol em cerca de 200 mL em béquer e aquecer. Após a dissolução, misturar as duas soluções em balão volumétrico de 1L, completando com água destilada. Deixar em repouso por um dia e ajustar o pH para 7,5 com NaOH ou HCl. Transferir para recipiente plástico e agitar bem. Guardar essa solução por 7 a 10 dias, antes do uso, agitando de vez em quando, e depois ajustar novamente o pH.

2.4.4. PROCEDIMENTO 1

- Medir 10 mL de solo e transferir para copo plástico.
- Adicionar 10 mL de água destilada e agitar com bastão de vidro.
- Deixar em repouso por 30 min, agitar novamente e determinar o pH.

- Adicionar 5 mL da solução-tampão SMP e agitar com bastão de vidro.
- Deixar em repouso por 20 min, agitar novamente e determinar o pH.
- Relacionar o valor do pH SMP com os teores de $H^+ + Al^{3+}$ no gráfico de correlação previamente montado.

2.4.5. PROCEDIMENTO 2

- Retomar a suspensão em que foi determinado o pH em $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e adicionar exatamente 5 ml de solução-tampão SMP.
- Agitar por 15 min no agitador, a 220 rpm, e deixar em repouso por 1 h.
- Calibrar o potenciômetro com os tampões 7,0 e 4,0 e fazer a leitura sem agitar a amostra.

OBSERVAÇÕES

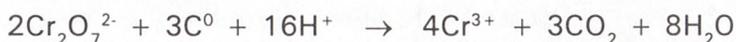
Devem ser feitas curvas de calibração entre o método do pH SMP e a titulação do $H^+ + Al^{3+}$, regionalmente, com cerca de 100 amostras de solos representativos em que haja ampla variação de $H^+ + Al^{3+}$, extraídos pelo método do pH SMP e pelo método do acetato de cálcio a 1 mol L^{-1} . Detalhes sobre a metodologia para tal calibração podem ser obtidos em PEREIRA et al. (1998).

3. CARBONO ORGÂNICO

3.1. PROCEDIMENTO EMPREGANDO DICROMATO

3.1.1. PRINCÍPIO

O procedimento consiste na oxidação do carbono orgânico a CO_2 por íons dicromato, em meio fortemente ácido. A oxidação do carbono orgânico se baseia na seguinte reação:



O dicromato reduzido é considerado como equivalente ao carbono orgânico existente na amostra de solo, e o excesso de dicromato é titulado com íons Fe^{2+} obtidos a partir de uma solução padronizada de sulfato ferroso

amoniaco. Na determinação por titulação, o carbono orgânico é determinado pela diferença entre a quantidade de Fe^{2+} gasta na titulação da prova em branco (Cr(VI) total adicionado) e aquela gasta na titulação do dicromato que restou após a oxidação do carbono da amostra, devendo-se enfatizar que este procedimento considera todo o carbono da matéria orgânica como estando presente no estado de oxidação zero (RAIJ et al., 2001; NELSON & SOMMERS, 1996). Esse método permite determinar a matéria orgânica ativa e facilmente decomponível no solo, incluindo húmus e resíduos de plantas, mas exclui carvão (WALKLEY & BLACK, 1934; WALKLEY, 1947). A oxidação do carbono da matéria orgânica não é completa, razão pela qual é aplicado um fator de correção (1,33). Outro fator é utilizado (1,724), para a conversão do teor decarbono orgânico para matéria orgânica, baseado no pressuposto de que a matéria orgânica do solo contém 58% de C orgânico, devendo-se esclarecer que atualmente outros fatores já foram propostos (RAIJ et al., 2001).

3.1.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Capela, para exaustão dos gases.

Balança analítica.

Erlenmeyer de 500 mL.

Bureta de 50 mL.

Proveta de 50 mL ou dispensador de 20 mL, para H_2SO_4 .

Agitador magnético com barra de ímã.

Cachimbo de 1 cm^3 .

Frasco do tipo "snap-cap" de 100 mL.

Agitador horizontal circular.

Espectrofotômetro.

3.1.3. REAGENTES E SOLUÇÕES

a) Ácido sulfúrico (H_2SO_4), concentrado, p.a..

b) Ácido fósforico (H_3PO_4), concentrado, p.a., a 85%.

c) Fluoreto de sódio (NaF) ou sulfato de prata (Ag_2SO_4).

d) Dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), 0,167 mol L^{-1} : pesar 49,04 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, seco em estufa por 2 h a 105°C e dissolver em 1 L de água destilada.

- e) Indicador de difenilamina: dissolver 0,5 g de difenilamina em 50 mL de H_2SO_4 concentrado, p.a.
- f) Indicador de ferroína – usado em substituição ao indicador de difenilamina. Pesar 1,485 g de ortofenantrolina (mono), adicionar 0,695 g de $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e completar o volume para 100 mL com água destilada.
- g) Sulfato ferroso amoniacal [$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], 0,4 mol L^{-1} : pesar 157 g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e dissolver em ± 800 mL de água destilada, contendo 20 mL de H_2SO_4 concentrado e completar o volume para 1 L com água destilada. Essa solução deve ser padronizada antes de sua utilização (10,00 mL da solução $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e demais reagentes, porém sem o solo)
- h) Dicromato de sódio [$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] a 0,667 mol L^{-1} em H_2SO_4 a 5 mol L^{-1} : pesar 200,0 g de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e dissolver em 600 mL de água destilada, acrescentar 280 mL de H_2SO_4 concentrado, deixar esfriar e completar o volume para 1 L com água destilada.

i) PROCEDIMENTO

Procedimento 1: pesar 0,5 g de TFSA em erlenmeyer de 500 mL, adicionar 10 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a 1 mol L^{-1} , adicionar 20 mL de H_2SO_4 concentrado, agitar levemente, aguardar 30 min e adicionar 200 mL de água destilada, acrescentar também 10 mL de H_3PO_4 concentrado e 0,2 g de NaF, 5 gotas de difenilamina e titular com o $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 0,5 mol L^{-1} , até a viragem do cinza-azulado para verde-turvo. Fazer prova em branco.

Procedimento 2: em erlenmeyer de 500 mL, pesar 0,5 g de TFSA, adicionar 10 mL de bicromato de potássio a 1 mol L^{-1} , adicionar 20 mL de H_2SO_4 concentrado. Deixar em repouso por 30 min, adicionar 200 mL de água destilada e 5 gotas de ferroína e titular com $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 0,5 mol L^{-1} até a viragem para o verde-turvo.

Cálculos: $\text{M.O. (\%)} = (1 - T/S) \times 10,3$,

em que

T = mL de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gastos na amostra,

S = mL de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gastos no branco e

$$10,3 = 1,0 \times 12/4000 \times 1,724 \times 1000/0,5,$$

sendo:

1,0 = normalidade do $K_2Cr_2O_7$,

0,5 = massa de solo e

1,724 = fator de conversão do carbono em matéria orgânica.

Há também uma variante do método descrito nesta seção, em que se substitui o $K_2Cr_2O_7$ pelo $Na_2Cr_2O_7$ em H_2SO_4 e a leitura é feita por colorimetria, conforme descrito a seguir.

OBSERVAÇÕES

A determinação do carbono orgânico em material de solo finamente moído em moinho de bola e o uso de sistema de refluxo durante a oxidação da matéria orgânica têm resultado em valores mais exatos.

3.2. PROCEDIMENTO COLORIMÉTRICO

3.2.1. PRINCÍPIO

Baseia-se na medida de intensidade da coloração verde do íon $Cr(III)$ resultante da oxidação do íon cromato pelo carbono orgânico (QUAGGIO & RAIJ, 1979). Em função de sua maior solubilidade, o dicromato de sódio é empregado em lugar do dicromato de potássio.

3.2.2. PROCEDIMENTO

- Transferir 1 cm^3 de terra para frasco cilíndrico de 100 mL.
- Adicionar, com dispensador, 10 mL de $Na_2Cr_2O_7$ a 0,667 $mol L^{-1}$ em H_2SO_4 a 5 $mol L^{-1}$.
- Agitar durante 10 min a no mínimo 180 rpm, em aparelho de agitação com movimento circular horizontal. Essa agitação é suficiente para promover a oxidação da matéria orgânica, mesmo sem aquecimento.
- Após repouso de 60 min, adicionar 50 mL de água, promovendo a mistura das soluções, e deixar decantar durante a noite. É importante adicionar a água e promover turbulência, de maneira que a mistura dos líquidos seja otimizada.

- No dia seguinte, transferir o líquido sobrenadante para tubo de colorímetro com filtro de transmissão máxima de 650 nm. Acertar o zero do aparelho com prova em branco completa. A transferência da solução sobrenadante deve ser feita de maneira que não perturbe o resíduo de solo decantado.
- Calcular os resultados a partir da curva de calibração, preparada com solos analisados pelo método titulométrico.

OBSERVAÇÕES

Para preparar a curva de calibração, deve-se escolher solos com ampla variação no teor de matéria orgânica (desde valores baixos, em maior número até cerca de 200 g dm⁻³). É realizada primeiramente a determinação pelo método do dicromato. A seguir as mesmas amostras são submetidas ao procedimento colorimétrico, sendo as leituras dadas em transmitância ou absorvância. A partir desses resultados é montada uma tabela de conversão da leitura colorimétrica em função do teor de matéria orgânica proporcional. Entretanto, a linearidade geralmente não se verifica acima de 100 g kg⁻¹ de matéria orgânica. Se os dados forem ajustados matematicamente, por regressão, deve-se dar atenção aos dados dos extremos, principalmente aos teores muito baixos.

4. FÓSFORO “DISPONÍVEL” E POTÁSSIO TROCÁVEL

4.1. MÉTODO DE MEHLICH 1, CAROLINA DO NORTE OU DO DUPLO ÁCIDO

4.1.1. PRINCÍPIO

Baseia-se na extração do fósforo e do potássio trocáveis de solos, por troca iônica com solução de H₂SO₄ a 0,0125 mol L⁻¹ + HCl a 0,05 mol L⁻¹, seguida de determinação das concentrações de fósforo por colorimetria e de potássio por fotometria de chama.

4.1.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Agitador horizontal.

Fotômetro de chama.

Espectrofotômetro, para leitura em 660 nm.

4.1.3. REAGENTES E SOLUÇÕES

- a) Solução-estoque de HCl a $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 a $0,625 \text{ mol L}^{-1}$: em balão volumétrico de 1 L, adicionar 207 mL de HCl, p.a. ($d = 1,19$) e 34,7 mL de H_2SO_4 , p.a. ($d = 1,84$), em aproximadamente 500 mL de água destilada. Agitar bem e completar o volume.
- b) Solução de Mehlich: em proveta, diluir 200 mL da solução-estoque para 10 L de água destilada. Esta solução contém H_2SO_4 a $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.
- c) Solução de molibdato de amônio: em béquer de 500 mL, pesar 2 g de subcarbonato de bismuto, adicionar 500 mL de água destilada e, em seguida, adicionar 150 mL de H_2SO_4 concentrado, p.a. Deixar esfriar e homogeneizar bem. Noutro béquer, pesar 20 g de molibdato de amônio, p.a., adicionar 200 mL de água destilada e homogeneizar a solução. Transferir as duas soluções para balão volumétrico de 1 L e completar o volume até a marca com água destilada (solução A). Em seguida, transferir 300 mL da solução A para balão volumétrico de 1 L e completar o volume até a marca com água destilada (Solução B).
- d) Soluções de calibração de fósforo: pesar $0,4393 \text{ g}$ ($\pm 0,00001\text{g}$) de KH_2PO_4 , seco em estufa a 120°C por uma noite, e dissolver em balão volumétrico de 1 L de capacidade, que já contenha cerca de 500 mL de água. Adicionar ao balão 3 mL de H_2SO_4 concentrado, agitar e aferir o balão. Esta solução contém 100 mg.dm^{-3} de P. A partir dessa solução preparar a curva de calibração nas seguintes concentrações: 0,0; 0,5, 1,0, 2,0; 3,0 e 4,0 mg.dm^{-3} em solução de Mehlich.
- e) Soluções de calibração de potássio: secar 3 g de KCl, p.a., em mufla a 105°C por 2 h e deixar esfriar em dessecador. Em seguida, transferir 1,907 g do sal para frasco de 1 L e completar o volume com água destilada. Esta solução contém 1.000 mg.dm^{-3} de K. Transferir 5, 10, 20 e 40 mL dessa solução para balões volumétricos de 1 L e completar o volume com

solução de Mehlich. Essas soluções contêm, respectivamente, 5, 10, 20 e 40 mg dm⁻³ de K.

4.1.4. PROCEDIMENTO

- Transferir 5 cm³ de solo para erlenmeyer de 125 mL de capacidade, adicionar 50 mL de solução de Mehlich e agitar por 5 min em agitador horizontal. Deixar por uma noite em repouso. No dia seguinte, transferir 20 mL do sobrenadante em copinhos plásticos (semelhantes aos usados para cafezinho) para a determinação do potássio e 5 mL em tubos de ensaio de 20 mL para a determinação do fósforo.
- Determinação do potássio: após ajuste do aparelho com as soluções de calibração de potássio, levar o extrato separado para determinação do potássio em fotômetro de chama, selecionando o filtro próprio.
- Cálculo: $K^+ \text{ (mg dm}^{-3}\text{)} = \text{leitura} \times \text{fator de diluição} \times \text{fator da curva de calibração}$.
- Determinação do fósforo: sobre 5 mL do extrato separado para a determinação do fósforo, adicionar exatamente 10 mL da solução B e aproximadamente 30 mg de ácido ascórbico. Agitar até dissolução e, após 30 min, fazer a leitura em espectrofotômetro no comprimento de onda de 660 nm. Fazer a leitura da curva de calibração de fósforo.
Cálculo: $\text{mg dm}^{-3} \text{ de P} = \text{leitura} \times \text{fator de diluição} \times \text{fator da curva de calibração}^*$.

