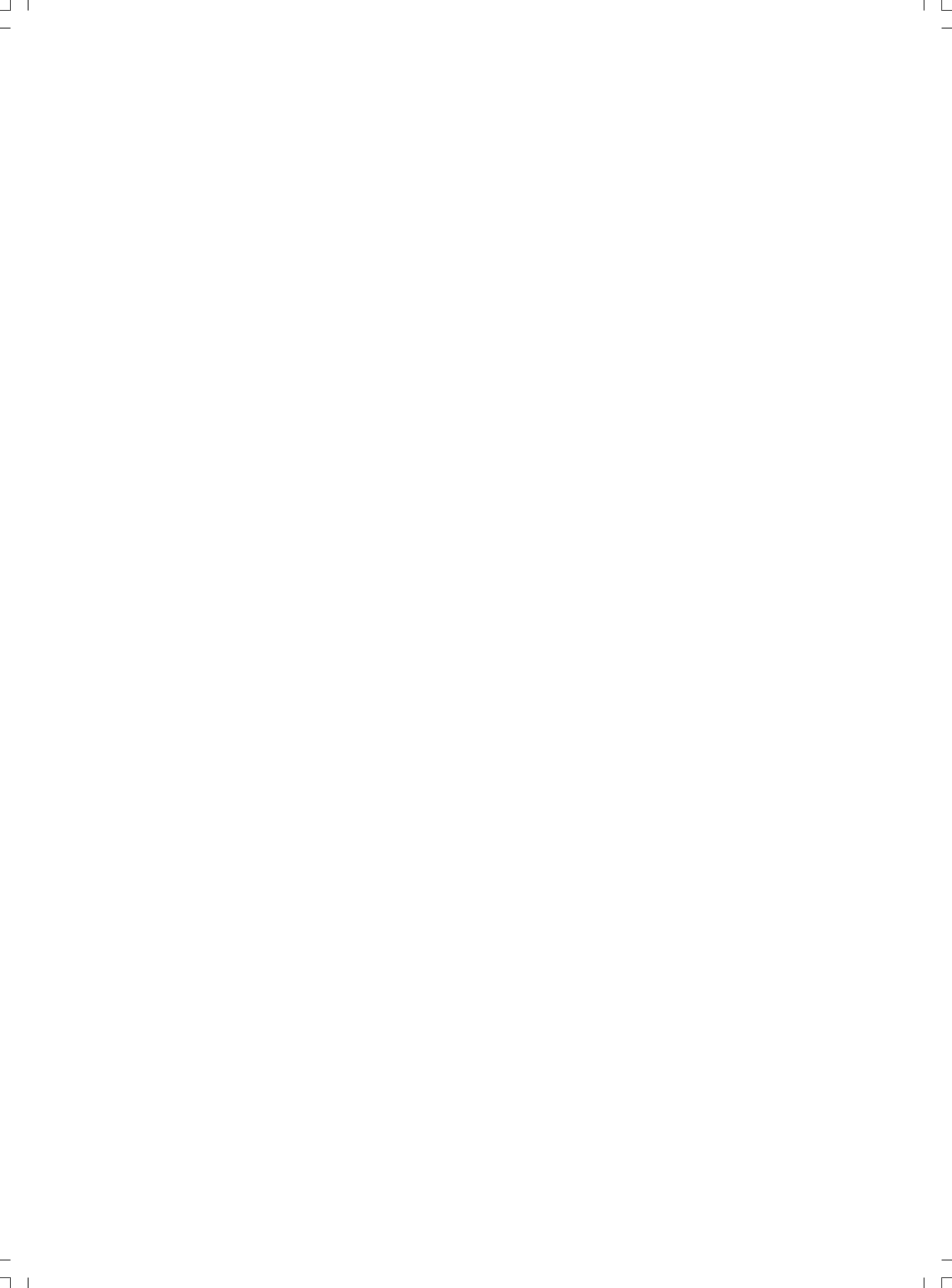


Parte **2**

# **Análises laboratoriais**



Capítulo 1

# Métodos de análises químicas para avaliação da fertilidade do solo

Fábio Cesar da Silva  
Mônica Ferreira de Abreu  
Daniel Vidal Pérez  
Paulo Augusto da Eira  
Cleide Aparecida de Abreu  
Bernardo van Raij  
Clésio Gianello  
Antonio Marcos Coelho  
José Antônio Quaggio  
Marino José Tedesco  
Carlos Alberto Silva  
Washington de Oliveira Barreto†



## 1. Introdução

A avaliação da fertilidade do solo é o primeiro passo para a definição das medidas necessárias para a correção e o manejo da fertilidade de um solo. A análise química é um dos métodos quantitativos mais utilizados para diagnosticar a fertilidade do solo. Ela oferece as seguintes vantagens: baixo custo operacional das análises, disponibilidade de laboratórios, rapidez na obtenção e na entrega dos resultados e possibilidade de planejar a recomendação de doses de adubos e corretivos que devem ser aplicados antes da implantação da cultura.

As análises químicas do solo para avaliação de fertilidade tiveram grande desenvolvimento no Brasil a partir de 1965. Naquela época, sob a liderança do Dr. Leandro Vettori, foi iniciado o programa denominado “Soil Testing”, inserido no convênio entre o Ministério da Agricultura – representado pela então Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, hoje Centro Nacional de Pesquisa de Solos (CNPQ), da Embrapa – e a Universidade da Carolina do Norte, com o apoio da Agência dos Estados Unidos para o Desenvolvimento Internacional (Usaid). Esse programa visava, principalmente, aos aspectos de automação, uniformização, experimentação e calibração de métodos para aquelas análises. As reuniões dos responsáveis por laboratórios de análises de solo para fins de avaliação de fertilidade, iniciadas com aquele programa, foram o embrião das reuniões brasileiras de fertilidade do solo, promovidas até hoje pela Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.

Os métodos de análises químicas do solo adotados em todos os laboratórios que passaram a fazer parte da rede foram apresentados por Vettori (1969). Cate Júnior (1965), Bloise e Moreira (1976) e Bloise et al. (1979) publicaram os métodos de análises químicas para verificação de fertilidade do solo e os de análise de calcário, usados no então Serviço Nacional de Levantamento e Conservação do Solo (SNLCS), atual CNPS. Todos os métodos de análises mineralógicas, físicas, químicas e de fertilidade do solo foram então agrupados numa única publicação: *Manual de Métodos de Análise do Solo* (EMBRAPA, 1979). Na 2ª edição, revista e atualizada, desse manual (EMBRAPA, 1997), foram incluídos métodos empregados na caracterização física, química e mineralógica de solos. Silva (1999) apresentou, em edição revista e ampliada, os métodos de análises químicas para avaliação da fertilidade do solo usados na Embrapa Solos e adotados, segundo Cantarella et al. (1994), por mais de 50 % dos laboratórios de análises de solos no País.

Segundo Raij e Quaggio (1983), novos métodos de análise de solo foram introduzidos, em janeiro de 1983, no laboratório de rotina do Instituto Agronômico de Campinas. A matéria orgânica é determinada colorimetricamente; o pH é medido em solução de cloreto de cálcio centimolar, determinando-se nessa mesma suspensão o pH na solução tampão SMP, que permite calcular a acidez potencial do solo. Fósforo, cálcio, magnésio e potássio são extraídos do solo por uma mistura de resinas trocadoras de cátions e ânions em meio aquoso e após agitação durante 16 horas (RAIJ; QUAGGIO, 1983). Essas atividades culminaram com a elaboração do programa de controle de qualidade de laboratórios que usam o sistema IAC de análise de solo. Muitos laboratórios a partir dessa época, inicialmente no Estado de São Paulo e hoje em vários outros estados, passaram a adotar tais métodos.

Outro programa de longa duração foi o da Rede Oficial de Laboratórios de Análise de Solo (Rolas), abrangendo os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina, que já em 1987 contavam com 16 laboratórios (CIPRANDI et al., 1994). Cantarella et al. (1994) destacaram que, no período de 1982 a 1989, foram analisadas 4,7 milhões de amostras de solos no Brasil, sendo 46 % na Região Sudeste e 30 % na Região Sul. Atualmente, os programas que contam com o maior número de participantes são os do IAC (52 laboratórios), seguido do Profert e Rolas (20 laboratórios), o do Celas (14 laboratórios) e o da Embrapa (40 laboratórios).

No presente trabalho, os autores agruparam os métodos de análises químicas usados no Brasil que servem de base para a avaliação da fertilidade do solo, os quais são as bases metodológicas dos diversos programas de controle de qualidade de laboratórios e das recomendações de fertilizantes no Brasil (SILVA, 1999; RAIJ et al. 2001).

Cada determinação apresentada será seguida, sempre que possível, da seguinte estrutura: princípio, procedimento, reagentes, cálculos, equipamento, vantagens e/ou desvantagens e referências bibliográficas.

O primeiro passo para efetuar as análises é a perfeita identificação da amostra. O usuário deve remeter, junto com a amostra a ser analisada, as seguintes informações: número da amostra, nome do interessado, nome da propriedade, município, estado, cultura a ser implantada, cultura anterior, produção da cultura anterior e histórico da adubação e/ou calagem anterior (BRASIL, 1949; DONAHUE, 1952; DAHNKE; JOHNSON, 1990).

No laboratório, as amostras de terra serão protocoladas, registradas com um número de identificação do laboratório e preparadas para as determinações analíticas.

Em alguns laboratórios, a textura do solo é determinada de forma expedita por meio do tato. A precisão dessa avaliação depende da prática do operador. Para isso, é necessário aferir o tato, por meio de treinamento com amostras analisadas das três classes texturais, adotadas como padrões permanentes, para comparação. Para evitar erros, as amostras devem ser bastante amassadas, especialmente no caso de solos com argilas flocculadas que se apresentam como pseudo-areias, e também no caso de argilas sódicas. Recomenda-se, então, que a determinação da textura seja efetuada por análise granulométrica.

O nitrogênio, que é um nutriente requerido em grandes quantidades pela maioria das culturas, apresenta comportamento diferente daquele dos demais elementos (P, K, Ca e Mg) e é extremamente móvel no solo. Além disso, é grande a variação do seu teor no solo, em decorrência dos processos de mineralização da matéria orgânica e da imobilização do N, processos esses que atuam simultaneamente. O nitrogênio não é determinado na maioria dos laboratórios de análises de solos em atividade no Brasil, pois até agora não se desenvolveu um método que possa ser adotado em análises rotineiras e que alie os requisitos de rapidez a uma interpretação eficiente. Por essas razões, por exemplo, nas recomendações apresentadas no *Manual de Adubação para o Estado do Rio de Janeiro*, atenção especial é dada ao suprimento de nitrogênio para cada cultura, com ênfase na aplicação de adubos orgânicos, com ou sem complementação de adubo mineral nitrogenado, dependendo da exigência da cultura e do histórico da área ou da situação em que é explorada (ANJOS et al., 1987; COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DE GOIÁS, 1988; FREIRE et al., 1988; COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS, 1989; COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO RIO GRANDE DO SUL E SANTA CATARINA, 1995).

## 2. Preparo da amostra

### 2.1 Princípio

Secagem, destorroamento, separação das frações do solo por tamização e homogeneização da fração < 2 mm, denominada “terra fina seca ao ar” (TFSA), que é usada para as determinações.

### 2.2 Procedimento

- Colocar a amostra identificada espalhada sobre uma folha de papel em um tabuleiro e destorroar, manualmente, os torrões existentes.