* O fator da curva de calibração é o coeficiente angular da reta obtida grafando-se os valores de concentração de fósforo da curva de calibração na abscissa e as respectivas leituras na ordenada. É importante lembrar que a curva de calibração deve ser construída cada vez que for realizada a determinação.

OBSERVAÇÕES

- 1. Em amostras com altos teores de fósforo há necessidade de diluir as soluções até a faixa de concentração linear obtida a partir da curva de calibração.*
- 2. Observar a curva de calibração de K^+ , linear até 40 mg L⁻¹ (PAVAN et al., 1992).*

4.2. MÉTODO DA RESINA (RAIJ et al., 2001)

4.2.1. PRINCÍPIO

Baseia-se na transferência do fósforo e do potássio presentes no solo para resina em meio aquoso, com subsequente separação da resina e do solo e extração dos elementos químicos (P e K) com solução ácida de cloreto de amônio. A determinação do teor de fósforo se dá por espectrofotometria da cor azul do complexo fosfomolibdico, formado entre fosfato e molibdato em ácido sulfúrico e reduzido com ácido ascórbico. A determinação do teor de potássio se dá pela medição da energia radiante emitida pelo potássio em chama.

4.2.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Cachimbos de 2,5 cm³, para resina, com fundo de tamis, com abertura pouco menor do que o diâmetro das resinas (< 0,4 mm).

Dispensador para 25 mL.

Painel de recuperação de resina.

Mesa agitadora circular horizontal, para, no mínimo, 220 rpm.

Diluidor-dispensador, para diluição na proporção de 4 mL de extrato para 16 mL de diluente.

Fotômetro de chama.

Espectrofotômetro, com transmissão máxima a 720 nm ou 885 nm.

4.2.3. REAGENTES E SOLUÇÕES

- a) Água desionizada.
- b) Resina trocadora de ânions, do tipo base forte (Amberlite IRA-400® ou similar).
- c) Resina trocadora de cátions, do tipo ácido forte (Amberlite IR-120®, ou similar).
- d) Ácido clorídrico (HCl), 1 mol L⁻¹: adicionar, com proveta, 166 mL de ácido clorídrico (d = 1,18) em balão volumétrico de 2 L, em que já tenham sido colocados aproximadamente 500 mL de água desionizada. Completar o volume e homogeneizar bem.

- e) Hidróxido de sódio (NaOH), 1 mol L⁻¹: pesar 53,5 g de NaOH e dissolver em balão volumétrico de 2 L. Resfriar e completar o volume com água desionizada.
- f) Cloreto de amônio (NH₄Cl), 1 mol L⁻¹: pesar 53,4 g de cloreto de amônio em béquer e dissolver em água desionizada. Levar para balão volumétrico de 2 L e completar com água desionizada até a marca.
- g) Bicarbonato de sódio (NaHCO₃), 1 mol L⁻¹: dissolver 168 g de bicarbonato de sódio em béquer, utilizando água desionizada. Em seguida, transferir para balão volumétrico de 2 L e completar o volume.
- h) Cloreto de amônio (NH₄Cl) a 0,8 mol L⁻¹ em (HCl) a 0,2 mol L⁻¹: dissolver 42,8 g de cloreto de amônio em béquer com água desionizada, acrescentar 16,6 ml de HCl, p.a., e completar o volume para 1L.
- i) Ácido clorídrico (HCl), 0,2 mol L⁻¹: adicionar, com proveta, 33 mL de ácido clorídrico (d = 1,18) em balão volumétrico de 2 L, em que já tenham sido colocados aproximadamente 500 mL de água desionizada. Completar o volume e homogeneizar bem.
- j) Solução-estoque de molibdato de amônio: dissolver 20 g de molibdato de amônio em 200 mL de água destilada aquecida entre 60 e 70°C. Resfriar a solução. Dissolver 0,70 g de tartarato duplo de antimônio e potássio na solução de molibdato. Adicionar lentamente 320 mL de H₂SO₄, p.a., concentrado, resfriando sob água corrente. Deixar esfriar bem e completar o volume para 1 L.
- k) Solução diluída de molibdato de amônio: medir 50 mL da solução-estoque de molibdato e transferir para balão volumétrico de 1 L. Adicionar cerca de 500 mL de água desionizada quente e 0,6 g de gelatina p.a. Transferir a solução de gelatina para balão volumétrico. Acrescentar 1 g de ácido ascórbico, agitar até dissolver e completar o volume com água desionizada e homogeneizar.
- l) Solução de calibração de estoque de fósforo e potássio: pesar 0,1767 g de fosfato monopotássico, p.a., e 0,1275 g de cloreto de potássio, partindo de reagentes secos em estufa entre 105 e 110°C durante 2 h e esfriados em dessecador. Dissolver esses produtos em béquer, usando o mínimo possível de HCl a 1 mol L⁻¹ (60 a 64 mL de

ácido) e transferir cuidadosamente o conteúdo do béquer para balão volumétrico de 1 L. Lavar o béquer com várias porções da solução de NH_4Cl a $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ em HCl a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, completar o volume com esta última solução e agitar.

4.2.4. PROCEDIMENTO

- Pré-condicionamento da resina: misturar partes iguais de resina Amberlite IRA-400® e Amberlite IRA-120®, ou resinas similares, previamente passadas em peneira com abertura de malha de 0,5 mm. A cada 100 mL de resina, adicionar 10 mL de HCl a 1 mol L^{-1} , 10 g de KH_2PO_4 , 10 g de CaCl_2 e 10 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Os sais devem ser dissolvidos previamente num pouco de água desionizada. Deixar a suspensão em contato durante 2 a 3 semanas, agitando ocasionalmente. Uma vez colocada em solução, a resina jamais deverá ser seca, pois pode perder as propriedades de expansão. Lavar 5 vezes a resina com água desionizada em béquer, por decantação da resina e eliminação do líquido entre uma lavagem e outra. Transferir a resina para o tubo grande no painel de recuperação de resinas. Usando fluxo saturado, percolar lentamente várias soluções. Para cada volume de resina, passar em seqüência 5 volumes de água destilada, 5 volumes de HCl a 1 mol L^{-1} , 5 volumes de água desionizada, 5 volumes de NaOH a 1 mol L^{-1} , 5 volumes de água desionizada e 5 volumes de HCl a 1 mol L^{-1} . Em seguida, passar 10 volumes de NH_4Cl a 1 mol L^{-1} e 1 volume de água. A resina está pré-condicionada e deve ser acondicionada em frasco identificado como “resina recuperada”.

- Preparo da resina para uso: prepara-se o suficiente para o uso diário. Retirar resina suficiente para o uso diário, do frasco de resina recuperada, com cuidado para evitar segregação das resinas catiônicas e aniônicas. A resina Amberlite IRA-400® tem densidade aparente de $0,70 \text{ g mL}^{-1}$, enquanto nas mesmas condições a densidade da Amberlite IR-120® é de $0,84 \text{ g mL}^{-1}$. Dessa maneira, é importante o cuidado para evitar a segregação das duas resinas, o que se consegue misturando as resinas em

frasco com prévia decantação da água, mas sem secar. Preparar 5 volumes de NaHCO_3 a 1 mol L^{-1} com $\text{pH} = 8,5$, para cada volume de resina. Colocar a resina em béquer e acrescentar cerca de $1/3$ de solução de bicarbonato. Deixar em contato durante pelo menos 2 h antes de usar, agitando ocasionalmente, até não mais saírem bolhas de CO_2 . Transferir a resina para tubo de percolação e promover a passagem do restante de NaHCO_3 a 1 mol L^{-1} , o que deve levar algumas horas. Em seguida, passar lentamente 20 volumes de água desionizada. A resina deve ser usada imediatamente na extração dos nutrientes do solo. É conveniente iniciar o preparo com NaHCO_3 um dia antes, para que o tratamento com bicarbonato de sódio possa ser feito com o devido tempo. Iniciar lavagem lenta com água no final da tarde, regulando a vazão, para que ela se prolongue durante a noite, e concluindo-a na manhã seguinte.

EXTRAÇÃO DO FÓSFORO ASSIMILÁVEL E DO POTÁSSIO TROCÁVEL:

- Transferir $2,5 \text{ cm}^3$ de TFSA para frasco plástico de 80 mL, provido de tampa. Acrescentar 25 mL de água desionizada e uma bolinha de vidro com cerca de 2 cm de diâmetro. Fechar o frasco e agitar por 15 min, para desagregar o solo (isso é necessário para permitir a posterior separação de resina e solo).
- Retirar a bolinha de vidro e acrescentar $2,5 \text{ cm}^3$ de resina, medidos com cachimbo. Fechar o frasco e agitar durante 16 h, em agitador com movimento circular horizontal, na velocidade de 220 rpm. A agitação pode ser feita durante a noite.
- No dia seguinte, abrir o frasco e transferir, com jato de água, a suspensão de solo e resina para peneira com 0,4 mm de abertura. Lavar a resina com o mínimo de água destilada, até que não seja mais observada saída de argila. Virar a peneira sobre funil, tendo por baixo um frasco cilíndrico de 100 mL de capacidade.

- Transferir a resina da peneira para o frasco de 100 mL, usando para isso exatamente 50 mL da solução de NH_4Cl a $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ + HCl a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Nessa operação, pode-se usar um dispensador para 25 mL.
- Deixar a solução de NH_4Cl a $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ + HCl a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ com a resina em contato por cerca de 30 min, para permitir a saída do gás carbônico. Em seguida, fechar os frascos e agitar por 1 h a 220 rpm. O extrato assim obtido está pronto para a determinação de $\text{P}_{\text{Assimilável}}$, K, Ca e Mg trocáveis.
- Juntamente com os extratos de solos, devem ser agitadas as soluções de calibração de cálcio, magnésio, potássio e fósforo diluídas em NH_4Cl a $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ + HCl a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$.

DETERMINAÇÃO DO FÓSFORO:

- Transferir 0, 1, 2, 3, 4 e 5 mL da solução de calibração de estoque para balões volumétricos de 50 mL identificados por A, B, C, D, E e F. Completar o volume com a solução de NH_4Cl a $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ em HCl a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e agitar.
- Transferir as soluções para frascos plásticos do mesmo tipo usado para receber os extratos finais da resina. Acrescentar 2,5 mL de resina, deixar em contato por 30 min e agitar a 220 rpm durante 1 h. É conveniente que essas soluções sejam preparadas no dia em forem utilizadas. As soluções de calibração A, B, C, D, E e F têm a seguinte equivalência de volume de TFSA expressa em mg.dm^{-3} de P: 0, 16, 32, 48, 64, 80, respectivamente.
- Diluir 4 mL do extrato de NH_4Cl a $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ + HCl a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ com 16 mL da solução diluída de molibdato, com auxílio do diluidor-dispensador. Proceder igualmente com as soluções da curva de calibração. Após 15 min, proceder às leituras em colorímetro ou em espectrofotômetro a 660 nm.

DETERMINAÇÃO DE POTÁSSIO:

- Transferir a solução de calibração de estoque da mesma forma como foi descrito anteriormente, de modo que nos frascos plásticos as soluções tenham a seguinte equivalência de volume de TFSA, expressa em mmol.dm^{-3} de K: 0,0; 1,2; 2,2; 3,6; 4,8 e 6,0, respectivamente.

- Resina: 1 mL dos extratos com NH_4Cl a $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ + HCl a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ da resina, adicionar 10 mL de água desionizada e homogeneizar. Fazer as leituras no fotômetro de chama.
- Cálculo: traçar curva de calibração e determinar o fator para converter as leituras em $\text{mmol}_e \cdot \text{dm}^{-3}$ de K^+ .

OBSERVAÇÕES

Recuperação da resina: recolher a resina usada em béquer. Lavar 5 vezes com água desionizada, por decantação da resina e remoção do líquido sobrenadante. Transferir a resina de um béquer para outro, com auxílio de jato de água, de forma que a areia permaneça na parte inferior do primeiro béquer. A resina assim tratada pode ser acumulada, aproveitando o material de vários dias, para só então proceder à recuperação que será feita uma vez por semana. Medir em proveta o volume de resina e transferir para tubo de percolação. Percolar lentamente 10 volumes de NH_4Cl a 1 mol L^{-1} , e em seguida 1 volume de água destilada. Transferir a resina para um frasco identificado como "resina recuperada", com o auxílio de água desionizada. A resina tratada é armazenada até o dia de sua utilização, quando receberá tratamento com bicarbonato de sódio.

5. SÓDIO

5.1. PRINCÍPIO

Extração com solução diluída de ácido clorídrico e posterior determinação em fotômetro de chama.

5.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Fotômetro de chama.

5.3. REAGENTES E SOLUÇÕES

a) Solução de HCl , $0,05 \text{ mol L}^{-1}$: preparar por diluição a partir de ácido concentrado.