- Efetuar a completa secagem da amostra ao ar, em ambiente ventilado, ou em estufa com circulação de ar forçada, à temperatura de 40 °C.
- Transferir a amostra para uma folha de papel colocada sobre uma peça de couro ou borracha, de 60 cm x 60 cm e de 4 mm a 5 mm de espessura. Proceder ao destorroamento com um rolo de madeira. Evitar quebrar pedras ou concreções.
- Passar a amostra através de peneira com malha de 2 mm. Descartar a parte da amostra retida na peneira. Transferir a TFSA para o recipiente apropriado, devidamente identificado.

## 2.3 Equipamento

- Estufa.
- Peneira 2 mm.

**Observações:** a amostra pode ser preparada em moinhos especiais, desde que não contenha pedras ou concreções. No caso de se pretender determinar, nas amostras, os teores de micronutrientes e/ou metais pesados, deve-se evitar o uso de folhas de jornal, peneiras, trado e outros materiais cuja fabricação possa conter os elementos a serem analisados. Deve-se dar preferência a peneiras de náilon e a trados de ferro, que, ao contrário dos de aço, não possuem contaminantes.

# 3. pH em água

## 3.1 Princípio

Medição eletroquímica da concentração efetiva de íons  $H^+$  na solução do solo, por meio de eletrodo combinado, imerso em suspensão solo/água na proporção de 1:2,5.

## 3.2 Procedimento

- Colocar 10 cm<sup>3</sup> de TFSA em copo de plástico, numerado, de 100 mL.
- Adicionar 25 mL de água destilada ou deionizada.
- Agitar a mistura com bastão individual e deixar em repouso por um hora.



- Agitar novamente cada mistura com bastão de vidro, mergulhar o eletrodo na suspensão homogeneizada e efetuar a leitura do pH.

### 3.3 Reagente

- Solução padrão pH 4,00 – Diluir a solução padrão conforme orientação do fabricante.
- Solução padrão pH 7,00 – Diluir a solução padrão conforme orientação do fabricante.

### 3.4 Cálculo

- Leitura direta no aparelho. Não há cálculos a efetuar.

### 3.5 Equipamento

- Potenciômetro com eletrodo combinado.

### 3.6 Vantagens e desvantagens

Os resultados são bastante influenciados pela presença de sais ou pelo revestimento dos eletrodos com óxidos de Fe e Al, variáveis com a época de amostragem do solo ou com o manuseio da amostra.

Observações baseadas em Peech (1965) e Pearson (1967):

- Ligar o potenciômetro por 30 minutos antes de começar a ser usado.
- Aferir o potenciômetro com as soluções padrão pH 4,00 e pH 7,00, nessa ordem.
- Trabalhando em série, não é necessário lavar o eletrodo entre uma e outra amostra, mas é indispensável, antes e depois, aferir o aparelho com as soluções padrão.
- Os eletrodos combinados devem permanecer mergulhados em solução saturada de KCl ( $3 \text{ mol L}^{-1}$ ), quando não estiverem em uso.
- Não proceder a leituras com tempo de repouso superior a três horas, por causa do efeito de oxirredução.

## 4. pH em $\text{CaCl}_2$

### 4.1 Princípio

Medição da concentração efetiva de íons  $\text{H}^+$  na solução de solo, eletronicamente, por meio de eletrodo combinado, imerso em suspensão-solo: solução de  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  na proporção de 1:2,5.

**Nota:** a determinação do pH em solução de  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  é realizada para reduzir o efeito sazonal de sais que interferem nas medidas de pH do solo, por causa do aumento de concentração eletrolítica, o que proporciona uma redução em seu valor, atribuído ao deslocamento de  $\text{H}^+$  e  $\text{Al}^{3+}$  das partículas do solo.

### 4.2 Procedimento

- Colocar  $10 \text{ cm}^3$  de TFSA em copo de plástico, numerado, de 80 mL, de preferência de formato troncocônico.
- Adicionar 25 mL de solução de  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ .
- Agitar a mistura com bastão individual e deixar em repouso por 15 minutos para molhamento completo da amostra.
- Agitar novamente cada mistura com bastão de vidro ou agitador com hélice por 5 minutos, sendo necessário, no caso de agitador de mesa, usar frasco com tampa.
- Calibrar o aparelho com as soluções padrão de pH 4,00 e pH 7,00.
- Efetuar – após o período de 30 minutos, necessário para o equilíbrio e a decantação da suspensão – a leitura do pH em  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , mergulhando o eletrodo na suspensão homogeneizada, sem nova agitação.

### 4.3 Reagente

- Solução padrão pH 4,00 – Diluir a solução padrão conforme orientação do fabricante.
- Solução padrão pH 7,00 – Diluir a solução padrão conforme orientação do fabricante.
- Solução de cloreto de cálcio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  – Pesar 9,4 g de  $\text{CaCl}_2$  p.a. Passar para balão aferido de 10 L. Adicionar água destilada ou deionizada. Agitar para dissolver o sal. Completar o volume com água destilada ou deionizada.

## 4.4 Cálculo

- Leitura direta no aparelho. Não há cálculos a efetuar.

## 4.5 Equipamento

- Potenciômetro com eletrodo combinado.

## 4.6 Vantagens e desvantagens

Os resultados de pH em solução de  $\text{CaCl}_2$  são pouco influenciados pela presença de sais ou pelo revestimento dos eletrodos com óxidos de Fe e Al, variáveis com a época de amostragem do solo ou com o manuseio da amostra.

Observações:

- Ligar o potenciômetro 30 minutos antes de começar a ser usado.
- Aferir o potenciômetro com as soluções padrão pH 4,00 e pH 7,00, nessa ordem.
- Trabalhando em série, não é necessário lavar o eletrodo entre uma e outra amostra, mas é indispensável, antes e depois, aferir o aparelho com as soluções padrão.
- Os eletrodos combinados devem permanecer mergulhados em solução saturada de KCl ( $3 \text{ mol L}^{-1}$ ), quando não estiverem em uso.
- Não proceder a leituras com tempo de repouso superior a três horas, por causa do efeito de oxirredução.

# 5. pH SMP

## 5.1 Princípio

A solução SMP (Shoemaker, Mclean & Pratt) consiste numa mistura de sais neutros com vários tampões, com o objetivo de obter um decréscimo linear do pH, quando titulada potenciométricamente com ácido forte. A solução tampão SMP foi desenvolvida inicialmente para ser utilizada em um método rápido de determinação de calagem por Shoemaker et al. (1961), obtendo-se um índice SMP baseado na mudança

de pH da solução tamponada em face da acidez potencial do solo; este é correlacionado com a quantidade de calcário necessária para atingir valores de pH compatíveis com as diversas culturas, o que foi calibrado em estudos na Região Sul do Brasil. O índice SMP apresenta alta correlação com o valor de H + Al (acidez potencial dos solos), o que tem sido utilizado no Estado de São Paulo e em outros estados do Centro-Oeste brasileiro como um dos critérios para a recomendação da calagem.

## 5.2 Procedimento

### 5.2.1 No Estado de São Paulo (associado ao pH em $\text{CaCl}_2$ )

- Retomar a suspensão em que foi determinado o pH em  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol L<sup>-1</sup> (item 4.2) e adicionar exatamente 5,0 mL da solução tampão SMP.
- Agitar a 220 rpm durante 15 minutos e deixar em repouso por uma hora.
- Calibrar o potenciômetro com os tampões 7,00 e 4,00, tomando os mesmos cuidados do item anterior, e ler o pH de equilíbrio da suspensão tampão, denominado pH SMP.

**Nota:** os teores de H + Al são obtidos pela resolução de equações de regressão especificamente calibradas para uma região ou estado, para valores de pH em SMP espaçados de 0,05 unidade.

### 5.2.2 Nos estados do Sul do Brasil (associado ao pH em água)

- Medir, em copo de plástico, 10 mL de solo.
- Adicionar 10 mL de água destilada e agitar com bastão de vidro.
- Deixar em repouso por 30 minutos.
- Agitar novamente e determinar o pH.
- Adicionar 5 mL da solução SMP e agitar com bastão de vidro.
- Deixar em repouso por 20 minutos.
- Agitar novamente, calibrar o potenciômetro com os tampões 7,00 e 4,00, tomando os mesmos cuidados do item anterior, e ler o pH de equilíbrio da suspensão tampão, denominado pH SMP (índice SMP).

## 5.3 Reagente

- Solução tampão SMP (para 4 L) – Pesar 14,58 g de p-nitrofenol e dissolver em aproximadamente 400 mL de água destilada quente (50 °C a 60 °C) em béquer de 1.000 mL. Colocar aproximadamente 500 mL de água destilada em béquer de 4.000 mL e, agitando com um bastão de vidro ou agitador magnético e colocando água destilada gradativamente entre um reagente e outro, adicionar na seqüência: 20,0 mL (com proveta) de trietanolamina; 24,0 g de cromato de potássio ( $K_2CrO_4$ ); 8,0 g de acetato de cálcio ( $Ca(CH_3COO)_2$ ); e 424,0 g de cloreto de cálcio –  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ . Adicionar a solução de p-nitrofenol preparada. Juntar água destilada até aproximadamente 3.000 mL. Misturar bem com um bastão de vidro e ajustar o pH para 7,5 com NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> ou HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Transferir para um recipiente de plástico com capacidade para 2 balões de volume de 2.000 mL. Completar o volume de cada balão e agitar. Transferir para um recipiente de plástico com capacidade para 4,0 L e agitar bem. Guardar essa solução por período de 7 a 10 dias antes do uso, agitando de vez em quando, e depois acertar novamente o pH.
- Solução padrão pH 4,00 – Diluir a solução padrão conforme orientação do fabricante.
- Solução padrão pH 7,00 – Diluir a solução padrão conforme orientação do fabricante.

## 5.4 Cálculo

Leitura direta no aparelho para a obtenção do índice ou do pH SMP. Depois de obtido esse valor, dois tipos básicos de cálculos podem ser empregados a partir do índice SMP. O teor de H + Al do solo pode ser calculado com o uso de uma equação previamente ajustada para o estado em questão ou pode-se estimar diretamente a necessidade de calcário, como é feito nos estados do Sul do Brasil.

### 5.4.1 Cálculo da necessidade de calcário (Comissão de Fertilidade do Solo do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, 1995)

A necessidade de calcário, com poder relativo de neutralização total (PRNT) de 100 %, para elevar o pH do solo a 5,5, 6,0 ou 6,5,

utilizando o índice SPM, para a correção da acidez dos solos do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina é apresentada na Tabela 1.

Nesses estados, considerando os teores de alumínio trocável (Al) e matéria orgânica (MO) do solo, a necessidade de calcário (NC) é calculada com o auxílio das seguintes expressões:

- NC para pH 5,5 = - 0,653 + 0,480 MO + 1,937 Al.
- NC para pH 6,0 = - 0,516 + 0,805 MO + 2,435 Al.
- NC para pH 6,5 = - 0,122 + 1,193 MO + 2,713 Al.

A quantidade a ser aplicada, considerando a correção do PRNT do calcário, é calculada de acordo com a seguinte expressão:

**Quantidade a aplicar (por ha) = quantidade recomendada (t/ha) / PRNT do calcário x 100**

Os resultados devem ser expressos com uma casa decimal.