- b) Solução de calibração de sódio, $10 \text{ mmol}_c \cdot \text{L}^{-1}$ de Na: pesar 0,585 g de NaCl, previamente seco em estufa a 105°C , e dissolver em solução de HCl a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, até completar 1 L.
- c) Curva de calibração de Na ($1, 2, 3$ e $4 \text{ mmol}_c \cdot \text{L}^{-1}$ de Na): transferir para balões aferidos de 500 mL os seguintes volumes da solução anterior: 50, 100, 150 e 200 mL. Completar o volume com solução de HCl a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

5.4. PROCEDIMENTO

- Transferir 10 cm^3 de TFSA para erlenmeyer de 200 mL e adicionar 100 mL da solução de HCl a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.
- Fechar com rolha de borracha e agitar com movimentos circulares, evitando molhar a rolha. Repetir essa operação várias vezes ao dia.
- Após a última agitação, desfazer o montículo que se forma na parte central do fundo do erlenmeyer e deixar em repouso durante uma noite.
- Filtrar e, no filtrado, determinar o sódio em fotômetro de chama, diretamente ou em alíquotas diluídas, conforme o teor do elemento químico existente na amostra.
- Cálculo:

$$\text{Na (em } \text{mmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}) = L \times \text{diluição} \times f_{\text{Na}} \times 10,$$

em que

L = leitura da amostra e

f_{Na} = obtido a partir da equação da reta da curva de calibração de Na.

OBSERVAÇÃO

Quando se tratar de solos aparentemente ricos em sódio, provavelmente haverá necessidade de executar várias diluições, para se adequar à faixa linear de resposta do Na no fotômetro de chama.

6. CÁLCIO E MAGNÉSIO

6.1. EXTRAÇÃO COM KCl 1,0 mol L⁻¹

6.1.1. PRINCÍPIO

A determinação do cálcio e do magnésio é feita após a extração com KCl a 1 mol L⁻¹, por titulação complexométrica com ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) ou por absorção atômica.

6.1.2. MATERIAL E EQUIPAMENTOS:

Cachimbo de 5 cm³.

Béquer, com capacidade 50 mL.

Agitador mecânico.

Pipeta automática de 10 mL.

Bureta de 10 mL, com divisão de 0,01 mL.

Agitador magnético e barra magnética.

Copos plásticos descartáveis(50 mL).

Espectrofotômetro de absorção atômica.

6.1.3. REAGENTES E SOLUÇÕES:

- Solução de KCl, 1 mol L⁻¹: pesar 74,56 g de KCl, seco em estufa a $\pm 60^{\circ}\text{C}$, dissolver em ± 800 mL de água destilada e completar o volume para 1 L.
- Solução de EDTA, 0,01 mol L⁻¹: pesar exatamente 1,8613 g de EDTA, seco em estufa a 100°C por 1 h, e dissolver em 1 L de água destilada.
- Solução-tampão, pH = 10: dissolver 16,9 g de cloreto de amônio (NH₄Cl) em 50 mL de água destilada, adicionar 150 mL de hidróxido de amônio (NH₄OH) concentrado, 0,154 g de sulfato de magnésio (Mg(SO₄)₂·7H₂O) e 0,233 g de EDTA, e completar o volume para 250 mL com água destilada.
- Negro de eriocromo T ("eriochrome black T"): dissolver 100 mg do indicador em 10 mL de álcool metílico e adicionar 10 mL de trietanolamina p.a.

- e) Coquetel para Ca + Mg: misturar 120 mL de solução-tampão (pH = 10), 70 mL de trietanolamina p.a. e 18 mL de cianeto de potássio (KCN).
- f) Coquetel para Ca: misturar 80 mL de KCN a 5%, 25 mL de trietanolamina p.a. e 100 mL de NaOH a 10%.
- g) NaOH a 10%: pesar 10 g de NaOH e dissolver em 100 mL de água destilada.
- h) KCN a 5%: pesar 10 g de KCN e dissolver em 200 mL de água destilada.
- i) KCN a 10%: pesar 10 g de KCN e dissolver em 100 mL de água destilada.
- j) Calcon®: dissolver 100 mg do indicador em 10 mL de álcool metílico e acrescentar 10 mL de trietanolamina p.a.
- k) La₂O₃ a 10%: pesar 117 g de La₂O₃, umedecer com H₂O e adicionar, aos poucos, 500 mL de HCl concentrado e completar para 1 L com água destilada.
- l) Solução de La₂O₃ a 0,1%: transferir 10 mL da solução de La₂O₃ e diluir para 1 L com água destilada.

6.1.4. PROCEDIMENTO

- a) Extração: transferir 5 cm³ de TFSA para um béquer e adicionar 50 mL de KCl a 1,0 mol L⁻¹. Agitar por 5 min e deixar em repouso por uma noite.
- b) Determinação de cálcio + magnésio: transferir 10 mL do extrato e adicionar 10 mL de água destilada, 1 mL do coquetel (item 3.5) e 3 gotas do indicador de eriocromo (item 3.4). Titular com EDTA a 0,01 mol L⁻¹, até a cor avermelhada passar para azul puro ou azul-esverdeado.
- c) Determinação separada do cálcio: transferir 10 mL do extrato, adicionar 10 mL de água destilada, 2 mL do coquetel para cálcio (item 3.6), 3 gotas do indicador de calcon e titular com EDTA a 0,01 mol L⁻¹ até a viragem para a cor azul.
- d) Cálculos: $\text{mmol}_c \cdot \text{dm}^{-3} \text{ de Ca} = (\text{mL de EDTA da amostra} - \text{mL de EDTA do branco}) \times 10$; $\text{mmol}_c \cdot \text{dm}^{-3} \text{ de Ca} + \text{Mg} = (\text{mL de EDTA da amostra} - \text{mL de EDTA do branco}) \times 10$.
- e) Procedimento para a determinação do cálcio e também do magnésio por absorção atômica: transferir alíquota de 1 mL do extrato (item 5.1), adicionar 19 mL de La₂O₃ a 0,1% e proceder às leituras no espectrofotômetro de

absorção atômica, aferindo o aparelho conforme as instruções do fabricante. Analisar prova em branco com $\text{KCl} + \text{La}_2\text{O}_3$ nas mesmas concentrações dos extratos. De acordo com a linearidade da curva de calibração, ajustar o equipamento para leituras diretas e, em caso de extrapolação em relação à curva de calibração, fazer diluições da amostra. Os cálculos nesse caso são:

mg dm^{-3} de Ca = leitura x f_c x f_d ou resultado direto e

mg dm^{-3} de Mg = leitura x f_c x f_d ou resultado direto,

em que:

f_c = fator de correção e

f_d = fator de diluição.

OBSERVAÇÕES

1. *Verificar a neutralidade da solução em relação ao Mg e ao EDTA; para isso, em 50 mL de água destilada, adicionar 3 mL da solução e colocar 4 gotas do indicador negro de eriocromo. A cor avermelhada deverá virar para o azul puro com no máximo 2 gotas do EDTA a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.*
2. *Alguns laboratórios preferem usar murexida para a análise de Ca e Mg e também Calceína complexona para analisar o Ca separado do Mg, por titulação, enquanto outros laboratórios usam o espectrofotômetro de absorção atômica. Em todos os casos, a extração é a mesma, diferindo apenas nos procedimentos para a determinação.*
3. *Tanto o óxido de lantânio quanto o cloreto de estrôncio são efetivos como supressores de interferentes.*

6.2. MÉTODO DA RESINA

6.2.1. PRINCÍPIO

Ver procedimento para análise de fósforo (RAIJ et al., 2001).

6.2.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Ver procedimento para análise de fósforo.

6.2.3. REAGENTES E SOLUÇÕES

- a) Solução de calibração de estoque de cálcio e magnésio: pesar 2,5022 g de carbonato de cálcio, p.a., e 0,1216 g de magnésio metálico, p.a., partindo de reagentes secos em estufa entre 105 e 110°C durante 2 h e resfriados em dessecador. Dissolver os produtos em béquer, usando o mínimo possível de HCl a 1 mol L⁻¹ (60 a 65 mL de ácido) e transferir cuidadosamente o conteúdo do béquer para balão volumétrico de 1 L. Lavar o béquer com várias porções da solução de NH₄Cl a 0,8 mol L⁻¹ em HCl a 0,2 mol L⁻¹, completar o volume com esta última solução e agitar.
- b) Solução-tampão (pH = 10): dissolver em água 68 g de NH₄Cl, p.a., acrescentar 570 mL de hidróxido de amônio concentrado, p.a., 0,61 g de sulfato de amônio heptahidratado, p.a., 0,93 g de sal dissódico de EDTA, 5 g de cianeto de potássio, p.a., dissolvido em água, e 100 mL de trietanolamina, p.a. Completar o volume para 1 L. Agitar. Verificar se a relação de Mg:EDTA está correta, titulando 10 mL da solução-tampão, diluída em 100 mL de água e 6 gotas de preto de eriocromo T, com a solução de EDTA a 0,01 mol L⁻¹. A quantidade de mililitros gastos multiplicada por 0,184 dará o número de gramas de EDTA a 2 mol L⁻¹ a ser acrescentado à solução-tampão, a fim de equilibrar a relação de Mg:EDTA.
- c) Solução-coquetel de NaOH a 20%: dissolver 200 g de NaOH em água destilada ou desionizada. Acrescentar 100 mL de trietanolamina e 5 g de cianeto de potássio, previamente dissolvidos em água. Completar o volume para 1 L e homogeneizar. Guardar a solução em frasco plástico.

- d) Preparo da curva de calibração de Ca, Mg, K e P: transferir 0, 1, 2, 3, 4 e 5 mL da solução de calibração de estoque para balões volumétricos de 50 mL identificados por A, B, C, D, E e F, respectivamente. Completar o volume com a solução de NH_4Cl a $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ em HCl a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e agitar. Transferir as soluções para frascos plásticos do mesmo tipo usado para receber os extratos finais da resina. Acrescentar $2,5 \text{ cm}^3$ de resina, deixar em contato por 30 mins e agitar a 220 rpm durante 1 h. É conveniente que essas soluções sejam preparadas no dia de uso. As soluções de calibração A, B, C, D, E, F têm, respectivamente, a seguinte equivalência de volume de terra expressa em mmol.dm^{-3} de Ca: 0, 20, 40, 60, 80, 100 e de Mg: 0, 4, 8, 12, 16, 20.

6.2.4. PROCEDIMENTO

- a) Transferir $2,5 \text{ cm}^3$ de terra para frasco plástico de 80 mL, provido de tampa. Acrescentar 25 mL de água destilada e uma bolinha de vidro de cerca de 2 cm de diâmetro. Fechar o frasco e agitar por 15 min para desagregar o solo (isso é necessário para permitir a posterior separação de resina e solo).
- b) Retirar a bolinha de vidro e acrescentar $2,5 \text{ cm}^3$ de resina, medida com cachimbo. Fechar o frasco e agitar durante 16 h, em agitador com movimento circular horizontal, na velocidade de 220 rpm
- c) Após abrir o frasco, transferir, com jato de água, a suspensão de solo e resina para peneira de 0,4 mm de abertura. Lavar a resina com o mínimo de água destilada, até parar de sair argila. Virar a peneira sobre funil, tendo por baixo um frasco cilíndrico de 100 mL de capacidade. Transferir a resina da peneira para o frasco de 100 mL, usando para isso exatamente 50 mL da solução de NH_4Cl a $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ + HCl a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$.
- d) Deixar a solução de NH_4Cl a $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ em contato com a resina por cerca de 30 min, para permitir a saída do gás carbônico. Em seguida, fechar os frascos e agitar por 1 h a 220 rpm. O extrato está pronto para a determinação de cálcio e magnésio. Juntamente com os extratos de solos, devem ser agitadas a curva de calibração de cálcio e magnésio em NH_4Cl a $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ + HCl a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, contendo a resina.

- e) Usualmente cálcio e magnésio são determinados em conjunto, em $\text{pH} = 10$, e o cálcio isoladamente, em $\text{pH} = 12,5$. O teor de magnésio é obtido por diferença. O indicador mais usado para cálcio + magnésio é o negro de eriocromo T. Para cálcio, usa-se o azul de eriocromo R, ou Calcon.
- f) Retirar duas alíquotas de 10 mL dos extratos de NH_4Cl a $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ + HCl a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, proveniente da extração pela resina. Transferir também alíquotas da curva de calibração. Adicionar água, até perfazer cerca de 500 mL. Em uma das alíquotas determinar cálcio + magnésio. Para isso, adicionar à solução 5 mL da solução-tampão ($\text{pH} = 10$) e, após alguns minutos, 5 gotas do indicador ériocromo T. Titular imediatamente após a adição do indicador, até a viragem de vermelho-vinho para azul, usando a solução a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. Usar microbureta. A viragem do indicador é lenta e a titulação deve ser feita cuidadosamente, gota a gota, ao se aproximar do final. Determinar cálcio na outra alíquota. Para isso, adicionar 3 mL da solução-coquetel de NaOH a 20%, 5 gotas de Calcon e titular imediatamente com EDTA a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, até viragem de vermelho-rosado para azul.
- g) Para calcular os resultados, subtrair inicialmente o valor da prova em branco (solução A da curva de calibração) do volume gasto para titular cálcio + magnésio e cálcio, tanto da curva de calibração, como dos extratos. Em seguida, plotar o valor esperado contra o volume gasto na titulação, para $\text{Ca} + \text{Mg}$ e Ca . Estabelecer o fator para converter os resultados da titulação em valores de $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ de terra. Feito isso, obter os valores de magnésio por subtração.

OBSERVAÇÃO

O EDTA forma complexos que têm constantes de estabilidade variável com diferentes metais. A constante de estabilidade do cálcio é maior que a do magnésio, o que significa que o cálcio é titulado antes do magnésio na solução que contenha os dois elementos. Nas titulações de cálcio e magnésio são importantes o pH do meio, os indicadores e os agentes que mascaram a interferência

7. BORO

7.1. EXTRAÇÃO COM ÁGUA QUENTE

7.1.1. PRINCÍPIO

Extração do boro por água quente e determinação espectrofotométrica. Cloreto de bário é adicionado para a precipitação de argilas.

7.1.2. MATERIAL E EQUIPAMENTOS

Banho-maria.