### 5.4.2 Cálculo dos teores de H + Al no solo, usado em outros estados

Os teores de H + Al são obtidos da resolução de equações de regressão especificamente calibradas para uma região ou estado; no caso específico de solos do Estado de São Paulo, a calibração foi realizada pelo IAC, que obteve uma curva de ajuste entre os valores do pH de equilíbrio da suspensão de solo com tampão SMP ajustado inicialmente ao pH 7,00 (eixo X) e os valores de H + Al determinados com acetato de cálcio (eixo Y), expresso em  $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$  de solo. A acidez potencial, expressa em  $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ , pode ser estimada pelo uso do pH SMP, por meio da equação  $\text{Ln}(H + Al) = 7,76 - 1,053 \text{ pH SMP}$  ( $R^2 = 0,98^{**}$ ). Todavia, cada estado poderá ter calibrada sua própria curva específica entre os valores de pH da suspensão e os correspondentes teores de H + Al da amostra de solo, que deverá ser recomendada pela Comissão Estadual de Fertilidade do Solo.

## 5.5 Equipamento

Potenciômetro com eletrodo combinado.

## 5.6 Vantagens e desvantagens

A grande vantagem do método é a praticabilidade no laboratório e a rapidez nas determinações em grande quantidade de amostras.

Entretanto, se não forem tomados os cuidados devidos (exatidão no volume da solução tampão SMP adicionado a cada amostra, lavagem e conservação dos eletrodos do potenciômetro), poderão ocorrer grandes distorções nos resultados do índice SMP.

Observações:

- Deve-se ter o cuidado de não encostar o eletrodo medidor (de vidro) no fundo do copo com terra. Qualquer dano em sua membrana sensível pode afetar intensamente seu desempenho.
- O potenciômetro deve ser calibrado com os padrões de pH 4,00 e pH 7,00 antes do início do trabalho. Se o aparelho tiver boa estabilidade, será suficiente uma verificação na calibração por bandeja.
- É importante lembrar que o volume de solução tampão deve ser exato, pois várias reações de neutralização se processam, e a estequiometria é importante.
- Consegue-se a exatidão necessária com o auxílio de pipetas automáticas ou de dispersor bem regulado.

A suspensão com solução SMP é bastante tamponada e costuma deixar memória nas leituras das amostras seguintes caso o eletrodo não tenha sido bem lavado. Portanto, deve-se lavá-lo com água em abundância e depois enxugá-lo levemente com papel absorvente.

**Tabela 1.** Quantidades de calcário (PRNT de 100 %) recomendadas (expressas em t ha<sup>-1</sup>) em função dos índices SMP (item 5.4.1) para a correção da acidez dos solos do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina (COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO RIO GRANDE DO SUL E SANTA CATARINA, 1995).

Índice SMP	toneladas de calcário por hectare para atingir		
	pH em água 5,5	pH em água 6,0	pH em água 6,5
≤ 4,4	15,0	21,0	29,0
4,5	12,5	17,3	24,0
4,6	10,9	15,1	20,0
4,7	9,6	13,3	17,5
4,8	8,5	11,9	15,7
4,9	7,7	10,7	14,2
5,0	6,6	9,9	13,3

Continua...

**Tabela 1.** Continuação.

Índice SMP	toneladas de calcário por hectare para atingir		
	pH em água 5,5	pH em água 6,0	pH em água 6,5
5,1	6,0	9,1	12,3
5,2	5,3	8,3	11,3
5,3	4,8	7,5	10,4
5,4	4,2	6,8	9,5
5,5	3,7	6,1	8,6
5,6	3,2	5,4	7,8
5,7	2,8	4,8	7,0
5,8	2,3	4,2	6,3
5,9	2,0	3,7	5,6
6,0	1,6	3,2	4,9
6,1	1,3	2,7	4,3
6,2	1,0	2,2	3,7
6,3	0,8	1,8	3,1
6,4	0,6	1,4	2,6
6,5	0,4	1,1	2,1
6,6	0,2	0,8	1,6
6,7	0,0	0,5	1,2
6,8	0,0	0,3	0,8
6,9	0,0	0,2	0,5
7,0	0,0	0,0	0,2

Fonte: os procedimentos foram adaptados de Shoemaker et al. (1961); Mielniczuc et al. (1969); Murdock et al. (1969); Kaminski (1974); Rajj e Quaggio (1983); Tedesco et al. (1985, 1997); Ernani e Almeida (1986); Anjos et al. (1987); Ciprandi et al. (1994).

## 6. Extração com KCl 1 mol L<sup>-1</sup>: cálcio, magnésio e alumínio

### 6.1 Princípio

O Ca e o Mg trocáveis são extraídos por KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, em conjunto com o Al trocável, titulando-se, numa fração do extrato, o alumínio com NaOH, na presença de azul-de-bromotimol como indicador. Em outra fração do extrato, são titulados o cálcio e o magnésio por complexometria com EDTA, usando como indicador o negro-de-eriocromo-T. Numa terceira



alíquota, é feita a determinação de cálcio por complexometria com EDTA e ácido calcon carbônico como indicador. Os dois elementos podem ser determinados também por espectrofotometria de absorção atômica a partir do mesmo extrato.

## 6.2 Extração

- Colocar 10 cm<sup>3</sup> de TFSA em erlenmeyer de 125 mL.
- Adicionar 100 mL de solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup>.
- Agitar durante 5 minutos em agitador horizontal circular, com capacidade para 55 amostras. Não é necessário tampar os erlenmeyers.
- Deixar decantar durante uma noite, depois de desfazer os montículos que se formam no fundo dos erlenmeyers.

**Nota:** esta marcha foi feita para analisar o maior número de amostras. A agitação por 15 minutos, seguida de repouso por um período de 1 hora e por uma filtração, leva ao mesmo resultado, em solos com baixa CTC.

## 6.3 Cálcio + magnésio trocáveis

Cálcio + magnésio trocáveis podem ser determinados pelo método complexométrico com o emprego de EDTA e por espectrofotometria de absorção atômica (EAA).

### 6.3.1 Método complexométrico com o emprego do EDTA

#### 6.3.1.1 Determinação

- Pipetar, sem filtrar, 25 mL do extrato. Passar para erlenmeyer de 125 mL.
- Adicionar 4 mL do coquetel de cianeto de potássio, trietanolamina e solução tampão.
- Juntar  $\pm$  30 mg de ácido ascórbico (preparar medida calibrada para esse fim) e 3 gotas do indicador negro-de-eriocromo-T. O indicador deve ser colocado imediatamente antes do início da titulação.

- Titular com sal dissódico de EDTA 0,0125 M. A viragem se dá do róseo para o azul-puro. Verificar o número de mililitros de EDTA gastos na titulação e anotar.

**Nota:** a reação do negro-de-eriocromo-T próximo ao ponto de equivalência é lenta. Por essa razão, quando começar a ocorrer mudança na cor da solução titulada, deve-se proceder com mais cuidado à liberação da solução de EDTA. Ao se aproximar o final da titulação, se for observada falta de nitidez da cor, adicionar mais duas gotas do indicador.

### 6.3.1.2 Reagente

- Solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> – Pesar 745,57 g de KCl p.a. Passar para balão aferido de 10 L. Adicionar água destilada ou deionizada. Agitar para dissolver o sal. Completar o volume com água destilada ou deionizada.

**Nota:** cuidado na preparação dessa solução: o uso de água recentemente destilada com pH não estabilizado pode comprometer a avaliação do Al trocável.

- Solução de KCN a 100 g L<sup>-1</sup> – Pesar 100 g de KCN. Passar para balão aferido de 1 L. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Estocar.

- Solução tampão – Pesar 67,50 g de NH<sub>4</sub>Cl. Passar para balão aferido de 1 L. Juntar cerca de 150 mL de água destilada ou deionizada. Agitar para dissolver. Adicionar 600 mL de NH<sub>4</sub>OH concentrado, 0,616 g de MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O e 0,930 g de EDTA (sal dissódico). Agitar para homogeneizar. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Estocar.

**Nota:** controlar a neutralidade em relação ao Mg<sup>2+</sup> e ao EDTA do seguinte modo: colocar 3 mL da solução tampão, 30 mL de água destilada ou deionizada e 3 gotas de negro-de-eriocromo-T em erlenmeyer de 125 mL. A adição de 1 gota de solução de EDTA 0,0125 mol L<sup>-1</sup> deve ser suficiente para virar a coloração da solução do róseo para o azul-escuro.

- Coquetel – Colocar, em proveta graduada de 1 L, 600 mL de solução tampão, 300 mL de trietanolamina e 100 mL de solução de KCN a 100 g L<sup>-1</sup>. Homogeneizar com bastão de vidro. Guardar em frasco tampado.
- Solução de EDTA 0,05 mol L<sup>-1</sup> – Pesar 18,6126 g de EDTA (sal dissódico) com pureza igual a 100 %. Se a pureza do sal for diferente, calcular a quantidade correspondente. Colocar em balão aferido de 1 L. Adicionar água destilada ou deionizada. Agitar. Completar o volume. Estocar.

**Nota:** corrigir a molaridade da solução do seguinte modo: colocar 10 mL de solução de CaCO<sub>3</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup> em erlenmeyer de 125 mL. Adicionar 4 mL do coquetel, 30 mL

de água destilada ou deionizada e 3 gotas de negro-de-eriocromo-T. Titular com EDTA 0,05 mol L<sup>-1</sup>. Devem ser gastos exatamente 10 mL. Acertar a normalidade, adicionando pequenas quantidades de EDTA, se forem gastos mais de 10 mL, ou água destilada ou deionizada, se forem gastos menos de 10 mL.

- Solução de EDTA 0,0125 mol L<sup>-1</sup> – Pipetar 250 mL da solução de EDTA 0,05 mol L<sup>-1</sup>. Passar para balão aferido de 1L. Completar o volume com água destilada ou deionizada.
- Solução de CaCO<sub>3</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup> – Pesar 5,0040 g de CaCO<sub>3</sub> p.a. Colocar em béquer de 400 mL. Umedecer com água destilada ou deionizada. Adicionar, gota a gota, HCl p.a. concentrado, até cessar a efervescência. Aquecer, ligeiramente, para facilitar a dissolução. Deixar esfriar. Transferir para balão volumétrico de 1 L, lavando o béquer, várias vezes, com jatos de água provenientes de uma pisseta. Completar o volume com água destilada ou deionizada.
- Indicador negro-de-eriocromo-T – Pesar 0,2 g de negro-de-eriocromo-T. Dissolver em 50 mL de solução de álcool metílico com bórax.
- Solução de álcool metílico com bórax – Pesar 4 g de bórax. Dissolver em 250 mL de álcool metílico.

**Nota:** o bórax é pouco solúvel. Se não se dissolver com a agitação, levar a banho-maria até a dissolução. Atenção: se for necessário, usar um recipiente para o banho-maria com diâmetro grande para afastar suficientemente o metanol da chama. A chama pode resultar em combustão do metanol.

Se for necessário levar a banho-maria, pesar antes. Após a dissolução, deixar esfriar e pesar novamente. Completar a diferença de peso com metanol.

### 6.3.1.3 Cálculo

O teor de Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup> existente na amostra é dado pela igualdade

**cmol<sub>c</sub> de Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup>/dm<sup>3</sup> de TFSA = mL de EDTA 0,0125 mol L<sup>-1</sup> gastos na titulação**

### 6.3.1.4 Equipamento

- Agitador horizontal circular.
- Balança analítica.
- Bureta.

### 6.3.1.5 Vantagens e desvantagens

A extração de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  do solo por  $\text{KCl}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  apresenta resultados comparáveis com os da efetuada com o acetato de amônio  $1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0 e a resina trocadora de cátions. Entretanto, estes dois últimos extratores não permitem, em decorrência do pH elevado, a determinação do  $\text{Al}^{3+}$  na mesma alíquota.

**Observação:** recomenda-se realizar, periodicamente, uma prova em branco para constatar alguma contaminação.

## 6.3.2 Método de espectrofotometria de absorção atômica (EAA)

### 6.3.2.1 Determinação

- Pipetar 0,1 mL do extrato para erlenmeyer de 20 mL.
- Adicionar 4,9 mL de solução de lantânio  $1 \text{ g L}^{-1}$ .
- Homogeneizar. Efetuar a leitura no aparelho.

**Nota:** outras relações extrato e solução de óxido de lantânio podem ser usadas para leitura, pois o que importa é que a concentração de La na solução final de leitura seja de, aproximadamente,  $1 \text{ g L}^{-1}$  (SUAREZ, 1996), embora certos fabricantes indiquem uma concentração final de  $2 \text{ g L}^{-1}$  a  $5 \text{ g L}^{-1}$  (INSTRUMENTOS CIENTÍFICOS CG, 1990). Nesse caso, os fatores usados no cálculo da concentração de cálcio e magnésio devem ser mudados (PAVAN et al., 1992; TEDESCO et al., 1997).

### 6.3.2.2 Reagente

- Solução de lantânio ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) – Pesar  $1,1728 \text{ g}$  de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Umedecer com água destilada e transferir, com lavagens sucessivas, para balão volumétrico de 1 litro. Adicionar, aos poucos,  $\text{HCl}$  concentrado ( $d = 1,19$ ) até verificar a completa dissolução do óxido. Completar o volume com água destilada.

**Nota:** em vez de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , pode-se usar o  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Nesse caso, deve-se calcular a quantidade necessária do sal para se ter uma solução com  $1 \text{ g}$  de La/litro. O estrôncio pode ser usado em substituição ao lantânio; contudo, não tem a mesma eficiência quanto ao controle de interferentes.

- Soluções padrão de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  – Para a preparação, pode-se recorrer a soluções padrão comerciais ou podem-se pesar quantidades conhecidas dos elementos. A primeira opção é a mais prática; encontram-se os padrões comercializados, em sua

maioria, na forma de ampolas, em geral com 1,0000 g de  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ . Normalmente, o conteúdo dessas ampolas é diluído a 1 litro com água destilada. Na segunda opção, recomenda-se usar substâncias de padrão primário, como o  $\text{CaCO}_3$  e o magnésio metálico. Sugere-se usar, além do branco, no mínimo 3 soluções de concentrações conhecidas de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , sendo 4 o número ideal de pontos para construir a curva de calibração.

Um exemplo de soluções comumente usadas é dado na Tabela 2.

**Tabela 2.** Solução de concentrações conhecidas de Ca e Mg.

Solução	Ca (mg L <sup>-1</sup> )	Mg (mg L <sup>-1</sup> )
1	0,50	0,25
2	1,00	0,50
3	2,00	0,75
4	3,00	1,00

Nota: a diluição da solução-estoque, para as concentrações desejadas, deve ser feita com KCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Com isso, evita-se o efeito de matriz e diminui-se a possibilidade de ionização do Ca e Mg, fatores que interferem no resultado.

### 6.3.2.3 Cálculo

#### Curva de calibração

Pipetar 0,1 mL de cada solução padrão de Ca e Mg para recipiente de 20 mL. Adicionar 4,9 mL de solução de lantânio 1 g L<sup>-1</sup>, cuja função é impedir a formação de compostos refratários com o  $\text{Ca}^{2+}$  e o  $\text{Mg}^{2+}$ . Homogeneizar cada solução. Efetuar as leituras:

- Se o aparelho faz a leitura em absorbância, deve-se construir um gráfico em que no eixo X são marcados os valores das leituras e no eixo Y, as concentrações conhecidas das soluções padrão. A tangente do ângulo da reta formada será, então, o fator de conversão.
- Se o aparelho faz a leitura em concentração, deve-se calibrar o resultado obtido na leitura de acordo com a concentração das soluções usadas.

**Nota:** como em todo método espectrofotométrico, é preciso obter uma curva de calibração com soluções de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  de concentrações conhecidas, a fim de checar a linearidade de resposta do aparelho. No caso de equipamentos mais antigos, que não permitem a leitura direta em concentração, obtém-se um fator de conversão de absorbância do aparelho para calcular a concentração em solução.

Quando multiplicado pelo fator de conversão mencionado, o resultado de absorvância da leitura da amostra é transformado em concentração. A partir daí, o teor de cálcio existente na amostra será dado pela igualdade

$$\text{cmol}_c \text{ de Ca}^{2+}/\text{dm}^3 = \text{C1} \times 2,5$$

em que C1 é a concentração (mg L<sup>-1</sup>) de Ca<sup>2+</sup> na solução analisada.

O teor de magnésio existente na amostra será dado pela igualdade

$$\text{cmol}_c \text{ de Mg}^{2+}/\text{dm}^3 = \text{C2} \times 4,115$$

em que C2 é a concentração (mg L<sup>-1</sup>) de Mg<sup>2+</sup> na solução analisada.

### 6.3.2.4 Equipamento

Espectrofotômetro de absorção atômica (EAA).

## 6.4 Cálcio trocável

### 6.4.1 Princípio

Método complexométrico com o emprego do EDTA e ácido calcon carbônico.

**Nota:** método de espectrofotometria de absorção atômica em 6.3.2.

### 6.4.2 Determinação

- Pipetar, sem filtrar, 25 mL do extrato. Passar para erlenmeyer de 125 mL.
- Adicionar 3 mL de KOH a 100 g L<sup>-1</sup> e uma medida calibrada ( $\pm$  30 mg) de ácido ascórbico.
- Adicionar uma medida calibrada ( $\pm$  30 mg) do indicador ácido calcon carbônico + sulfato de sódio.
- Titular com solução de EDTA 0,0125 mol L<sup>-1</sup>. A mudança se dá do vermelho-intenso para o azul-intenso. Verificar o número de mililitros gastos na titulação e anotar.

### 6.4.3 Reagente

Além dos já relacionados no item 6.3.1.3:

- Solução de KOH a  $100 \text{ g L}^{-1}$  – Pesar 100 g de KOH. Passar para balão volumétrico de 1 L. Completar o volume com água destilada ou deionizada.
- Indicador ácido calcon carbônico + sulfato de sódio – Pesar 99,0 g de sulfato de sódio anidro, p.a. Colocar em gral de porcelana. Adicionar 1,0 g de ácido calcon carbônico ( $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Triturar bem a mistura até obter um pó fino e homogêneo. Guardar em frasco escuro.

#### 6.4.4 Cálculo

O teor de  $\text{Ca}^{2+}$  existente na amostra é dado pela igualdade

**$\text{cmol}_c \text{ de } \text{Ca}^{2+}/\text{dm}^3 \text{ de TFSA} = \text{mL de EDTA } 0,0125 \text{ mol L}^{-1} \text{ gastos na titulação}$**

#### 6.4.5 Equipamento

- Agitador horizontal circular.
- Balança analítica.
- Bureta.

**Nota:** Se o ácido calcon carbônico tiver apenas duas moléculas de água ( $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), a viragem se verifica do violáceo para o azul-piscina.

O ácido calcon carbônico, atualmente, é um indicador mais utilizado do que a murexida por causa da melhor visualização do seu ponto de viragem.

Recomenda-se realizar, periodicamente, uma prova em branco para constatar se houve contaminação.

**Nota:** os procedimentos e observações tratam-se de adaptação de Barnard et al. (1956); Hildebrand e Reilley (1957); Lott e Cheng (1959); Boxer (1960); Black (1965); Schwarzenback e Flashka (1969); Bloise et al. (1979); Embrapa (1979).

### 6.5 Magnésio trocável

#### 6.5.1 Princípio

O magnésio é obtido por diferença entre as duas titulações anteriores 6.3.1 e 6.4.

**Nota:** método de espectrofotometria de absorção atômica em 6.3.2.

## 6.5.2 Cálculo

O teor de  $Mg^{2+}$  existente na amostra é dado pela igualdade

$$\text{cmol}_c \text{ de } Mg^{2+}/dm^3 \text{ de TFSA} = \text{cmol}_c \text{ de } Ca^{2+} + Mg^{2+}/dm^3 - \text{cmol}_c \text{ de } Ca^{2+}/dm^3$$

## 6.6 Alumínio trocável

### 6.6.1 Princípio

Método volumétrico por titulação com hidróxido de sódio, após a extração do  $Al^{3+}$  do solo por KCl 1 mol/L.

### 6.6.2 Determinação

- Pipetar, sem filtrar, 25 mL do extrato. Passar para erlenmeyer de 125 mL.
- Adicionar 3 gotas do indicador azul-de-bromotimol 1g L<sup>-1</sup>.
- Titular com solução de NaOH 0,025 mol L<sup>-1</sup>. A viragem se dá do amarelo para o verde. Verificar o número de mililitros gastos na titulação e anotar.

**Nota:** a solução de NaOH deve estar protegida do ar, para evitar carbonatação.

### 6.6.3 Reagente

- Solução de NaOH 1 M – Diluir, conforme recomendação do fabricante, a solução padrão de NaOH ou prepará-la assim: pesar 40,00 g de NaOH p.a. Colocar em balão volumétrico de 1 L. Dissolver em água destilada ou deionizada fervida. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Corrigir o título com padrão primário (biftalato ácido de potássio). Estocar.
- Solução de NaOH 0,1 M – Pipetar 100 mL da solução de NaOH 1 M. Passar para balão volumétrico de 1 L. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar.
- Solução de NaOH 0,025 mol L<sup>-1</sup> – Pipetar 25 mL da solução de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>. Passar para balão volumétrico de 1 L. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar.



- Indicador azul-de-bromotimol  $1 \text{ g L}^{-1}$  – Pesar  $0,1 \text{ g}$  do indicador. Colocar em gral. Adicionar  $1,6 \text{ mL}$  de  $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Triturar bem até a mistura ficar azul-esverdeada.

**Nota:** por vezes, a cor permanece âmbar, apesar de bem triturado. Nesse caso, adicionar mais algumas gotas de solução de  $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e a cor azul-esverdeada aparecerá.

Passar para balão aferido de  $100 \text{ mL}$ , lavando bem o gral com o auxílio de uma pisseta. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Guardar em frasco escuro.

### 6.6.4 Cálculo

O teor de alumínio existente na amostra é dado pela igualdade

**$\text{cmol}_c \text{ de Al}^{3+}/\text{dm}^3 \text{ de TFSA} = \text{mL de NaOH } 0,025 \text{ mol L}^{-1} \text{ gastos na titulação}$**

### 6.6.5 Equipamento

- Agitador horizontal circular.
- Balança analítica.
- Bureta.