Balanças.

Tubos de polietileno com tampa rosqueável.

Estante porta-tubos.

Centrífuga de alta rotação.

Pipeta automática de 5 mL.

Espectrofotômetro.

7.1.3. REAGENTES E SOLUÇÕES (ARMAZENAR EM FRASCOS PLÁSTICOS)

a) Solução-tampão: dissolver 173 g de acetato de amônio e 37,2 g de EDTA em 800 mL de água desionizada. Ajustar o pH para 5,2 com ácido acético ou com ácido sulfúrico a 25% e completar o volume para 1 L com água desionizada.

b) Reagente azometina-H: dissolver 0,6 g de azometina-H e 2,0 g de ácido ascórbico em 100 mL de água destilada. Esta solução poderá ser conservada em geladeira por até 2 dias.

c) Solução com 100 mg L⁻¹ de boro: pesar 0,5717 g de ácido bórico e completar o volume para 1 L com água desionizada.

d) Curva de calibração de boro: 0; 0,4; 0,8; 1,2 e 1,6 mg L⁻¹ de boro.

e) BaCl₂ a 10%: pesar 10 g de BaCl₂ e dissolver em 100 mL de água desionizada.

7.1.4. PROCEDIMENTOS

a) Extração: pesar 10 cm³ de TFSA em tubos de polietileno (**nunca utilizar frascos de vidro!**). Adicionar 20 mL de água desionizada, 0,25 mL de BaCl₂

a 10% e fechar hermeticamente. Levar à fervura por 7 min em banho-maria. Retirar do banho-maria, deixar esfriar e, em seguida, filtrar ou centrifugar a 10.000 rpm durante 10 min.

b) Determinação: transferir 4 mL das soluções da curva de calibração ou das amostras para tubos de polietileno, adicionar 2 mL da solução-tampão e misturar bem. Adicionar 2 mL da solução de azometina-H, deixar em repouso por 2 h e proceder às leituras em 420 nm.

c) Cálculos: $B (\%) = L \times fc \times fd / 10.000$ ou $B (\text{mg.kg}^{-1}) = L \times fc \times fd$,

em que

L = leitura,

fc = fator de correção e

fd = fator de diluição.

7.2. EXTRAÇÃO COM ÁGUA QUENTE EMPREGANDO RADIAÇÃO MICROONDAS

7.2.1. PRINCÍPIO

Extração do boro por água quente em forno com radiação microondas e determinação espectrofotométrica. Cloreto de bário é adicionado para a precipitação de argilas (ABREU et al., 1994).

7.2.2. MATERIAL E EQUIPAMENTOS

Balança analítica.

Pipeta automática de 4 mL.

Espectrofotômetro, para leitura em 400 nm.

Forno de microondas.

Sacos de polipropileno (15,5 x 25 cm).

Estante porta-saquinho, para microondas

Papel-filtro de vazão lenta.

7.2.3. REAGENTES E SOLUÇÕES (ARMAZENAR EM FRASCOS PLÁSTICOS)

- Solução-tampão: 250 g de acetato de amônio e 15 g de EDTA em 400 mL de água desionizada, adicionar 125 mL de ácido acético glacial concentrado.

- Reagente azometina-H: adicionar, a 1 L de água destilada, 18 g de 1-amino-8-naftol-3,6- dissulfonato de sódio e aquecer para dissolver. Filtrar, se necessário, e ajustar para pH = 7,0 com KOH a 10%. Adicionar gotas de HCl, com agitação constante, e ajustar o pH para 1,5. Aquecer a solução até 60°C e adicionar 20 mL de ácido benzóico (C₇H₆O₂) vagarosamente e depois agitar vagarosa e continuamente, aquecendo por ± 1 h. Deixar esfriar durante a noite em temperatura ambiente. Filtrar, para coletar o precipitado de azometina-H, com funil de Büchner, lavando por ± 5 vezes com álcool etílico p.a., esperar até que evapore um pouco o álcool etílico usado e depois secar a 100°C por 3 h. Recolher o pó e guardar em dessecador.
- Solução de azometina-H a 9%: 0,9 g de azometina e solução de ácido ascórbico a 2%.
- Solução de boro, 100 mg L⁻¹: pesar 0,5717 g de ácido bórico e completar o volume para 1 L com água desionizada.
- Curva de calibração de boro: 0; 0,4; 0,8; 1,2 e 1,6 mg L⁻¹ de boro.
- BaCl₂ a 0,125%: pesar 0,125 g de BaCl₂ e dissolver em 100 mL de água desionizada.

7.2.4. PROCEDIMENTO

- Colocar 10 cm³ de solo em saquinhos de polipropileno (15,5 x 25 cm), adicionar 20 mL da solução de cloreto de bário a 0,125% e 0,5 cm³ de carvão ativo, se a determinação de boro for por colorimetria. Com auxílio de uma seladora, vedar os saquinhos. Fazer um pequeno furo no centro do saquinho, para reduzir a pressão interna durante o aquecimento, prender com clipe plástico e pendurar os saquinhos na prateleira própria para uso em microondas (com prato giratório) ou amarrar o saquinho na estante. Aquecer por 4 min na potência máxima (700 W) e 5 min na potência média (490 W). Esfriar (30 min) e filtrar a suspensão em papel de filtração lenta (Whatman 42).
- Determinação: transferir 4 mL do extrato e das soluções da curva de calibração para tubos de ensaio, adicionar 1 mL da solução-tampão e homogeneizar. Acrescentar 1 mL da solução de azometina-H a 0,9% e agitar. Deixar em repouso por 30 min no escuro e proceder às leituras em espectrofotômetro a 420 nm.

OBSERVAÇÕES

7.3. *Calibração do forno de microondas: essa calibração deve ser feita a cada 6 meses. Anotar os dados em caderno de controle a ser mantido junto ao equipamento. Colocar 1.000 g de água desionizada em copo de Teflon® e medir a temperatura da água antes do aquecimento. Colocar o copo de Teflon® no centro do prato giratório do microondas. Ligar o forno por 2 min na potência máxima. Remover o copo, agitar vigorosamente a água e medir novamente a temperatura.*

7.4. *A potência do forno é determinada por:*

$$P = (K \times CP \times m \times DT).t^{-1},$$

em que

P = potência em Watts,

K = fator de conversão de caloria por segundo em Watts (4,184),

CP = capacidade térmica, ou calor específico = Cal.g⁻¹.°C⁻¹ da água = 1,0,

DT = diferença de temperatura (final - inicial) e

t = tempo em segundos.

Usando t = 2 minutos e 1.000 g de água destilada, a equação pode ser simplificada para:

$$P = 34,87 \times DT.$$

Se as calibrações forem feitas com potência diferente de 100%, fazer a correção:

P = 100 (34,87 x DT) % da potência usada (SOUZA & SILVA, 2000).

Provavelmente haja necessidade de diminuir a potência indicada no programa.

8. ENXOFRE (S-SO₄²⁻)

8.1. TURBIDIMETRIA

8.1.1. PRINCÍPIO

Quantificação da turbidez formada pela precipitação do sulfato com o cloreto de bário (VITTI, 1989).

8.1.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Tubos de polietileno.

Agitador horizontal.

Centrífuga de alta rotação.

Frascos do tipo "snap-cap".

Copos plásticos descartáveis (50 mL).

Pipetas automáticas, de 5 mL e 10 mL.

Balança analítica.

Espectrofotômetro.

Peneira de 60 "mesh" (malha de 0,25 mm).

8.1.3. REAGENTES E SOLUÇÕES

- a) Solução extratora de fosfato monocálcico a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$: dissolver 2,52 g de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em 1 L de água desionizada e adicionar 3 gotas de tolueno.
- b) Hidróxido de sódio a 10 mol L^{-1} : dissolver 40 g de NaOH em 100 mL de água desionizada.
- c) Cloreto férrico a 5%: dissolver 5,0 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 100 mL de água destilada.
- d) Solução de ácido clorídrico com enxofre: 100 mL de HCl concentrado + 4 mL da solução de 1.000 ppm de enxofre, completar o volume para 200 mL com água desionizada.
- e) Solução de calibração de S-SO_4^{2-} , 1000 mg L^{-1} : pesar 5,4376 g de K_2SO_4 p.a., seco a 105°C , e dissolver em 1 L de água desionizada.
- f) Ácido clorídrico a 10 mol L^{-1} : transferir 83 mL de HCl concentrado para balão de 100 mL e completar o volume com água destilada.

8.1.4. PROCEDIMENTO

- Extração: transferir 3,0 g de solo para tubo de centrífuga de 30 mL e adicionar 15 mL da solução extratora. Agitar por 24 h em agitador horizontal (100 rpm) e, em seguida, centrifugar a 10.000 rpm por 10 min.
- Eliminação da matéria orgânica: transferir 8 mL do extrato para tubos de centrífuga, adicionar 1 mL de NaOH a 10 mol L^{-1} e 1 mL de FeCl_3 a 5%, agitar manualmente e em seguida centrifugar a 10.000 rpm por 5 min.

- Neutralização do NaOH: separar o sobrenadante (subitem anterior) e adicionar 1 mL de HCl a 10 mol L⁻¹.
- Determinação: medir 5 mL do extrato tratado, adicionar 0,5 mL da solução de ácido clorídrico com enxofre, agitar e adicionar 0,25 g de BaCl₂ passado em peneira de 60 "mesh" (malha = 0,25 mm), aguardar 2 min e proceder às leituras em espectrofotômetro antes de 8 min a 420 nm. O tempo é um aspecto importantíssimo. Preparar a curva de calibração nas seguintes concentrações: 0, 2, 5, 10, 15 e 20 mg L⁻¹ de S-SO₄²⁻, e proceder à determinação nas mesmas condições das amostras.
 - Cálculos: mg kg⁻¹ de S-SO₄²⁻, calculado a partir da equação da reta obtida nas leituras da curva de calibração. Considerar as diluições da amostra.

8.2. VARIAÇÃO DO MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DE S-SO₄²⁻

8.2.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Ver procedimento descrito no item anterior.

8.2.2. REAGENTES E SOLUÇÕES

- a) Solução extratora de Ca(H₂PO₄)₂ a 0,01 mol L⁻¹: dissolver 2,52 g de Ca(H₂PO₄)₂·H₂O em 1 L de água desionizada.
- b) Cristais de BaCl₂·2H₂O: peneirar os cristais em peneiras de 20 e 60 "mesh". Usar os cristais que ficarem retidos na peneira 60.
- c) Solução de calibração de S-SO₄²⁻, 1000 mg L⁻¹: dissolver 5,4374 g de K₂SO₄, p.a., seco a 105°C, em 1 L de água desionizada.
- d) Solução de calibração de S-SO₄²⁻, 100 mg L⁻¹: em balão volumétrico de 100 mL, transferir 10 mL da solução de 1000 mg L⁻¹, completando o volume com a solução de Ca(H₂PO₄)₂·H₂O a 0,01 mol L⁻¹.
- e) Curva de calibração de S-SO₄²⁻: preparar com 0, 2, 5, 10, 20, 30 e 40 mL da solução de 100 mg L⁻¹ de S, transferir para balões de 100 mL, completar o volume com Ca(H₂PO₄)₂ a 0,01 mol L⁻¹ e agitar. Essas soluções contêm S-SO₄²⁻ nas seguintes concentrações, em mg L⁻¹: 0, 2, 5, 10, 20, 30 e 40.

f) Carvão ativado.

g) Solução de ácido clorídrico com enxofre: transferir 250 mL de HCl concentrado, p.a., para balão de 500 mL. Acrescentar 0,06 g de K_2SO_4 . Agitar e completar o volume com água destilada.

8.2.3. PROCEDIMENTO

- Medir 10 cm³ de terra e colocar em frasco plástico com tampa ou erlenmeyer de 125 mL.
- Adicionar 25 mL da solução extratora e acrescentar 0,25 g de carvão ativado. Para isso, pode-se lançar mão de medida volumétrica previamente calibrada.
- Agitar por 30 min e, em seguida, filtrar a suspensão.
- Transferir 10 mL do extrato em frasco de polietileno. Acrescentar 1 mL da solução de ácido clorídrico com enxofre. Adicionar cerca de 0,5 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ peneirado. Pode-se utilizar medida volumétrica calibrada. Esperar 1 min e, em seguida, agitar manualmente, até a dissolução dos cristais. Ler a absorvância de 2 a 8 min após a dissolução dos cristais, em espectrofotômetro a 420 nm. Zerar o aparelho com água destilada. Essa etapa deve ser feita com, no máximo, 10 a 12 amostras de cada vez, para se fazer a leitura no tempo especificado. Caso as leituras dos extratos de solo excedam aquelas do ponto máximo da curva de calibração, repetir a determinação, pipetando 2 mL do extrato e 8 mL da solução extratora, e continuar a partir da adição da solução de ácido clorídrico com enxofre. Multiplicar o resultado por cinco.

OBSERVAÇÃO

Curva de calibração: transferir 25 mL das soluções de calibração diluídas que contêm 0, 2, 5, 10, 20, 30 e 40 mg L⁻¹ de S-SO₄²⁻. Acrescentar 0,25 g de carvão ativado e agitar por 30 min. Em seguida, filtrar a suspensão. Transferir 10 mL do extrato em frasco plástico. Acrescentar 1 mL da solução de ácido clorídrico com enxofre. Após, adicionar cerca de 0,5 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ peneirado. Pode-se utilizar medida volumétrica calibrada. Esperar 1 min e, em seguida, agitar manualmente até a dissolução dos cristais. Ler a

absorvância de 2 a 8 minutos após a dissolução dos cristais, em espectrofotômetro a 420 nm. Zerar o aparelho com água desionizada. Essa etapa deve ser feita com, no máximo, 10 a 12 amostras de cada vez, para se fazer a leitura no tempo especificado. Construir a curva de calibração plotando o valor de absorvância contra a concentração das soluções de calibração multiplicada por 2,5 (0; 5; 12,5; 25; 50; 75 e 100 mg de $S-SO_4^{2-}$ por dm^{-3} de solo). Calcular a concentração de $S-SO_4^{2-}$ no solo com base na curva de calibração.