### 6.6.6 Vantagens e desvantagens

A análise do alumínio está baseada na reação de hidrólise dos íons de  $\text{Al}^{3+}$  com a liberação de íons de hidrogênio na solução. O uso de hidróxido de sódio representa, assim, uma reação de neutralização de íons hidrogênio. Em relação a solos com baixo teor de matéria orgânica, essa observação não tem muita importância, pois considera-se que, no tocante à acidez do solo, o extrator empregado retira principalmente  $\text{Al}^{3+}$  e quantidades desprezíveis de íons  $\text{H}^+$ . Em relação a solos orgânicos, contudo, há indicações de que ocorre liberação de  $\text{H}^+$  das frações orgânicas e que, provavelmente, em tais solos, o resultado da análise de alumínio indica certa quantidade de hidrogênio. É pertinente essa observação, especialmente porque, em alguns estados, a quantificação da calagem leva em consideração o teor de alumínio, e é necessário mais cuidado na interpretação dos resultados analíticos de amostras provenientes de solos com elevado teor de matéria orgânica.

Outro aspecto a observar é a qualidade do reagente usado para extração, pois o KCl pode estar contaminado com carbonato de potássio, apresentando pH inicial elevado e tamponamento nas soluções, quando tituladas potenciométricamente com ácido. Isso provoca hidrólise e precipitação do íon  $Al^{3+}$  recentemente extraído, resultando em valores menores para essa determinação. Todavia, tal fato pode ser contornado ajustando-se o pH da solução de KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  para pH 5,5.

**Observação:** recomenda-se realizar, periodicamente, uma prova em branco para constatar contaminação.

**Nota:** os procedimentos foram adaptados e modificados a partir dos estudos de Black (1965); Vettori (1969); Bloise e Moreira (1976); Embrapa (1979); Tedesco et al. (1985, 1997); Raij et al. (1987, 2001).

## 7. Extração com solução de Mehlich 1: fósforo, potássio, sódio e micronutrientes

### 7.1 Princípio

A solução extratora de Mehlich 1, também chamada de solução duplo-ácida ou de Carolina do Norte, é constituída por uma mistura de  $HCl \text{ } 0,05 \text{ mol L}^{-1} + H_2SO_4 \text{ } 0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ . O emprego dessa solução como extratora de fósforo, potássio, sódio e micronutrientes do solo baseia-se na solubilização desses elementos pelo efeito de pH, entre 2 e 3, sendo o papel do  $Cl^-$  o de restringir o processo de readsorção dos fosfatos recém-extraídos (SILVA, 1991). Para os micronutrientes, a relação solo:extrato sugerida é de 1:5, enquanto para os demais elementos é de 1:10 (ASSUMPÇÃO, 1995).

### 7.2 Extração

- Colocar  $10 \text{ cm}^3$  de TFSa em erlenmeyer de 125 mL.
- Adicionar 100 mL de solução extratora duplo-ácida ( $HCl \text{ } 0,05 \text{ mol L}^{-1} + H_2SO_4 \text{ } 0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ ).
- Agitar durante cinco minutos em agitador horizontal circular. Não é necessário tampar os erlenmeyers.
- Deixar decantar durante uma noite, após desfazer os montículos que se formam no fundo dos erlenmeyers.

## 7.3 Fósforo “disponível”

### 7.3.1 Princípio

O fósforo extraído é determinado espectrofotometricamente, por meio da leitura da intensidade da cor do complexo fosfomolibdico, produzido pela redução do molibdato com o ácido ascórbico.

### 7.3.2 Determinação

- Pipetar, sem filtrar, 25 mL do extrato. Passar para recipiente de plástico de aproximadamente 30 mL.
- Pipetar, exatamente, 5 mL desse extrato e colocar em erlenmeyer de 125 mL. Reservar o restante para determinação de  $K^+$  e  $Na^+$ .
- Adicionar 10 mL de solução ácida de molibdato de amônio diluída. Juntar uma medida calibrada ( $\pm 30$ mg) de ácido ascórbico em pó.
- Agitar durante 1 ou 2 minutos no agitador horizontal circular.
- Deixar desenvolver a cor durante uma hora.
- Efetuar a leitura da densidade ótica no fotocolorímetro, usando filtro vermelho, comprimento de onda de 660 nm. Anotar.

**Nota:** se a amostra possuir elevada concentração de fósforo, diluir a solução até que seja possível efetuar a leitura na escala do aparelho. Considerando que há no erlenmeyer 15 mL de solução (5 mL de extrato e 10 mL de solução ácida de molibdato), para maior facilidade operacional, essa diluição pode ser feita pela adição de água destilada ou deionizada na proporção de 15 mL ou seus múltiplos. Se, ao completar 120 mL, a cor ainda ficar muito intensa, deve-se homogeneizar bem o conteúdo com um bastão de vidro, pipetar uma porção (alíquota) em outro erlenmeyer e prosseguir a diluição.

Há necessidade de lavar os pipetadores de 25 mL e de 5 mL entre duas pipetagens, por não se conhecer a concentração de fósforo no extrato. Se a concentração for alta, o resíduo aderido às paredes das pipetas poderá mascarar completamente o resultado da alíquota pipetada imediatamente depois.

### 7.3.3 Reagente

- Solução extratora duplo-ácida ( $HCl$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  +  $H_2SO_4$   $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ ) – Adicionar 43 mL de ácido clorídrico p.a. ( $d = 1,19$ ) e 6,9 mL de ácido sulfúrico p.a. ( $d = 1,84$ ) em aproximadamente 5 L de água destilada ou deionizada, contidos em balão aferido

de 10 L. Agitar. Completar o volume com água destilada ou deionizada.

- Solução ácida de molibdato de amônio (concentrada) – Pesar 2,00 g de subcarbonato de bismuto. Colocar em balão aferido de 1 L contendo aproximadamente 250 mL de água destilada ou deionizada. Juntar, rapidamente, 150 mL de ácido sulfúrico concentrado p.a. Verificar se todo o sal de bismuto foi dissolvido. Deixar esfriar. Preparar solução de molibdato de amônio: 20,00 g em 200 mL de água destilada ou deionizada. Transferir essa solução para o balão de 1 L. Agitar. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Estocar.
- Solução ácida de molibdato de amônio (diluída) – Colocar 300 mL da solução concentrada em balão aferido de 1 L. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar. Guardar em frasco escuro.
- Solução padrão de fósforo (50 mg de P/L) – Pesar 0,2195 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  p.a., previamente seco em estufa a 105 °C. Dissolver em água destilada ou deionizada contida em balão aferido de 1 L. Adicionar 3 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, para assegurar a perfeita dissolução do fosfato. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Estocar.
- Soluções padrão de fósforo (1 mg, 2 mg, 3 mg e 4 mg de P/L) – Pipetar 5 mL, 10 mL, 15 mL e 20 mL de solução de 50 mg de P/L. Colocar em balões aferidos de 250 mL. Completar o volume com solução extratora. Essas quatro soluções têm, respectivamente, 1 mg, 2 mg, 3 mg e 4 mg de P/L. Guardar em frascos tampados. Identificar cada um deles com a concentração da solução.

**Nota:** lembrando que a massa molar do  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  é de 136,1 g, o que corresponde a 31 g de P, então, para se obter 0,05 g P/L, pesa-se 0,2195 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

### 7.3.4 Cálculo

- Preparo da reta de padrões – Colocar 5 mL de cada solução padrão diluída (1 mg, 2 mg, 3 mg e 4 mg de P/L) em erlenmeyers de 125 mL. Adicionar 10 mL de solução ácida de molibdato de amônio e uma medida calibrada ( $\pm 30$  mg) de ácido ascórbico. Proceder da mesma forma indicada para a determinação do fósforo no extrato do solo. Fazer três repetições de cada padrão.

Decorrido o tempo para o completo desenvolvimento da cor, efetuar a leitura. Anotar as leituras, em absorbância, correspondentes a cada padrão.

- Com o colorímetro bem regulado, as leituras desses quatro padrões guardam proporção constante e, plotadas em um gráfico, fornecem uma reta que passa pela origem. Dessa forma, é possível estabelecer, com segurança, um único fator (Fp) para as interpolações. O fator Fp é o coeficiente angular da reta obtida, grafando-se os valores de concentração de fósforo dos padrões no eixo das abscissas e as respectivas leituras no eixo das ordenadas.

**Nota:** determinar a reta de padrões, pelo menos uma vez por semana.

- Teor de fósforo no solo – Considerando que a concentração de fósforo na amostra sofreu diluição de 1:10 na extração, para a obtenção direta da concentração de fósforo na TFSA o fator Fp deve ser multiplicado por 10. Assim, o cálculo do teor de fósforo assimilável na amostra é obtido convertendo-se a leitura efetuada no aparelho em mg de P/dm<sup>3</sup> de solo, por meio da reta padrão e de acordo com a expressão

**mg de P/dm<sup>3</sup> na TFSA = leitura x 10 Fp**

**Nota:** a construção da reta de padrões só é necessária quando as leituras forem realizadas em absorbância ou transmitância. No caso de equipamentos mais modernos, a leitura é feita diretamente em concentração.

### 7.3.5 Equipamento

- Agitador horizontal circular.
- Balança analítica.
- Estufa.
- Fotocolorímetro.

### 7.3.6 Vantagens e desvantagens

As vantagens desse método são: facilidade na obtenção de extratos límpidos por decantação, baixo custo de análise e simplicidade operacional.

Os extratores ácidos dissolvem, predominantemente, o P ligado ao Ca e quantidades menores de P ligado a Fe e Al, em razão das diferenças de solubilidade desses fosfatos (RAIJ; QUAGGIO, 1983; SILVA, 1991).

Em decorrência de se extrair pouco P ligado a Fe e Al, obtém-se, comumente, um valor baixo de P em solos argilosos, que vêm sendo adubados com fosfatos solúveis em água ao longo dos anos e nos quais as culturas produzem bem. Entretanto, os extratores ácidos extraem, excessivamente, o P dos solos que receberam aplicação de fosfatos naturais, e essa porção do elemento não está disponível para as plantas.

Diversos trabalhos na literatura demonstram que a adição de fosfatos ao solo provoca modificação no teor de P “disponível” retirado pelos extratores ácidos, muitas vezes na razão inversa do conteúdo de argila, o que se atribui à exaustão do extrator pela própria argila. Portanto, quanto maior o conteúdo de argila e de óxidos de Fe e Al nessa fração de solo, maior será o erro na análise de P extraído por essas soluções. Nos estados de Santa Catarina, do Rio Grande do Sul, de Minas Gerais e de Goiás, tal fato levou à adoção da textura (conteúdo de argila) do solo, como um dos parâmetros para a recomendação de adubação fosfatada com base no P extraído do solo, usando-se esse método. Apesar de contribuir para a redução do erro, a utilização desse critério não o elimina totalmente.

Para melhorar a interpretação de solos no Estado de Minas Gerais, propôs-se a utilização do valor de P remanescente (ALVARES et al., 1999), conforme detalhado no item 8.

Dos trabalhos relevantes para o desenvolvimento dessa metodologia, destacam-se: Cate Júnior e Nelson (1965); International Soil Testing (1966); Sá Júnior et al. (1968); Goedert e Klamt (1969); Rispoli e Bodziack Júnior (1969); Vettori (1969); Bloise e Moreira (1976); Embrapa (1979); Kamprath e Watson (1980); Comissão de Fertilidade de Solos de Goiás (1988); Freire et al. (1988); Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais (1989); Silva (1991); Comissão de Fertilidade do Solo do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (1995); Silva e Rajj (1996).

## **7.4 Potássio trocável**

### **7.4.1 Princípio**

- Método direto pelo fotômetro de chama.

### **7.4.2 Determinação**

- Utilizar a parte do extrato (20 mL) que foi reservada para as determinações de  $K^+$  e  $Na^+$ , quando da retirada da alíquota para a determinação do fósforo.

- Antes de proceder à leitura da amostra, selecionar o filtro próprio para potássio. Aferir o fotômetro com água destilada ou deionizada no ponto zero e com a solução padrão de 0,2 mmol de K<sup>+</sup>/L no valor correspondente ao centro da escala.
- Levar o extrato ao fotômetro de chama. Efetuar a leitura na escala do aparelho. Anotar.

**Nota:** se a leitura ultrapassar o limite de detecção do aparelho, proceder às diluições necessárias. Levar em conta a diluição efetuada quando calcular a concentração de K<sup>+</sup>.

### 7.4.3 Reagente

- Solução extratora duplo-ácida (HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0125 mol L<sup>-1</sup>) – Ver item 7.5.3.
- Solução padrão de potássio (10,0 mmol de K<sup>+</sup>/L) – Pesar 0,7460 g de KCl p.a., previamente seco em estufa a 105 °C. Passar para balão aferido de 1 L. Dissolver e completar o volume com água destilada ou deionizada. Estocar.
- Solução padrão de potássio (1,0 mmol de K<sup>+</sup>/L) – Pipetar 100 mL da solução de 10,0 mmol de K<sup>+</sup>/L. Passar para balão aferido de 1 L. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Estocar.
- Soluções padrão de potássio (0,1 mmol; 0,2 mmol; 0,3 mmol e 0,4 mmol de K<sup>+</sup>/L) – Pipetar 50 mL, 100 mL, 150 mL e 200 mL da solução padrão de 1,0 mmol de K<sup>+</sup>/L. Colocar em balões aferidos de 500 mL. Completar o volume com solução extratora. Transferir para frascos apropriados. Identificar cada um deles com a concentração correspondente: 0,1 mmol; 0,2 mmol; 0,3 mmol e 0,4 mmol de K<sup>+</sup>/L.

### 7.4.4 Cálculo

Quando o fotômetro não dá leitura direta em concentração, é necessário preparar a reta de padrões.

- Preparo da reta de padrões

Selecionar o filtro próprio para potássio. Aferir o fotômetro com água destilada ou deionizada no ponto zero. Levar as quatro soluções

padrão diluídas (0,1 mmol; 0,2 mmol; 0,3 mmol e 0,4 mmol de K<sup>+</sup>/L) ao fotômetro de chama. Efetuar as leituras correspondentes. Anotar. Elaborar gráfico cujas concentrações de padrões estejam colocadas no eixo das abscissas e as leituras, no eixo das ordenadas. Unindo os pontos, obtém-se a reta padrão, que passa pela origem. O fator  $F_k$  é o coeficiente angular dessa reta.

- Teor de potássio no solo
- Por causa da diluição de 1:10 na extração, as concentrações de K<sup>+</sup> nos padrões em mmol L<sup>-1</sup> correspondem aos teores de potássio da amostra, em cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>. Assim, o cálculo do teor de potássio trocável na amostra é dado pela expressão

$$\text{mg de K}^+/\text{dm}^3 \text{ na TFSA} = \text{leitura} \times F_k \times 390$$

### 7.4.5 Equipamento

- Agitador horizontal circular.
- Balança analítica.
- Estufa.
- Fotômetro de chama.

### 7.4.6 Vantagens e desvantagens

Não apresenta desvantagens.

**Observação:** embora não tenha sido recomendada a filtragem para a obtenção dos extratos de Mehlich<sup>1</sup>, ela melhora sensivelmente o desempenho do fotômetro, pois evita a deposição de argila na câmara de nebulização.

Os autores que trabalharam no desenvolvimento da metodologia são: Cate Júnior e Nelson (1965); Kalckmann e Frattini (1967); Vettori (1969); Bloise e Moreira (1976); Embrapa (1979).

## 7.5 Sódio trocável

### 7.5.1 Princípio

Método direto pelo fotômetro de chama.



## 7.5.2 Determinação

- Utilizar a parte do extrato (20 mL) que foi reservada para as determinações de  $K^+$  e  $Na^+$ , quando da retirada da alíquota para a determinação de fósforo.
- Antes de proceder à leitura da amostra, selecionar o filtro próprio para sódio. Aferir o fotômetro com água destilada ou deionizada no ponto zero e com a solução padrão de 0,2 mmol de  $Na^+/L$  no valor correspondente ao centro da escala.
- Levar o extrato ao fotômetro de chama. Efetuar a leitura na escala do aparelho. Anotar.

**Nota:** se a leitura ultrapassar o limite de detecção do aparelho, proceder às diluições necessárias. Levar em conta a diluição efetuada quando calcular a concentração de  $Na^+$ .

## 7.5.3 Reagente

- Solução extratora duplo-ácida ( $HCl$  0,05 mol  $L^{-1}$  +  $H_2SO_4$  0,0125 mol  $L^{-1}$ ) – Ver item 7.6.3.
- Solução padrão de sódio (10,0 mmol de  $Na^+/L$ ) – Pesar 0,5850 g de  $NaCl$  p.a., previamente seco em estufa a 105 °C. Passar para balão aferido de 1 L. Dissolver e completar o volume com água destilada ou deionizada. Estocar.
- Solução padrão de sódio (1,0 mmol de  $Na^+/L$ ) – Pipetar 100 mL da solução de 10,0 mmol de  $Na^+/L$ . Passar para balão aferido de 1 L. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Estocar.
- Soluções padrão de sódio (0,1 mmol; 0,2 mmol; 0,3 mmol e 0,4 mmol de  $Na^+/L$ ) – Pipetar 50 mL, 100 mL, 150 mL e 200 mL da solução padrão de 1,0 mmol de  $Na^+/L$ . Colocar em balões aferidos de 500 mL. Completar o volume com solução extratora. Transferir para frascos apropriados. Identificar cada um deles com a concentração correspondente: 0,1 mmol; 0,2 mmol; 0,3 mmol e 0,4 mmol de  $Na^+/L$ .

## 7.5.4 Cálculo

Se o fotômetro não fizer leitura direta em concentração, é necessário preparar a reta de padrões.

- Preparo da reta de padrões

Selecionar o filtro próprio para sódio. Aferir o fotômetro com água destilada ou deionizada no ponto zero. Levar as quatro soluções padrão diluídas (0,1 mmol; 0,2 mmol; 0,3 mmol e 0,4 mmol de Na<sup>+</sup>/L) ao fotômetro de chama. Efetuar as leituras correspondentes. Anotar. Elaborar gráfico cujas concentrações de padrões estejam colocadas no eixo das abscissas e as leituras, no eixo das ordenadas. Unindo os pontos, obtém-se a reta padrão, que passa pela origem. O fator  $F_{Na}$  é o coeficiente angular dessa reta.

- Teor de sódio no solo

Em razão da diluição de 1:10 na extração, as concentrações de Na<sup>+</sup> nos padrões em mmol L<sup>-1</sup> correspondem aos teores de sódio da amostra, em mmol dm<sup>-3</sup>. Assim, o cálculo do teor de sódio trocável, na amostra, é dado pela expressão

$$\text{mg de Na}^+/\text{dm}^3 \text{ na TFSA} = \text{leitura} \times F_{Na} \times 230$$

## 7.5.5 Equipamento

- Agitador horizontal circular.
- Balança analítica.
- Estufa.
- Fotômetro de chama.

## 7.5.6 Vantagens e desvantagens

Não apresenta desvantagens.

Observações: embora não tenha sido recomendada a filtração para a obtenção dos extratos de Mehlich1, ela melhora sensivelmente o desempenho do fotômetro, pois evita a deposição de argila na câmara de nebulização; no caso de áreas salinizadas, além do sódio, deve ser solicitada também a determinação da condutividade elétrica.

## 7.6 Micronutrientes

### 7.6.1 Princípio

A extração dos micronutrientes Zn, Cu, Fe e Mn é feita com a solução extratora de Mehlich 1 (HCl 0,05 M + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0125 M) na relação

solo:extrator 1:5 e a determinação, por espectrofotometria de absorção atômica.

### 7.6.2 Extração

- Colocar 5,0 g de TFSA em erlenmeyer de 125 mL.
- Adicionar 25 mL da solução extratora duplo-ácida.
- Tampar a boca do erlenmeyer. Agitar a mistura em agitador horizontal circular, com velocidade de 120 rpm, durante 5 minutos.

**Nota:** evitar o uso de rolha de borracha que pode conter impurezas que afetem a determinação. Dar preferência a erlenmeyer com tampa rosqueada, feito de material de plástico não contaminante. Se for de vidro, usar pirex;

- Após a agitação, filtrar a suspensão em papel de filtro Whatman nº 42 ou equivalente.
- Separar o filtrado para leitura no aparelho.

### 7.6.3 Determinação

Efetuar a leitura de cada filtrado no aparelho, utilizando padrões apropriados para cada um deles, conforme descrito nesta marcha.

### 7.6.4 Reagente

- Solução duplo-ácida ( $\text{HCl}$  0,05 mol L<sup>-1</sup> +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,0125 mol L<sup>-1</sup>) – Ver item 7.3.3.
- Soluções-estoque 1g L<sup>-1</sup> – Preparar, a partir de ampolas comerciais, conforme recomendações do fabricante, soluções-estoque para cada elemento, na concentração de 1 g L<sup>-1</sup> ou 1.000 mg L<sup>-1</sup>.
- Soluções-mãe – Pipetar em balões volumétricos de 1 L alíquotas das soluções-estoque dos metais, contendo 1.000 mg L<sup>-1</sup>, conforme Tabela 3. Completar o volume dos balões com água destilada.
- Soluções padrão – Pipetar em balões volumétricos de 500 mL, separadamente, as alíquotas das soluções-mãe dos metais, conforme Tabela 4. Completar o volume dos balões com água destilada.

**Tabela 3.** Soluções-estoque de metais.

Metal	Solução-estoque (mL)	Concentração (mg mL <sup>-1</sup> )	Concentração final (mg mL <sup>-1</sup> )
Zn	2,5	2,5	0,0025
Fe	50	50	0,0500
Mn	5	5	0,0050

**Tabela 4.** Soluções-mãe de metais.

Padrão	Soluções-mãe (mL)	Concentração final (µg mL <sup>-1</sup> )			
		Zn	Cu	Fe	Mn
0	0	0	0	0	0
1	5	0,025	0,05	0,5	0,05
2	10	0,050	0,10	1,0	0,10
3	25	0,125	0,25	2,5	0,25
4	50	0,250	0,50	5,0	0,50
5	75	0,375	0,75	7,5	0,75

Nota: os padrões para a construção da reta de calibração de cada elemento são preparados por diluição, com água destilada, de alíquotas retiradas das soluções-mãe, tendo em vista que os extratores são também preparados com água destilada.

## 7.6.5 Cálculo

### Reta de calibração

- Efetuar a leitura da absorbância dos seis padrões preparados para cada metal. A reta de calibração é ajustada pelo método da regressão linear simples, correspondendo a expressão analítica geral das retas obtidas ao resultado da relação entre a absorbância e a concentração dos padrões.

### Teor dos metais no solo

- A concentração de cada metal nas amostras é calculada pela seguinte expressão:

$$\text{CONC}(i) = \{[(\text{ABS}(i) - \text{Br}) - \text{B}]/\text{A}\} \times \text{FD}$$

em que:

CONC(i) = concentração do elemento i na amostra de solo, em mg kg<sup>-1</sup>.