9. DETERMINAÇÃO DE COBRE, FERRO, MANGANÊS E ZINCO

9.1. EXTRAÇÃO COM DTPA

9.1.1. PRINCÍPIO

Extração dos microelementos com solução quelante de ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) em determinado pH ou com solução extratora mista (HCl a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 a $0,025 \text{ mol L}^{-1}$) e determinação dos elementos por espectrofotometria de absorção atômica.

9.1.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Espectrofotômetro de absorção atômica.

Lâmpada de cátodo ôco, para cada elemento.

Medidor de pH.

Mesa agitadora circular, horizontal e regulável para 220 rpm.

Bandejas.

Dispensador.

Cachimbos (10 e 5 cm^3).

Macropipeta automática.

Papel-filtro quantitativo, faixa azul, com 11 cm de diâmetro.

9.1.3. REAGENTES E SOLUÇÕES

- a) Solução de DTPA a $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ + trietanolamina (TEA) a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + cloreto de cálcio diidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$) com $\text{pH} = 7,30$: dissolver 1,96 g de DTPA em béquer com aproximadamente 200 mL de água destilada e desionizada (dissolução parcial). Adicionar 14,9 mL de trietanolamina e, em seguida, 1,47 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Transferir para balão volumétrico de 1 L, completar o volume com água destilada e desionizada. Corrigir o pH com HCl 4 a mol L^{-1} .
- b) Solução de HCl a 4 mol L^{-1} : adicionar, vagarosa e cuidadosamente, 331 mL de HCl concentrado, em aproximadamente 500 mL de água destilada e desionizada. Completar o volume para 1 L.
- c) Solução-estoque de HCl a $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 a $1,25 \text{ mol L}^{-1}$: em balão volumétrico de 1 L, adicionar 207 mL de HCl , p.a. ($d = 1,19$), e 34,7 mL de H_2SO_4 , p.a. ($d = 1,84$), em aproximadamente 500 mL. Misturar bem e completar com água destilada.
- d) Solução extratora (HCl a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 a $0,025 \text{ mol L}^{-1}$): diluir 200 mL da solução-estoque em 10 L de água desionizada.
- e) Soluções de calibração de estoque, de 1000 mg L^{-1} , preparadas com soluções comerciais de calibração (Titrisol®):
Mn - diluir a solução em balão de 1 L com água destilada e desionizada;
Cu - diluir a solução em balão de 1 L com água destilada e desionizada;
Zn - diluir a solução em balão de 1 L com água destilada e desionizada;
Fe - diluir a solução em balão de 1 L com água destilada e desionizada;
- f) A seguir, sugerem-se as seguintes concentrações para a construção da curva de calibração, para emprego na determinação por espectrometria de absorção atômica. É importante se observar que a concentração deverá ser ajustada para cada elemento, de acordo com o manual de instruções do equipamento utilizado:
- . Curva de calibração 1: transferir 5 mL da solução de calibração de Fe (1000 mg L^{-1}), 2 mL da solução de calibração-estoque de Mn (1000 mg L^{-1}), 2 mL da solução de calibração de Cu (1000 mg L^{-1}) e 1 mL da solução de calibração de Zn (1000 mg L^{-1}) para balão de 100 mL e completar o volume com a solução extratora de DTPA ou da solução de HCl a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 a $0,025 \text{ mol L}^{-1}$. Essa solução contém

50 mg L⁻¹ de Fe, 20 mg L⁻¹ de Mn, 20 mg L⁻¹ de Cu e 10 mg L⁻¹ de Zn.

. Curva de calibração 2: transferir os volumes, indicados a seguir, da curva de calibração 1 para balões de 100 mL e completar o volume com a solução extratora de DTPA ou da solução de HCl a 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ a 0,025 mol L⁻¹:

Curva de calibração 1 (mL)	Concentração no extrato (mg L ⁻¹)			
	Cu	Zn	Fe	Mn
0	0	0	0	0
5	1,0	0,5	2,5	1,0
10	2,0	1,0	5,0	2,0
20	3,0	2,0	10,0	4,0
25	4,0	2,5	12,5	5,0

. Fazer a calibração do espectrofotômetro de absorção atômica utilizando as curvas de calibração.

OBSERVAÇÃO: Para transformar em mgdm⁻³ de solo, o valor da concentração em mg L⁻¹ deve ser multiplicado por 2 para o DTPA e por 10 para a solução de HCl a 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ a 0,025 mol L⁻¹.

9.1.4. PROCEDIMENTO

- Extração com DTPA: medir com cachimbo 20 cm³ de solo e transferir para frascos cônicos de polietileno. Adicionar 40 mL da solução extratora (DTPA + TEA + CaCl₂·2H₂O). Tampar os frascos e agitar por 2 h a 220 rpm. Filtrar a suspensão por, no máximo, 1 h. Ler diretamente no filtrado a concentração de cobre, ferro, manganês e zinco, em 24 h, no máximo, após a filtragem.
- Extração com solução de HCl a 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ a 0,025 mol L⁻¹): medir com cachimbo 5 cm³ de solo e transferir para frascos cônicos de polietileno. Adicionar 50 mL da solução extratora (HCl a 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ a 0,025 mol L⁻¹). Tampar os frascos e agitar por 5 min a 220 rpm. Deixar decantar a suspensão durante a noite (15 a 18 h). Em seguida,

transferir 10 mL para copinhos plásticos descartáveis, de 50 mL. Ler diretamente a concentração de cobre, ferro, manganês e zinco.

OBSERVAÇÃO

A análise de micronutrientes exige sempre cuidados especiais, principalmente em relação à qualidade dos reagentes e às vidrarias utilizados, assim como à lavagem e à padronização na seqüência laboratorial.

9.2. EXTRAÇÃO COM HCl A 0,1 mol L⁻¹

9.2.1. PRINCÍPIO

Extração dos microelementos com solução extratora (HCl a 0,1 mol L⁻¹) e determinação dos elementos por espectrofotometria de absorção atômica.

9.2.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Espectrofotômetro de absorção atômica.

Mesa agitadora circular horizontal, regulada para 220 rpm.

Bandejas.

Dispensador.

Cachimbo (10 cm³).

Seringa ou macropipeta automática.

9.2.3. REAGENTES E SOLUÇÕES

a) Solução extratora de HCl a 0,1 mol L⁻¹: medir 83,3 mL de ácido clorídrico (d = 1,19) e diluir para 10 L com água destilada e desionizada.

b) Soluções de calibração de 1000 mg L⁻¹, preparadas com solução comercial (padrão Titrisol®):

Cu – diluir a solução em balão de 1 L com água destilada e desionizada;

Zn – diluir a solução em balão de 1 L com água destilada e desionizada.

d) A seguir, sugerem-se as seguintes curvas de calibração, para emprego na determinação de Cu e Zn por espectrometria de absorção atômica.

É importante observar que a concentração deverá ser ajustada para

cada elemento, de acordo com o manual de instruções do equipamento utilizado:

- e) Curva de calibração 1: transferir 2 mL da solução de calibração de Cu (1000 mg L^{-1}) e 1 mL da solução de calibração de Zn (1000 mg L^{-1}) para balão de 100 mL e completar o volume com a solução extratora de HCl a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Essa solução contém 20 mg L^{-1} de Cu e 10 mg L^{-1} de Zn.
- f) Curva de calibração 2: transferir o seguinte volume da curva de calibração 1 para balão de 100 mL e completar o volume com a solução extratora de HCl a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$:

Curva de calibração 2 (mL)	Concentração no extrato (mg L^{-1})	
	Cu	Zn
0	0	0
5	1,0	0,5
10	2,0	1,0
20	3,0	2,0
25	4,0	2,5

9.2.4. PROCEDIMENTO

- Medir com cachimbo 10 cm^3 de solo e transferir para frascos cônicos de polietileno. Adicionar 40 mL da solução extratora de HCl a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Agitar por 30 min. Em seguida, deixar decantar a suspensão durante a noite (15 a 18 h). Transferir 10 mL para copinhos plásticos descartáveis de 50 mL e determinar diretamente em concentração ou em absorbância os teores de Cu e de Zn.

OBSERVAÇÕES

1. Fazer a calibração do espectrômetro de absorção atômica, utilizando as curvas de calibração. Para transformar para mg.dm^{-3} de solo, o valor da concentração em mg L^{-1} deve ser multiplicado por 4 (fator de diluição).
2. Expressar o resultado em mg.dm^{-3} , com uma casa decimal;
3. Novas curvas de calibração devem ser preparadas quando a solução extratora for renovada, para compensar

possíveis contaminações provenientes da água ou do ácido.

5. A determinação de micronutrientes exige sempre cuidados especiais, principalmente em relação à qualidade dos reagentes e das vidrarias utilizados, assim como à lavagem e à padronização na seqüência laboratorial.

10. NITROGÊNIO TOTAL

10.1. MÉTODO KJELDAHL

10.1.1. PRINCÍPIO

Conversão do N orgânico do solo em sal de amônia, pela oxidação completa da matéria orgânica do solo mediante reação com ácido sulfúrico concentrado e mistura de catalisadores (cobre e selênio), à temperatura em torno de 300°C. O nitrogênio é quantificado por titulação, após procedimento de destilação por arraste a vapor (BREMNER, 1965; ALVES et al., 1994, BREMNER & MULVANEY, 1982).

10.1.2. MATERIAL E EQUIPAMENTOS

Balança analítica.

Capela com exaustor, preparada para vapores ácidos.

Bloco digestor, com termostato na faixa de 0 a 400°C.

Bureta de precisão (0,01 mL).

Destilador

Manta aquecedora, com espaço para balão de fundo redondo, com capacidade para 5 L.

Medida de 1,1 g para a mistura catalisadora.

Pipetas volumétricas (2, 5 e 10 mL).

Tubos de digestão (\varnothing 25 x 300 mm).

Conjunto de destilação (FIGURA 1):

Balão de fundo redondo com capacidade para 5 litros e rolha de borracha;

A - Copo para um volume de 15 mL de NaOH 40%;

B - Balão com boca esmerilhada de 125 mL;

- C – Condensador;
- D – Funil de proteção contra contaminação por condensação;
- E – Erlenmeyer com solução de ácido bórico com indicadores;
- F – Registro para controle do fluxo de vapor;
- G – Entrada de água do condensador;
- H – Entrada do vapor proveniente do balão sob aquecimento da manta;
- I – Descarte;
- Ja – Junta esmerilhada 10/30;
- Jb – Junta esmerilhada 12/30;
- Jc – Junta esmerilhada 19/38;
- K - Rolha de vidro para liberação do NaOH 40%;
- L – Corpo do destilador (peça inteira churriada);

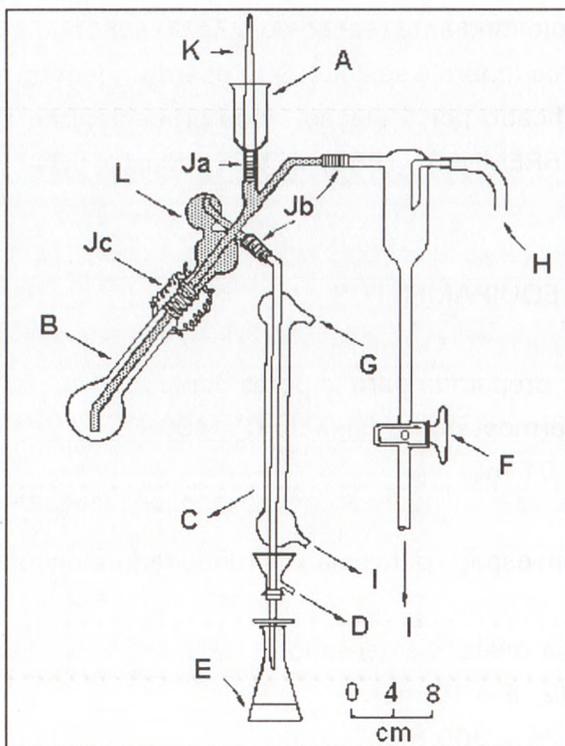


Figura 1: Esquema do destilador usado para as análises de N total do solo e N mineral (NH_4^+ e NO_3^-). Modificado de TEDESCO & GIANELO (1979).

10.1.3. REAGENTES E SOLUÇÕES

- a) Mistura catalisadora: 100 g de sulfato de potássio, 10 g de sulfato de cobre e 1 g de selênio. Os três reagentes antes de serem misturados devem ser finamente moídos (< 100 "mesh").
- b) Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4).
- c) Octanol, p.a.
- d) Ácido bórico a 1%: dissolver 100 g de H_3BO_3 p.a. em 10 L em água destilada.
- e) Indicadores: vermelho de metila (70 mg) e verde de bromocresol (100 mg) dissolvidos em 200 mL de metanol.
- f) H_2SO_4 a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$: diluir 27 mL do ácido sulfúrico concentrado para um volume final de 1 L com água destilada.
- g) NaOH a 40%: dissolver 2 kg do reagente p.a. em 5 L de água destilada.
- h) Água destilada.
- i) TRIS (tris-hidroximetilaminometano): preparar solução com $0,0300 \text{ mol L}^{-1}$ ($3,6342 \text{ g.L}^{-1}$).
- j) Solução de sulfato de amônio ($1 \text{ mg.}10 \text{ mL}^{-1}$ de N): $471,4 \text{ mg L}^{-1}$ de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
- k) Solo com teor de N conhecido (padrão).
- l) Etanol.