$ABS(i)$  = absorvância do extrato contendo o cátion  $i$ .

$Br$  = absorvância da solução extratora.

$B$  = coeficiente linear da reta de calibração.

$A$  = coeficiente angular da reta de calibração.

$FD$  = relação solo:extrator, específica para cada método; neste caso, é igual a 5.

## 7.6.6 Equipamento

- Agitador horizontal circular.
- Balança analítica.
- Espectrofotômetro de absorção atômica.

**Observação:** os micronutrientes Zn, Cu, Fe e Mn também podem ser determinados por espectrofotometria de absorção atômica, após extração com quelante do ácido dietilenotriaminopentacético a  $pH = 7,3$  (EMBRAPA, 1979; RIBEIRO; TUCUMANGO SARABIA, 1984; RAIJ et al., 1987; ASSUMPÇÃO, 1995).

# 8. Fósforo remanescente

## 8.1 Introdução

A eficiência de extração do fósforo disponível pelo método Mehlich 1 sofre grande influência da capacidade tampão de fosfatos do solo. Por isso, na interpretação da disponibilidade de fósforo, são usadas características que estão relacionadas com a capacidade tampão, como o teor de argila ou o valor do fósforo remanescente (ALVARES et al., 2000). O fósforo remanescente permite caracterizar os solos em relação ao fator capacidade e estimar sua capacidade máxima de adsorção de fósforo.

## 8.2 Preparo das soluções

### 8.2.1 Solução de equilíbrio

Pesar 1,4702 g de  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  e 0,2637 g de  $KH_2PO_4$ , sais p.a. e secos. Dissolvê-los em água, transferindo para balão volumétrico de 1.000 mL. Completar o volume e homogeneizar. A solução obtida contém  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de  $CaCl_2$  e  $60 \text{ mg L}^{-1}$  de P.

## 8.2.2 Solução – Reagente de trabalho para 10 mL de solução de leitura

### • Reagente de trabalho (RT)

Dissolver 0,4 g de vitamina C [ácido L (+) ascórbico]] p.a., em  $\pm$  100 mL de água destilada. Adicionar 50 mL da solução "725". Misturar e completar o volume para 250 mL e, em seguida, transferir para bequer de 600 mL, adicionar 200 mL de água destilada e homogeneizar. O RT deve ser preparado na hora da sua utilização.

### • Solução "725"

**Solução A** – Dissolver 1,0 g de subcarbonato de bismuto  $[(\text{BiO})_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}]$  em  $\pm$  200 mL de água. Adicionar 139 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado.

**Solução B** – Dissolver 20,0 g de molibdato de amônio  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  em  $\pm$  500 mL de água.

Misturar as soluções A e B, esfriar e completar o volume em balão volumétrico de 1.000 mL. A solução resultante deve ser guardada em frasco ambar escuro e bem vedado.

## 8.2.3 Solução padrão de 1.000 mg L<sup>-1</sup> de P em CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>

Pesar 4,3900 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , dissolver em  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol L<sup>-1</sup> e completar para 1.000 mL, em balão volumétrico.

## 8.2.4 Solução padrão de 100,0 mg L<sup>-1</sup> de P em CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>

Da solução padrão de 1.000 mg L<sup>-1</sup> de P, retirar uma alíquota de 100 mL, colocar em balão volumétrico de 1.000 mL e completar o volume com  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol L<sup>-1</sup>.

## 8.2.5 Soluções padrão de 0; 15; 30; 45; 60 e 75 mg L<sup>-1</sup> de P em CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>

Em balões volumétricos de 100 mL, colocar alíquotas de 0; 15 mL; 30 mL; 45 mL; 60 mL e 75 mL da solução padrão de 100 mg L<sup>-1</sup> de P em  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol L<sup>-1</sup> e completar o volume com  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol L<sup>-1</sup>.

## 8.3 Determinação

### 8.3.1 Contato solo–solução

Colocar 7,5 cm<sup>3</sup> de TFSA em erlenmeyer de 125 mL e adicionar 75 mL da solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> contendo 60 mg L<sup>-1</sup> de P (solução de equilíbrio). Agitar por 5 minutos e deixar em repouso por ± 16 horas.

### 8.3.2 Dosagem

Tomar uma alíquota de 0,2 mL e adicionar 4,8 mL de H<sub>2</sub>O. Misturar os 5,0 mL da solução diluída com 5,0 mL do reagente de trabalho (RT). Decorridos 30 minutos, fazer a leitura da absorbância no comprimento de onda de 725 nm. Havendo necessidade, pode-se alterar a diluição.

### 8.3.3 Curva de calibração

A curva de calibração é a representação gráfica entre os valores de absorbância, obtidos em espectrômetro de absorção, e os valores de concentração nas soluções de fósforo remanescente em solução CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>, obtidos na extração na razão solo:extrator de 1:10 (Tabela 5).

**Tabela 5.** Concentrações de P solução em cada 0,01 mol/L.

P <sup>(1)</sup>	Concentração		Alíquota			Total
	SP <sup>(2)</sup>	SP	H <sub>2</sub> O	RT <sup>(3)</sup>		
mg L <sup>-1</sup>		mL				
0,0	0,0	0,2	4,8	5,0	10,0	
0,3	15,0	0,2	4,8	5,0	10,0	
0,6	30,0	0,2	4,8	5,0	10,0	
0,9	45,0	0,2	4,8	5,0	10,0	
1,2	60,0	0,2	4,8	5,0	10,0	
1,5	75,0	0,2	4,8	5,0	10,0	

<sup>(1)</sup> Concentração da solução de leitura.

<sup>(2)</sup> Soluções padrão.

<sup>(3)</sup> Reagente de trabalho para 10 mL de solução de leitura: 1,6 g de Vitamina C e 200 mL de solução 725 para 1 L.

Fonte: Braga e Defelipo (1974).

Os resultados obtidos são interpretados por Álvares et al. (1999), os quais estabeleceram agrupamentos de classes de disponibilidade para

o fósforo extraído pelo método de Mehlich 1 de acordo com o teor de argila do solo ou do valor de fósforo remanescente (P-rem). Nessa classe, apresentam-se os níveis críticos de acordo com o teor de argila ou com o valor do fósforo remanescente. O limite superior dessa classe indica o nível crítico.

## **9. Extração com solução de Mehlich 3: fósforo, potássio, cálcio, magnésio, sódio e micronutrientes (Fe, Cu, Zn e Mn) (evolução do método de Mehlich 1)**

### **9.1 Princípio**

A solução ácida com íon complexante mais empregada para a extração de fósforo é a mistura de HCl com  $\text{NH}_4\text{F}$ , atuando o íon fluoreto mais eficientemente na formação de um forte complexo com íons  $\text{Al}^{3+}$ , liberando, assim, o fósforo ligado ao metal. O fósforo presente no solo, como fosfato de cálcio, também é extraído pela precipitação de fluoreto de cálcio. A concentração do ácido tem variado de  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , enquanto a de  $\text{NH}_4\text{F}$  fica em geral ao redor de  $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ . Portanto, Mehlich 3 tem sua ação baseada na presença de íon fluoreto e no pH ácido. A última versão do método foi diferenciada da anterior por causa da substituição do ânion cloreto pelo nitrato, eliminando o efeito corrosivo do extrator, e pela adição de EDTA para complexar os micronutrientes, melhorando sua capacidade de extração. Esse extrator tem sido adotado por diversos laboratórios nos Estados Unidos, por ser multielementar, após o espectrofotômetro ICP ter se tornado bastante popular naquele país.

### **9.2 Reagente**

- Solução-estoque de  $\text{NH}_4\text{F}$   $3,75 \text{ mol L}^{-1}$  + EDTA  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  – Colocar 138,9 g de fluoreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{F}$  p.a.) em 600 mL de água destilada ou deionizada, contidos em balão volumétrico de 1 L. Misturar. Adicionar 73,05 g de EDTA p.a. Misturar continuamente até dissolver todo o sal. Completar o volume. Homogeneizar. Estocar em frasco de plástico escuro. Essa quantidade de solução-estoque é suficiente para analisar 5.000 amostras.



- Solução extratora ( $\text{CH}_3\text{COOH}$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NH}_4 \text{NO}_3$   $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NH}_4\text{F}$   $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{HNO}_3$   $0,013 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{EDTA}$   $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ ) – Colocar, em um balão de plástico com capacidade para 2,5 L, cerca de 2 L de água destilada ou deionizada. Adicionar 50 g de nitrato de amônio, 20 mL da solução-estoque de  $\text{NH}_4\text{F}$   $3,75 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{EDTA}$   $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ . Misturar. Juntar 28,57 mL de ácido acético glacial ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  p.a.) e 2,05 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  p.a.). Completar o volume com água destilada ou deionizada. Misturar bem. O pH da solução deve ficar em  $2,5 \pm 0,1$ . Essa quantidade de solução é suficiente para analisar 100 amostras.
- Solução ácida de molibdato e tartarato de amônio (concentrada ou estoque) – Dissolver 50 g de molibdato de amônio [ $(\text{NH}_4)_{4/6} \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] p.a. e 1,212 g de tartarato duplo de antimônio e potássio [ $\text{K}(\text{SbO}_2)\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  p.a.] em cerca de 200 mL de água destilada ou deionizada, contida em balão volumétrico de 1 L. Essa reação libera calor, mas não deve exceder  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Adicionar 700 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado p.a. Misturar bem. Deixar esfriar. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Estocar em frasco de polietileno refrigerado e escuro. A cor desse reagente, quando concentrado, é azul. Ao ser diluído na solução de trabalho, ficará incolor.
- Solução ácida de molibdato e tartarato de amônio (diluída ou solução de trabalho) – Em balão volumétrico de 1 L, com cerca de 500 mL de água destilada ou deionizada, juntar 20 mL de solução concentrada de molibdato e tartarato de amônio e 10 mL de solução de ácido ascórbico. Misturar bem. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar. Deixar à temperatura ambiente por, aproximadamente, meia hora antes de usar. Essa solução deve ser preparada, no máximo, três dias antes do uso.
- Solução de ácido ascórbico – Pesar 22,0 g de ácido ascórbico. Colocar em balão volumétrico de 250 mL. Adicionar água destilada ou deionizada. Agitar. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Estocar num frasco de vidro, em compartimento refrigerado e escuro.
- Soluções padrão de fósforo ( $100 \text{ } \mu\text{g}$  de P/mL) – Pesar 0,439 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  p.a., previamente seco em estufa a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dissolver em água destilada ou deionizada contida em balão volumétrico

de 1 L. Completar o volume com solução extratora. Homogeneizar. Guardar em frasco escuro.

- Solução padrão de fósforo (2 µg, 4 µg, 6 µg, 8 µg e 10 µg de P/mL) – Pipetar 5 mL, 10 mL, 15 mL, 20 mL e 25 mL da solução de 100 µg de P/mL. Colocar em balões volumétricos de 250 mL. Completar o volume com solução extratora. Essas soluções têm, respectivamente, 2 µg, 4 µg, 6 µg, 8 µg e 10 µg de P/mL.