10.1.4. PROCEDIMENTO

- Digestão da amostra: adicionar 1,000 g de amostra de solo (TFSA), 1,1 g da mistura catalisadora e 4 mL de ácido sulfúrico concentrado em tubo de ensaio para digestão. Reservar 2 tubos para o branco (somente mistura catalisadora e ácido sulfúrico) e 2 tubos para um padrão interno, que deve ser um solo finamente moído, cujo teor de N é bem conhecido. No caso de o solo apresentar alto teor de matéria orgânica ($> 50 \text{ g.kg}^{-1}$), adicionar 5 mL de ácido sulfúrico e 3 a 4 gotas de octanol (evita a formação de espuma). Colocar os tubos de ensaio no bloco digestor, que deverá estar dentro de uma capela, e aumentar a temperatura gradualmente (iniciar com 100°C por 30 min, passar a 150°C por 1 h, levar a 300°C por 4 a 5 h) e desligar o bloco digestor. A temperatura ideal é atingida quando for observado o refluxo do ácido a aproximadamente 10 cm de altura no tubo.

- Preparação da solução de ácido bórico (indicador): adicionar 200 mL da solução de indicadores a 10 L de solução de ácido bórico a 1%. Caso seja necessário, adicionar gotas de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) de forma a se obter solução de cor violeta. Neste ponto, o pH da solução estará muito próximo do ponto de viragem de cor do indicador, ou seja, mínimas quantidades de amônia que chegarem à solução alterarão significativamente a cor da solução para verde-azulado (típica do indicador verde de bromocresol em meio alcalino).
- Preparação da solução de ácido sulfúrico para titulação: a escolha da concentração de ácido a ser preparada para titulação das amostras é baseada na provável concentração de N da amostra digerida. Recomenda-se a concentração de ácido sulfúrico que condicione ao uso de cerca de 10 mL na titulação da amostra. Pode-se fazer um pequeno ensaio com a seguinte fórmula: $N_{ac} = 0,00007144 \times \% \text{ de N (g/100 g ou g/100 mL)} \times P_{am}$ (mg) (ou V_{am} , em mL), em que N_{ac} é a normalidade do ácido a ser usado, % de N é o teor de N do material a ser analisado, P_{am} é a massa da amostra digerida, ou no caso da solução (V_{am}), o volume digerido. A mínima concentração de ácido que deve ser usada para que a visualização da mudança de cor do indicador seja fácil é de $0,005 \text{ mol L}^{-1}$.
- Padronização do ácido sulfúrico para titulação: em 3 erlenmeyers de 125 mL, colocar 10 mL de da solução de ácido bórico (indicador) e volume conhecido da solução de TRIS. O volume a ser colocado depende da concentração de ácido escolhida para a titulação (normalmente utilizam-se 5 mL de TRIS para solução ácida com concentração superior a $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ e 2 mL para soluções entre $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,02 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, procede-se a titulação com bureta graduada ou automática. A concentração do ácido padronizado é calculada por meio da fórmula: $N_{ac} = N_{TRIS} \times V_{TRIS} / V_{ac}$, em que N_{ac} e V_{ac} são a normalidade do ácido e o volume do ácido gasto na titulação do TRIS, cuja normalidade e cujo volume usados foram expressos como N_{TRIS} e V_{TRIS} .
- Procedimento de destilação: após esfriamento dos tubos, inicia-se o processo de destilação a vapor. Ligar a manta aquecedora que contém o balão com cerca de 5 L de água destilada. Para uniformizar a ebulição da água, adicionar bolinhas de vidro, ou pedacinhos de cerâmica, ao balão.

Ligar a água de resfriamento do condensador (C) um pouco antes do início da produção de vapor. Quando o sistema iniciar a produção de vapor d'água, fazer uma limpeza, colocando-se álcool no balão de boca esmerilhada (B) e no reservatório de NaOH (A) e proceder à destilação. Em seguida, repete-se o processo com água destilada, para completar a limpeza do aparelho. Para avaliar a qualidade do processo de destilação, adicionar 10 mL de água destilada no balão de boca esmerilhada e conectá-lo ao sistema (L). Colocar 10 mL da solução de ácido bórico a 2% com indicadores em erlenmeyer (E), deixando-o abaixo da saída do condensador do aparelho de destilação, de tal maneira que a saída do condensador fique 4 cm acima da superfície da solução. Colocar 15 mL da solução de NaOH (40%) no copo (A) e lentamente deixar escorrer essa solução para o frasco de destilação (retirar lentamente a rolha "K"). Abrir a válvula do vapor (F) e proceder à destilação até o volume da solução no erlenmeyer (E), que contém a solução de ácido bórico a 2% com indicadores, e chegar em 75 mL, o que deverá ocorrer num intervalo de 4 min, aproximadamente. Após a destilação, o condensado faz com que a solução de ácido bórico a 2% com indicadores passe do vermelho para o verde-azulado. Retirar o erlenmeyer e titular com o ácido sulfúrico padrão. Adicionar o ácido até a solução mudar do verde-azulado para o vermelho. Repetir o procedimento, adicionando 10 mL da solução de calibração de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. A água destilada serve como branco para a solução de calibração de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Calcular a quantidade de N existente na solução de calibração e avaliar a condição do sistema. Caso a recuperação de N da solução de calibração seja inferior a 98%, checar todas as conexões para possível vazamento e limpar novamente o aparelho. Uma vez garantido o bom funcionamento do destilador, proceder à destilação do material digerido; iniciar com um branco e, em seguida, processar as amostras. Recomenda-se destilar a segunda prova em branco após a destilação de todas as amostras. Após a destilação do material digerido, limpar o aparelho, conforme descrito anteriormente.

Cálculo: Teor (gkg^{-1}) de N na amostra de solo:

$$N (\%) = [(T_a - T_b) \times 14 \times N_{ap}/P_a] \times 1000,$$

em que

T_a = título da amostra em mL,

Tb = título do branco em mL,

Nap = normalidade do ácido sulfúrico padronizado e

Pa = massa da amostra em mg.

OBSERVAÇÕES

1. A digestão de Kjeldahl é normalmente conduzida em bloco digestor de alumínio, com capacidade para vários tubos (em geral, 40 unidades) e aquecido eletricamente. Para fins de monitoramento, utilizam-se 2 tubos com uma amostra-padrão, com teor de N conhecido (referência). Recomenda-se que semanalmente se faça a verificação de temperatura em todo o bloco.
2. A utilização de tituladores automáticos com leitura digital é conveniente nessas titulações, pois diminui os erros de operação.

10.2. INCLUSÃO DE NITRATO E NITRITO NA QUANTIFICAÇÃO DO NITROGÊNIO TOTAL

10.2.1. PRINCÍPIO

Redução do nitrato e do nitrito a amônio, pela oxidação da liga de Devarda (reagente que contém cobre, alumínio e zinco, na proporção de 50:45:5), em meio ácido (LIAO, 1981).

10.2.2. MATERIAL E EQUIPAMENTOS

Balança analítica.

10.2.3. REAGENTES E SOLUÇÕES

Liga de Devarda.

Octanol, p.a.

Ácido sulfúrico, 3 mol L⁻¹: diluir 167 mL de ácido sulfúrico concentrado no volume final de 1 L em água destilada.

10.2.4. PROCEDIMENTO

- Em adição ao procedimento de análise de N total do solo, após a colocação da amostra (1 g) de solo no tubo de digestão, acrescentar 0,2 g de liga de Devarda e 6 mL de ácido sulfúrico a 3 mol L⁻¹.

Levar ao bloco digestor e manter a temperatura entre 100 e 150°C até a solução iniciar a fervura. Caso haja formação de espuma, adicionar 2 ou 3 gotas de octanol aos tubos. Após 30 min, retirar os tubos, deixar esfriar e adicionar 1,1 g da mistura catalisadora e 3 mL de ácido sulfúrico concentrado e continuar com o procedimento de digestão para análise de N total.

OBSERVAÇÕES

O método de digestão de Kjeldhal inclui somente a fração do nitrato e do nitrito presente no solo, que varia dependendo do solo. Como, normalmente, a fração do N total do solo na forma de NO_3^- ou NO_2^- é muito pequena, a não inclusão dessas formas de N não resulta em erros significativos. A metodologia descrita é recomendada no caso de solos recentemente adubados com fertilizante nitrogenado ou adubo verde, quando as formas minerais oxidadas do N se tornam significativas.

10.3. NITROGÊNIO MINERAL (N-NH_4^+ e N-NO_3^-)

10.3.1. PRINCÍPIO

Extração de amônio e nitrato (e nitrito) do solo com solução de KCl a 2 mol L^{-1} , sendo a quantificação feita por titulação, após arraste a vapor da amônia formada com a alcalinização do extrato pela adição de óxido de magnésio. O nitrato (e o nitrito) é incluído após redução a amônio pela adição da liga de Devarda.

10.3.2. MATERIAL E EQUIPAMENTOS

Balança (0,001 g)

Medidas de aproximadamente 300 mg para MgO e de 300 mg para a liga de Devarda.

Bureta de precisão (0,01 mL).

Rolo de papel-alumínio ou cadinhos de alumínio para dosar umidade do solo.

Manta aquecedora, com espaço para balão de fundo redondo com capacidade para 5 L.

Pipetas volumétricas (2, 5 e 10 mL).

Balão de fundo redondo, com capacidade para 5 L, e rolha de borracha.

Conjunto destilador descrito na FIGURA 1:

A - (não é usado nesta determinação);

B - Balão com boca esmerilhada de 250 mL;

C - Condensador;

D - Funil de proteção contra contaminação por condensação;

E - Erlenmeyer, com solução de ácido bórico com indicadores;

F - Registro para controle do fluxo de vapor;

G - Entrada de água do condensador;

H - Entrada do vapor proveniente do balão sob aquecimento da manta;

I - Descarte;

Ja - Junta esmerilhada 10/30;

Jb - Junta esmerilhada 12/30;

Jc - Junta esmerilhada 19/38;

K - (não é usado nesta determinação);

L - Corpo do destilador;

10.3.3. REAGENTES E SOLUÇÕES

a) Solução de cloreto de potássio, 2 mol L⁻¹: pesar 149 g de KCl em frasco com volume de 1 L e completar o volume com água destilada.

b) Ácido bórico a 1%: 100 g de H₃BO₃ p.a. no volume final de 10 L em água destilada.

c) Óxido de magnésio calcinado: colocar em mufla, a 600°C por 6 h, quantidade de MgO suficiente para a análise.

d) Liga de Devarda.

e) Octanol p.a.

f) H₂SO₄, 0,5 mol L⁻¹: diluir 29 mL do ácido sulfúrico concentrado para volume final de 1 L com água destilada.

g) Solução tris-hidroxiaminometano (TRIS): preparar solução 0,03 mol L⁻¹ (3,6342 g L⁻¹).

h) Solução de sulfato de amônio e nitrato de potássio: 1 mg de N-NH₄⁺ + 1 mg de N-NO₃⁻ em 10 mL.

i) Álcool etílico.

10.3.4. PROCEDIMENTO

- Determinação da umidade da amostra: pesar em papel-alumínio, previamente tarado, cerca de 20 g da amostra do solo para análise. Anotar a massa e levar para secagem em estufa a 105°C, até atingir massa constante (cerca de 48 h). Anotar a massa da amostra seca. Descontando a massa do papel-alumínio, obtém-se o conteúdo de água da amostra, por diferença entre a massa da amostra úmida e a massa da mesma amostra seca.
- Extração com KCl, 2 mol L⁻¹: pesar cerca de 30 g da amostra de solo úmido e colocar em erlenmeyer de 250 mL. Adicionar 150 mL da solução de KCl a 2 mol L⁻¹ e agitar a 220 rpm por 1 h. Filtrar o extrato ou deixar decantar por uma noite. Deve-se recuperar o volume de 150 mL da solução de KCl a 2 mol L⁻¹. Se a análise não puder ser efetuada no mesmo dia da extração, armazenar os extratos em geladeira (no máximo por 1 semana).
- Preparação da solução de ácido bórico + indicador: adicionar 200 mL da solução de indicadores a 10 L de solução de ácido bórico a 1%. Caso seja necessário, adicionar gotas de NaOH (0,1 mol L⁻¹), de forma a se obter solução de cor violeta. Neste ponto o pH da solução está muito próximo do ponto de viragem de cor do indicador, ou seja, mínimas quantidades de amônia que chegarem à solução alterarão significativamente a cor da solução para verde-azulado (típica do indicador verde de bromocresol em meio alcalino).
- Padronização do ácido sulfúrico para titulação: em 3 erlenmeyers de 125 mL, colocar 10 mL da solução de ácido bórico (indicador) e um volume conhecido da solução de TRIS. O volume a ser colocado depende da concentração de ácido escolhida para a titulação (normalmente utilizam-se 2 mL para soluções entre 0,005 mol L⁻¹ e 0,02 mol L⁻¹, que são as mais comuns nesta análise). Em seguida, procede-se à titulação, com bureta graduada. A concentração do ácido padronizado é calculada por meio da fórmula: $N_{ac} = N_{TRIS} \times V_{TRIS} / V_{ac}$, em que N_{ac} e V_{ac} são a normalidade do ácido e o volume do ácido gasto na titulação do TRIS, cuja normalidade e cujo volume usados são expressos como N_{TRIS} e V_{TRIS} .

- Procedimento de destilação: completar o volume do reservatório de água destilada do balão (5 L) na manta aquecedora. Adicionar uma porção de bolinhas de vidro previamente secas em estufa ao balão. Ligar a manta. Quando a produção de vapor se iniciar, ligar a torneira que fornece água ao condensador (C). Antes de iniciar a análise, preencher o balão (250 mL) de amostra (B), que compõem o sistema de análise, com álcool etílico. Colocar um erlenmeyer (E) na saída do condensador para coletar o álcool destilado. Destilar o álcool por 5 min. Repetir o processo com água destilada. Esse processo é feito para limpar o sistema, antes de se iniciarem as análises. Após a limpeza, faz-se a verificação do sistema quanto à recuperação de N. Inicia-se com a destilação de 80 mL de água destilada, coletando-se o destilado em erlenmeyer que contenha 10 mL de ácido bórico com indicadores (E). Nesse procedimento, após a colocação do extrato no balão do aparelho (B), adiciona-se uma medida de óxido de magnésio ao balão e imediatamente encaixa-se o balão no sistema. A destilação deve ser mantida até que o volume do coletado seja de 75 mL. Em seguida, retira-se o balão do aparelho, acrescenta-se a ele uma medida de liga de Devarda e imediatamente recoloca-se o balão de volta ao aparelho. Um novo erlenmeyer com 10 mL da solução de ácido bórico (indicador) é colocado para coletar o condensado. A destilação com óxido de magnésio libera o N amoniacal que é coletado no ácido bórico e é quantificado após titulação com ácido sulfúrico. Na segunda etapa, a adição de liga de Devarda reduz o nitrato a amônio, que é arrastado pelo vapor, condensado e coletado no outro erlenmeyer com ácido bórico. Em seguida, repete-se o processo de destilação com o padrão de sulfato de amônio (transferir 10 mL da solução de 1 mg de N (NH_4^+ ou NO_3^-)/10 mL, e completar o volume do balão para 80 mL). Calcula-se a quantidade de N recuperado com a equação: $\text{mg de N} = (V_{ac} - V_b) \times 14 \times N_{ac}$, em que V_{ac} e N_{ac} são o mesmo referido anteriormente e V_b é o volume de ácido gasto com o branco, que no caso foi a água destilada. A partir desse procedimento, pode-se avaliar o funcionamento do aparelho. Caso a recuperação de N-NH_4^+ ou N-NO_3^- da solução de calibração seja inferior a 98% ou superior a 102%, a análise deve ser repetida. Uma vez feita essa avaliação preliminar, iniciar a análise

dos brancos de KCl (filtrados se for o caso) e em seguida fazer a análise dos extratos das amostras de solo.

- Após a análise de todas as amostras, fazer a limpeza do sistema com o álcool coletado no início do trabalho.

- Cálculos:

$$mEq_{ac} = (V_{ac} - V_{ab}) \times N_{ac}$$

em que

mEq_{ac} = quantidade de miliequivalentes de ácido gasta na titulação da amostra,

V_{ac} = volume (mL) de ácido gasto na titulação da amostra,

V_b = volume (mL) de ácido gasto na titulação do branco e

N_{ac} = normalidade do ácido.

. Como as substâncias reagem equivalente a equivalente ($mEq_{ac} = mEq$ da forma de N mineral titulada), a quantidade em mg de N (NH_4^+ ou NO_3^-) presente na alíquota de extrato analisada é igual ao miliequivalente-grama de N (14,007 mg) x mEq_{ac} , ou seja, $N-NH_4^+$ ou $N-NO_3^-$ (mg) = 14,007 x N_{ac} x V_{ac} .

. Para obter a concentração de N-mineral no extrato, basta dividir o resultado obtido no passo anterior pelo volume da alíquota usada na destilação (V_{al}).

$$\text{Logo: } N-NH_4^+ \text{ ou } N-NO_3^- \text{ (mg.mL}^{-1}\text{)} = (14,007 \times N_{ac} \times V_{ac}) / V_{al}$$

. Contudo, o objetivo principal da análise do solo é saber o teor de N no solo. Para isso, basta multiplicar a equação anterior pelo volume total de extrato utilizado na extração (V_t) somado ao volume de água preexistente na massa de amostra (V_{aa}) usada na extração (tomando como base a unidade da amostra determinada) e dividir o resultado pela massa do solo seco (P_s), em kg. Logo: $N-NH_4^+$ ou $N-NO_3^-$ (mg.kg⁻¹) = [(14,007 x N_{ac} x V_{ac}). V_{al}^{-1}] x (V_t + V_{aa}). P_s^{-1} .

OBSERVAÇÕES

Para solos pobres em N (< 1 µg g⁻¹), é necessário que maior quantidade de solo seja utilizada, o que exige maior tempo em cada determinação. O problema no aumento

do tempo de destilação (> 5min, aproximadamente) está na interferência das substâncias orgânicas, que podem se hidrolisar e liberar NH_4^+ , superestimando os resultados (KEENEY & NELSON, 1982).

11. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

11.1. PRINCÍPIO

A condutometria mede a condutância elétrica de soluções iônicas. A condução da eletricidade através das soluções iônicas se dá pela migração de íons positivos e negativos com a aplicação de um campo eletrostático. As soluções de eletrólitos seguem a lei de Ohm, isto é, a corrente i é diretamente proporcional à força eletromotriz E e inversamente proporcional à resistência R do meio. A condutividade elétrica de uma solução iônica depende da concentração e da natureza das várias espécies iônicas presentes em solução.

11.2. MATERIAL E EQUIPAMENTOS

Copo plástico de 100 mL.

Bureta de 50 mL.

Bastão de vidro.

Papel-filtro, comum.

Pesa-filtro ou lata de alumínio.

Dessecador.

Funil.

Estufa.

Condutivímetro.

11.3. REAGENTES E SOLUÇÕES

Solução de cloreto de potássio, $0,01 \text{ mol L}^{-1}$: pesar $0,7456 \text{ g}$ do sal previamente seco em estufa a 110°C , dissolver em água destilada e completar o volume para 1 L . A condutividade elétrica desta solução é de $1,42 \text{ dS.m}^{-1}$ a 25°C (RAIJ et al., 2001).

11.4. PROCEDIMENTO

O procedimento descrito aqui é um método indireto, que utiliza a terra fina (TFSA) e o extrato aquoso de 1:1 por filtração simples.

Umidade residual e fator "f": Pesar 5 g de terra fina em pesa-filtro previamente tarado, transferir para estufa a 105°C e deixar durante uma noite. Retirar da estufa, colocar em dessecador e pesar com aproximação de 0,05 g. Em seguida, calcular a umidade residual e o fator de umidade, com as seguintes expressões:

Umidade residual (%) = (5 - massa da amostra seca a 105°C) x 20 e

Fator "f" = 100 / (100 - umidade residual em %).

Porcentagem de água na pasta de saturação: pesar 50 g de terra fina em copo plástico de 100 mL. Adicionar, pouco a pouco, água destilada contida em uma bureta de 50 mL, agitando com bastão de vidro. Após, concluir a operação quando a pasta se tornar fluida e com a superfície espelhada. Anotar o volume gasto e calcular a porcentagem de água na pasta de saturação com a seguinte expressão:

Água na pasta saturada (%) = mL de água gastos x 2 x "f",

Valor 2 - utilizado para corrigir o volume gasto de água para 100 g de amostra.

Condutividade elétrica (CE) no extrato aquoso 1:1: Após anotar o volume gasto para se obter o extrato de saturação, continuar adicionando água até o volume total de 50 mL (extrato 1:1). Em seguida, agitar esporadicamente e deixar em repouso por uma noite. Filtrar em papel-filtro comum e utilizar o filtrado mesmo sendo turvo para medir a CE na ponte de condutividade. Medir a temperatura do extrato e ajustar o condutivímetro para essa temperatura. Aferir a leitura do aparelho com solução de KCl a 0,01 mol L⁻¹ (CE de 1,4 dS.m⁻¹ a 25°C). Calcular o valor da CE correspondente ao extrato de saturação com a seguinte expressão:

CE no extrato de saturação (dS.m⁻¹ a 25°C) = CE no extrato 1:1 x 100 / água na pasta saturada (em %).

Para ajustar o valor calculado da capacidade de troca catiônica (CTC) a valores mais próximos do real (CTCaj, em $\text{mmol}_c \cdot \text{dm}^{-3}$), descontando os cátions que se encontram como sais solúveis na solução do solo, utiliza-se a seguinte equação, considerando que $10 \times \text{CE} (\text{dS} \cdot \text{m}^{-1}) = \text{mmol}_c$ de cátions por litro do extrato (RICHARDS, 1954):

$$\text{CTCaj} = \text{CTC} - (0,1 \times \text{CE no extrato de saturação} \times \text{água na pasta saturada, em \%}).$$

12. ANÁLISE FÍSICA

12.1. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DO SOLO (MÉTODO DA PIPETA)

12.1.1. PRINCÍPIO

Baseia-se na dispersão química, com solução de hexametáfosfato de sódio ou hidróxido de sódio, e física (agitação mecânica) dos agregados ou unidades estruturais em partículas primárias (areia, silte e argila), seguida da combinação de tamisação e processo de sedimentação, para posterior quantificação proporcional de cada partícula, em $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. A fração de areia grossa ($\theta = 2,0$ a $0,2$ mm) e a fração de areia fina ($\theta = 0,2$ a $0,05$ mm) são separadas por tamisação. A fração de argila ($\theta < 0,002$ mm) é separada pelo princípio da lei de Stokes (STOKES, 1851), a qual admite que a sedimentação e a resistência são inteiramente devidas à viscosidade do líquido, que as partículas são lisas e esféricas e que não há nenhuma interação entre as partículas na solução. A fração de silte ($\theta = 0,05$ a $0,002$ mm) é obtida por diferença.

12.1.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Agitador elétrico de haste vertical.

Estufa.

Dessecador.

Pipetador de borracha.

Balança analítica.

12.1.3. REAGENTES E SOLUÇÕES

- a) dispersante químico – solução de hidróxido de sódio (NaOH , 1 mol l^{-1}): pesar 40 g do NaOH e dissolver em água destilada e completar o volume para 1 l.
- b) dispersante químico – solução de hexametáfosfato de sódio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$): pesar 35,7 g do hexametáfosfato, dissolver em água contida em balão de 1 l, adicionar 7,94 g do carbonato de sódio anidro e completar o volume.
- c) álcool a 60%: diluir 600 ml de álcool etílico 98°gl em água até completar 1 l. aferir a solução com alcoômetro.
- d) água oxigenada a 30 volumes – obtida no comércio.
- e) solução de HCl a 10% - diluir 100 ml de HCl concentrado em água e completar o volume para 1 l.

12.1.4. PROCEDIMENTO

- Transferir 20 g de TFSA em copo plástico de 250 mL, adicionar 100 mL de água destilada e 10 mL de solução de carbonato de sódio ou 10 mL de dispersante químico. Agitar com bastão de vidro e deixar em repouso durante uma noite, cobrindo o copo com vidro de relógio.
- Transferir o conteúdo para copo metálico do agitador elétrico com o auxílio de pisseta com água destilada, deixando o volume em torno de 300 mL. Colocar o copo no agitador e proceder à agitação durante 15 min para solos argilosos e de textura média e durante 5 min para os arenosos. Na dúvida, agitar por 15 min.
- Passar o conteúdo em peneira de 20 cm de diâmetro e malha de 0,053 mm, colocada sobre um funil apoiado em um suporte, tendo logo abaixo uma proveta de 1 L. Lavar o material retido na peneira e completar o volume do cilindro até o aferimento. Transferir a fração de areia (grossa e fina) para lata de alumínio numerada e de massa conhecida e colocar na estufa. Após secagem, deixar esfriar e pesar com aproximação de 0,05 g.
- Preparar prova em branco (PB), transferindo para proveta de 1 L a mesma quantidade de dispersante (10 mL de solução com 1 mol L^{-1} de hidróxido de sódio ou solução de hexametáfosfato de sódio) utilizado no copo de

plástico de 250 mL e completar com água. Medir a temperatura da prova em branco e da amostra e determinar o tempo de sedimentação (Tabela 1).

- Agitar a suspensão com a amostra de solo durante 20 seg com bastão cuja extremidade inferior possua um disco plástico de diâmetro um pouco menor do que o do cilindro ou da proveta e com vários furos. Marcar o tempo após concluir a agitação. A sedimentação deve ocorrer sob temperatura constante e livre de qualquer agitação.
- Passado o tempo de sedimentação (Tabela 1), introduzir, cuidadosamente, para evitar turbulência, pipeta de 50 mL com pipetador automático de borracha no centro da proveta até a profundidade de 5 cm, e coletar a suspensão. Transferir para cápsula de porcelana ou béquer numerado e de massa conhecida, juntamente com a porção de água destilada proveniente da lavagem interna da pipeta. Repetir essa operação para a prova em branco. Colocar a cápsula na estufa a 105°C e deixar secar completamente. Retirar, colocar em dessecador, deixar esfriar e pesar com aproximação de 0,0001 g.
- Calcular os valores das frações de acordo com as seguintes expressões:
teor de areia (g/dm^{-3}) = areia em gramas x 5 000,
teor de silte (g/dm^{-3}) = 10.000 – (argila em gramas + areia em gramas) e
teor de argila (g/dm^{-3}) = [(argila em gramas + PB)] – [PB x 10.000],
em que
PB = prova em branco ou fator de correção do dispersante (em gramas).

TABELA 1. Tempo de sedimentação para a coleta da fração de argila ($\theta < 0,002$ mm) com pipeta à profundidade de 5 cm.

Temperatura (°C)	Tempo de sedimentação	Temperatura (°C)	Tempo de sedimentação
10	5h 11'	23	3h 43'
11	5h 03'	24	3h 38'
12	4h 55'	25	3h 33'
13	4h 47'	26	3h 28'
14	4h 39'	27	3h 24'
15	4h 33'	28	3h 19'
16	4h 26'	29	3h 15'
17	4h 20'	30	3h 10'
18	4h 12'	31	3h 07'
19	4h 06'	32	3h 03'
20	4h 00'	33	2h 58'
21	3h 54'	34	2h 55'
22	3h 48'	35	2h 52'

OBSERVAÇÕES

1. *Se após proceder à dispersão da amostra de solo, com adição de NaOH e agitação mecânica, for observada rápida queda da fração de argila, ou seja, a suspensão passa de turva para clara em até 30 min, é necessário que se faça pré-tratamento para auxiliar na dispersão da amostra. Inicialmente, tenta-se a dispersão aplicando-se 10 mL de hexametáfosfato de sódio. Se persistir o problema, adicionar 10 mL de HCl a 10% à amostra original e agitar com bastão de vidro até quando não se observar mais efervescência. Cobrir com vidro de relógio e deixar em repouso uma noite. Adicionar mais 5 a 10 mL do ácido e verificar a ausência de efervescência. Transferir a amostra para funil de vidro com papel-filtro. Lavar a amostra com água até que uma pequena porção do filtrado não apresente reação de cloretos pelo nitrato de prata. Colocar o papel-filtro com a amostra numa bandeja para secar ao ar. Homogeneizar a amostra e, em*

seguida, pesar a quantidade necessária para a análise granulométrica.

- 2. Para solos ricos em matéria orgânica (teor > 50 g kg⁻¹, coloração escura), colocar 50 g de solo em cápsula de porcelana, adicionar um pouco de água e porções sucessivas de água oxigenada a 30 volumes (5 a 10 mL). Agitar com bastão de vidro e verificar a reação efervescente. Suspende a adição da água oxigenada, cobrir a cápsula com vidro de relógio e deixar em repouso durante uma noite. Repetir a operação até total finalização de reação. Colocar a cápsula para secar em estufa entre 50°C e 60°C e depois adicionar uma última quantidade de água oxigenada (5 mL). Passar a amostra para funil de vidro com papel-filtro e lavar várias vezes com água (3 a 5 vezes). Secar a amostra ao ar, homogeneizar e pesar a quantidade necessária para a análise granulométrica.*
- 3. Para separar a areia fina da areia grossa, proceder da seguinte maneira: lavar a areia retida na peneira de 0,053 mm com jato forte de água. Com o auxílio de pisseta, cuidadosamente, transferir a fração de areia (grossa + fina) para recipiente de alumínio de massa conhecida e levar para estufa a 105°C. Após secagem completa, colocar o recipiente com a fração de areia (grossa + fina) em dessecador para resfriar e, em seguida, pesar com aproximação de 0,05 g. Após pesagem, passar a fração de areia para peneira com malha de 0,2 mm (nº 70), sobre recipiente de metal de mesmo diâmetro (normalmente fornecido pelo fabricante das peneiras) e separar a areia grossa. Passar a areia fina para um recipiente de alumínio previamente tarado e proceder à pesagem.*

12.2. CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ÁGUA DO SOLO

12.2.1. PRINCÍPIO

Também denominada de umidade obtida no aparelho extrator de Richards (RICHARDS, 1941), esta análise se baseia na aplicação de diferentes tensões em amostras de solo saturadas, até que elas parem de perder água, sendo possível, assim, construir um gráfico relacionando a umidade da amostra com a tensão aplicada no aparelho, conhecida como curva característica de retenção de umidade do solo.

12.2.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Aparelho extrator de Richards.

Placa de cerâmica de 0,1; 0,3 e 1,5 MPa.

Compressor.

Estufa.

Balança analítica.

12.2.3. PROCEDIMENTO

- Pode-se utilizar amostras indeformadas e deformadas. Para amostras deformadas (TFSA), distribuir anéis de PVC de 5 cm de comprimento e 1 cm de altura na placa porosa e transferir 25 a 30 g de TFSA para o interior dos anéis. Compactar levemente com auxílio da base lisa de um recipiente de mesmo diâmetro. Adicionar água na placa de cerâmica até que o nível desta fique bem próximo da borda do anel de PVC. Deixar as amostras nessas condições até completa saturação, geralmente durante uma noite.
- As amostras indeformadas também devem ser saturadas. Para isso, retirar a tampa da parte superior, colocar tecido do tipo morim na borda cortante do cilindro (parte inferior), prender com elástico e colocar em bandeja com água por 24 h.
- Após a saturação das amostras, retira-se os cilindros da bandeja e deixa-se escorrer o excesso de água. Em seguida pesa-se o cilindro e anota-se o valor que vai caracterizar a porcentagem de saturação.
- Colocar a placa de cerâmica de 0,1 MPa por cerca de 2 h para saturar, depois

introduzi-la no aparelho extrator de Richards, apertar bem os parafusos e abrir os reguladores de pressão gradativamente até que o manômetro acuse 0,006 Mpa.

- Quando cessar a drenagem, descarregar a pressão, abrir o aparelho, retirar as amostras e pesar. Esse valor é a base do cálculo para o primeiro ponto da curva.
- Retornar a amostra ao aparelho sobre a placa de 0,1 MPa e regular a pressão para 0,01 Mpa. Repetir essas operações, até a última pressão de 1,5 Mpa, em que, para as tensões de 0,5, 1 e 1,5 Mpa, utilizar placa de 1.5 Mpa.
- Após pesar o cilindro retirado da última pressão (1,5 MPa), pesa-se o elástico que prendia o tecido de morim.
- Levar o cilindro para a estufa a 105°C e, no dia seguinte, pesar o cilindro com a amostra seca.
- Retirar a amostra do cilindro e pesar o cilindro vazio mais o pedaço de tecido de morim.
- Calcular a umidade obtida em cada tensão aplicada com a seguinte expressão:

$$\text{.Em } p/p - \text{ Umidade (MPa)} = 100 \frac{(a - b)}{b} e$$

$$\text{.Em } p/v - \text{ Umidade (MPa)} = 100 \frac{(a - b)}{v},$$

em que

a = massa da amostra após ser submetida à pressão utilizada: 0,01; 0,033; 0,1; 0,5; 1 ou 1,5 Mpa,

b = massa em gramas da amostra seca a 105°C e

v = volume em centímetros cúbicos do cilindro = $\pi.r^2.h$.

OBSERVAÇÃO

O uso de amostras indeformadas é mais recomendável, pois essas preservam a estrutura do solo, o que interfere na retenção de água, especialmente nas tensões abaixo de 1,5 Mpa, quando se deseja calcular a macroporosidade, a microporosidade e a capacidade de armazenamento de água disponível (CAD).

12.3. DENSIDADE DO SOLO

12.3.1. PRINCÍPIO

A densidade do solo ou densidade aparente relaciona a massa do solo ao volume ocupado por essa massa mais seu espaço poroso. Dessa forma, o método do anel volumétrico baseia-se na coleta de amostras com estrutura indeformada utilizando um anel de aço de bordas cortantes, cujo volume interno é, em geral, de 50 cm³, conhecido como anel de Kopecky, podendo também se utilizar outro anel de volume similar.

12.3.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Estufa.

Balança analítica.

Anel de Kopecky ou cilindro volumétrico com instrumento guia.

12.3.3. PROCEDIMENTO

- As amostras podem ser coletadas pela superfície do solo ou, dentro de uma trincheira, na face do horizonte do solo.
- Limpar a superfície com faca ou espátula, posicionar o cilindro no solo e acoplar o instrumento guia.
- Inserir o cilindro no solo martelando sutilmente o instrumento guia, até que o solo saia 3 mm do cilindro.
- Para retirar o cilindro, escavar com excesso de solo nas extremidades do cilindro.
- Cuidadosamente, aparar as extremidades do cilindro, retirando o excesso de solo com faca ou espátula,
- Transferir o conteúdo (amostra de solo) do cilindro para saco plástico ou recipiente limpos.
- Transferir a amostra para recipiente de alumínio numerado e de massa conhecida. Colocar na estufa a 105°C e, após 24 a 48 h, retirar, deixar esfriar e pesar.
- Após determinar o volume do cilindro, calcular a densidade do solo com a seguinte expressão:

Densidade do solo (kg.dm^{-3}) = a/b ,

em que

a = massa da amostra seca a 105 °C (kg) e

b = volume do anel ou cilindro (dm^3).

OBSERVAÇÃO

1. *Se após a retirada da amostra for observado que a massa do solo não preencheu totalmente o anel, repetir a amostragem.*

2. *Verificar, após a retirada da amostra do anel volumétrico, a eficiência da amostragem e registrar, se for o caso, a presença do enrugamento na extremidade da amostra, presença de raízes ou canais.*

3. *Pelo fato de os solos apresentarem alta variabilidade no campo, a densidade varia consideravelmente, especialmente onde poros maiores ocorrem. Assim, recomenda-se várias repetições (Rowell, 1994).*

13. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; RAIJ, B. VAN; BATAGLIA, O.C.; ANDRADE, J.C. Extraction of boron from soil by microwave heating for ICP-AES determination. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.25, p. 3321-3333, 1994.
- ALVES, B.J.R.; SANTOS, J.C.F.; URQUIAGA, S.; BODDEY, R.M. Métodos de determinação do nitrogênio em solo e planta. In: HUNGRIA M.; ARAUJO R.S., ed. **Manual de métodos empregados em estudos de Microbiologia Agrícola**. Brasília: EMBRAPA-SPI, 1994. p.449-470.
- BREMNER, J.M. Inorganic forms of nitrogen. In: BLACK, C.A., ed. **Methods of soil analysis**. Wisconsin: American Society of Agronomy, 1965. p.1179-1237.
- BREMNER, J.M.; MULVANEY, C.S. Nitrogen – Total. In: PAGE, A.L.; MILLER, R.H.; KEENEY, D.R., ed. **Methods of soil analysis: chemical and microbiological properties**. 2.ed. Madison: American Society of

- Agronomy / Soil Science Society of Agronomy, 1982. v.2, p.539-579. (ASA. Agronomy, 9).
- CAMARGO, A.O. DE; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALLADARES, J.M.A.S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas.** Campinas: IAC, 1986. 94p. (IAC Boletim Técnico, 106).
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Manual de métodos de análises de solo.** 2ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p. (EMBRAPA-CNPS. Documentos, 1).
- KEENEY, D.R.; NELSON, D.W. Nitrogen – Inorganic forms. In: PAGE, A.L.; MILLER, R.H. & KEENEY, D.R. **Methods of soil analysis. Chemical and microbiological properties.** Madison: American Society of Agronomy / Soil Science Society of Agronomy, 1982. v.2, p.643-698. (ASA. Agronomy, 9).
- LIAO, C.F.H. Devarda's alloy method for total nitrogen determination. **Soil Science Society of America Journal**, v.45, p.852-855. 1981.
- NOGUEIRA, A.R. DE A.; MACHADO, P.L.O. DE A.; CARMO, C.A.F. DE S. DO; FERREIRA, J.R. **Manual de Laboratórios: Solo, Água, Nutrição Vegetal, Nutrição Animal e Alimentos. 1. Coleta, acondicionamento e preparo de amostra.** São Carlos: EMBRAPA–CPPSE, 1998. 72p.
- PAVAN, M.A.; BLOCH, M.F.; ZEMPULSKI, H. da C.; ZOCOLER, D.C. **Manual de análise química de solo e controle de qualidade.** Londrina: IAPAR, 1992. 40p.
- PEREIRA, M.G.; VALLADARES, G.S.; SOUZA, J.M.P.F.; PÉREZ, D.V.; DOS ANJOS, L.H.C. Estimativa da acidez potencial pelo método do pH SMP em solos do Estado do Rio de Janeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.22, p.159-162, 1998.
- QUAGGIO, J.A., RAIJ, B., VAN. Comparação de métodos rápidos para a determinação da matéria orgânica em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.3, p.184-187, 1979.
- RAIJ, B. VAN; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais.** Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. 285p.

- RICHARDS, L.A. A pressure-membrane extraction apparatus for soil solution. **Soil Science**, v.51, p.377-386. 1941.
- RICHARDS, L.A. (ed.) **Diagnosis and improvement of saline and alkali soils**. Washington: USDA, 1954. 160p. (Handbook, 60).
- ROWELL, D.L. **Soil Science: methods and applications**. Edimburgh Gate: Longman Group, 1994. 350p.
- SILVA, F.C.; EIRA, P.A. DA; BARRETO, W. de O., PÉREZ, D.V.; SILVA, C.A. **Manual de métodos de análises químicas para avaliação da fertilidade do solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS. 1998. 56p. (Documentos, 3)
- SOUZA, S.S., SILVA, F.V., Calibração de forno de microondas. Experimento 1. IN: **III Workshop sobre Preparo de Amostras**. São Carlos, SP. 2000.
- STOKES, G.G. On the effect of the lateral friction of fluids on the motion of pendulums. **Transactions Cambridge Philosophical Society**, Cambridge, v.9, p.8-106, 1851.
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C. Conjunto modulado em vidro para destilação a vapor de amônia pelo método Kjeldahl. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.3, p.61-63, 1979.
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S.J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. Porto Alegre: UFRGS, 1997.174p.
- VITTI, G.C. **Avaliação e interpretação do enxofre no solo e na planta**. Jaboticabal: FUNEP, 1989.37p.
- WALKLEY, A. A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soils: Effect of variation in digestion condition and of inorganic constituents. **Soil Science**, Madison, v.63, p.251-264, 1947.
- WALCKLEY, A.; BLACK, I.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, p.29-38, 1934.