### 9.3 Extração

- Colocar 2,5 cm<sup>3</sup> de TFSA em frasco de plástico de 125 mL (PV ou PS).
- Adicionar 25 mL de solução extratora mol L<sup>-1</sup>.
- Agitar durante cinco minutos em agitador horizontal circular (200 rpm). Não é necessário tampar os frascos de plástico.
- Filtrar em papel de filtro de porosidade média (quantitativo ou qualitativo, mas lavado com AlCl<sub>3</sub>).

### 9.4 Determinação de fósforo

- Transferir 2 mL do extrato para tubo de 50 mL.
- Adicionar 26 mL da solução de trabalho.
- Misturar bem. Após 15 minutos, efetuar a leitura da transmitância (T) ou absorbância (A), usando o filtro de 880 nm. Anotar.

**Nota:** se a amostra possuir elevada concentração de fósforo, diluir a solução até que seja possível a leitura na escala do aparelho (fator de diluição).

### 9.5 Cálculo

- Estabelecimento da curva padrão

Transferir 2 mL de cada solução padrão diluída (2 µg, 4 µg, 6 µg, 8 µg e 10 µg de P/mL) para tubos de 50 mL. Adicionar 26 mL da solução de trabalho. Misturar bem. Após 15 minutos, efetuar a leitura da transmitância ou absorbância. Anotar as leituras correspondentes a cada padrão.

- Construção do gráfico

Dividir a leitura (L) obtida em cada padrão pela respectiva concentração (C). Obter a média, cujo resultado será o ângulo °C ( $\text{tg } ^\circ\text{C} = L/C$ ) = fator.

- Teor de fósforo no solo

O teor de P-assimilável existente na amostra é calculado pelas expressões

$$\text{Conc } (\mu\text{g de P/mL}) = L \times f$$

$$\text{Conc } (\text{mg de P/dm}^3) = C \times 10 \text{ (fator de diluição)}$$

## 9.6 Equipamento

- Balança.
- Estufa.
- Agitador horizontal circular.
- Fotocolorímetro.

## 9.7 Vantagens e desvantagens

A substituição do extrator duplo-ácido (Mehlich 1), como extrator de P, pela solução de Mehlich 3, nos laboratórios de análise de amostras de terra que o utilizam em suas rotinas, teria os seguintes benefícios:

- Não mais extrairia o “P não-lábil” de solos que receberam fosfato natural.
- Diagnosticaria adequadamente a classe de fertilidade do P em solos que receberam adubações fosfatadas ao longo dos anos, bem como em latossolos roxos e vermelho-escuros. Porém, o método não tem sensibilidade para detectar o aumento de P no solo pela calagem.
- Extrairia também os micronutrientes Fe, Cu, Zn e Mn.

## 9.8 Determinações de Ca, Mg, K, Na, Fe, Cu, Zn e Mn

Todas as determinações dos teores de Ca, Mg, K, P e dos micronutrientes Fe, Cu, Zn e Mn, em solos, seguem os padrões utilizados na extração com resina trocadora de íons. Modifica-se apenas a solução extratora em uso, não os demais procedimentos do laboratório e métodos

de determinação usados rotineiramente. A expansão de sua adoção nos laboratórios dos Estados Unidos, proposta pelo próprio autor, deve-se à sensível melhoria na avaliação da disponibilidade de P nos solos ácidos e também por ser um extrator multielementar. Lá, como as determinações são feitas no espectrofotômetro ICP, todos os elementos são determinados simultaneamente.

## **10. Extração com resina trocadora de íons: fósforo, potássio, cálcio e magnésio**

### **10.1 Preparo dos extratos**

#### **10.1.1 Princípio**

O processo de extração descrito permite a avaliação do chamado fósforo lábil, pela sua transferência, por dissolução gradativa de compostos fosfatados, da fase sólida do solo para a resina, por meio de solução aquosa. A extração é feita com uma mistura de resinas de troca catiônica e aniônica, saturadas com bicarbonato de sódio, o que apresenta várias vantagens: o íon bicarbonato tampona o meio e facilita a extração de fósforo; a resina catiônica saturada com sódio retira os cátions de valência mais alta da solução, favorecendo também a transferência de fósforo do solo para a resina; a resina catiônica permite a extração dos cátions trocáveis, que se transferem, em grande parte, do solo para a resina, principalmente se os teores não forem muito altos.

O método original foi descrito por Raij e Quaggio (1983) e por Raij et al. (1986). Uma modificação posterior foi feita no reagente usado na extração dos elementos da resina trocadora de íons, após o processo de extração, que passou de uma solução contendo 1 mol de NaCl/L e 0,1 mol de HCl/L para outra com 0,8 mol de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ /L e 0,2 mol de HCl/L (RAIJ et al., 1987).

#### **10.1.2 Reagente**

- Resina trocadora de ânions – Tipo base forte, granulometria-padrão, Amberlite IRA-400 ou similar.
- Resina trocadora de cátions – Tipo ácido forte, granulometria-padrão, Amberlite IR-120 ou similar.

- Água destilada ou, de preferência, destilada deionizada.  
**Nota:** empregá-la em todas as operações que envolvem preparo de soluções, recuperação de resina e lavagem final da vidraria.
- Solução de ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup> – Diluir 86 mL de HCl p.a. por litro de solução.
- Solução de hidróxido de sódio 1 mol L<sup>-1</sup> – Pesas, rapidamente, 40 g de NaOH p.a., dissolver em água e completar o volume a 1 L.
- Solução de cloreto de amônio 1 mol L<sup>-1</sup> – Dissolver 53,5 g de NH<sub>4</sub>Cl p.a. em água, completando o volume até 1 L.
- Solução de bicarbonato de sódio 1 mol L<sup>-1</sup> – Dissolver 84 g de NaHCO<sub>3</sub> p.a. em água, completando o volume até 1 L. Medir o pH da solução e ajustá-lo a 8,5, usando soluções de NaOH a 200 g L<sup>-1</sup> ou HCl (1 + 1).  
**Nota:** essa solução deve ser preparada no dia em que for usada. Para evitar evolução de CO<sub>2</sub> e aumento de pH, o recipiente em que estiver a solução não poderá ficar aberto.
- Solução de cloreto de amônio 0,8 mol L<sup>-1</sup> e HCl 0,2 mol L<sup>-1</sup> – Dissolver 42,8 g de NH<sub>4</sub>Cl p.a. em água, acrescentar 16,6 mL de HCl p.a. e completar o volume até 1 L.
- Solução padrão concentrada de cálcio, magnésio, potássio e fósforo – Pesas 2,5022 g de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) p.a., 0,1216 g de magnésio metálico (Mg) p.a., 0,1757 g de fosfato monopotássico (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) p.a., 0,1275 g de cloreto de potássio (KCl) p.a., usando reagentes previamente secos durante 2 horas em estufa com temperatura de 105 °C a 110 °C e resfriados em dessecador. Dissolver esses reagentes em um béquer, usando 70 mL de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> e transferir cuidadosamente para balão volumétrico de 1 L, usando na transferência a solução 0,8 mol de NH<sub>4</sub>Cl/L e 0,2 mol de HCl/L. Completar o volume com essa solução e homogeneizar.  
**Nota:** essa solução contém, por litro, 50 mmol<sub>c</sub> de Ca<sup>2+</sup>, 10 mmol<sub>c</sub> de Mg<sup>2+</sup>, 3 mmol<sub>c</sub> de K<sup>+</sup> e 40 mg de P.
- Soluções padrão diluídas de cálcio, magnésio, potássio e fósforo – Transferir 0; 1 mL; 2 mL; 3 mL; 4 mL e 5 mL da solução padrão concentrada para balões volumétricos de 50 mL, identificados, respectivamente, por A, B, C, D, E e F. Completar os volumes com a solução de NH<sub>4</sub>Cl 0,8 mol L<sup>-1</sup> e HCl 0,2 mol L<sup>-1</sup> e homogeneizar.  
**Nota:** essas soluções serão agitadas com resina, juntamente com os extratos de solos, no procedimento descrito no item 8.3.

### 10.1.3 Equipamento

- Mesa agitadora com movimento circular-horizontal, com rotação mínima de 220 rpm e bandejas de alumínio para 3 unidades de bandejas de isopor com 10 frascos cada uma.
- Bandejas de isopor para 10 frascos de plástico cônicos truncados de 80 mL, com tampa.
- Bandejas de isopor para 10 frascos de plástico cilíndricos de 100 mL, com tampa.
- Dispensador para 25 mL.
- Aparelho separador de resina, para separar resina de solo em operação em série, por meio de um conjunto de 10 peneiras com malha de abertura de 0,4 mm.
- Painel de recuperação de resina.
- Cachimbo para medidas de 2,5 cm<sup>3</sup> de terra.
- Cachimbo para medidas de 2,5 cm<sup>3</sup> de resina, com fundo de tela de poliéster.
- Pipetas volumétricas, balões volumétricos e provetas, para preparo das soluções padrão e medidas de soluções e resina.
- Bolinhas de vidro de cerca de 2 cm de diâmetro.

Outros tipos de agitadores podem ser utilizados. O importante é que haja um revolvimento contínuo da suspensão de terra e resina durante a agitação.

## 10.2 Preparo e manutenção da resina trocadora de íons

### 10.2.1 Pré-condicionamento

- Misturar partes iguais, em volume, das resinas aniônica e catiônica, previamente passadas em peneira de malha de 0,5 mm, descartando as partículas finas que passarem na peneira.
- Para cada 100 mL de resina, adicionar 10 mL de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, 10 g de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 10 g de CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O e 10 g de MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. Os sais devem ser previamente dissolvidos em um mínimo de água. Deixar a suspensão em contato durante 2 semanas, agitando ocasionalmente.

**Nota:** uma das funções do pré-condicionamento é a expansão das resinas, que ocorre em soluções de eletrólitos. Uma vez colocada em solução, a resina não pode

mais ser secada. Resinas trocadoras de íons, se forem usadas sem pré-condicionamento, tendem a fornecer resultados não reprodutíveis (HELFFERICH, 1962). A aplicação de sais diversos permite saturar as partes internas das esferas de resina, os quais, por vezes, são retidos de maneira irreversível em materiais não tratados.

- Eliminar a maior parte dos sais da resina, lavando cinco vezes com água, em bquer, por decantação da resina e decantação do líquido entre uma lavagem e outra. Descartar também fragmentos de resina que não decantam com facilidade.
- Transferir a resina para tubo de percolação que comporte o volume de resina, se for usado o painel de recuperação, se for usado o painel de recuperação. Usando fluxo saturado, percolar várias soluções lentamente. Para cada volume de resina, passar, em seqüência, 5 volumes de água, 5 volumes de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>, 5 volumes de água e 5 volumes de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Em seguida, passar 10 volumes de NH<sub>4</sub>Cl 1 mol L<sup>-1</sup> e 1 volume de água.
- A resina está pronta para ser submetida ao tratamento para uso.

**Nota:** o fluxo saturado dos líquidos de lavagem da resina é conseguido quando se deixa uma camada de líquido sobre a resina. Para isso, regula-se a saída do líquido um pouco acima do nível da resina. A lavagem da resina deve ser feita de forma lenta, pois as transferências de íons para dentro e para fora das esferas de resina ocorrem por processo de difusão, que é lento.

### 10.2.2 Preparo da resina para uso

Medir, com proveta, uma quantidade de resina suficiente para o uso diário, com o cuidado para evitar a segregação das resinas aniônica e catiônica. Para cada volume de resina, preparar 5 volumes de NaHCO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> a pH 8,5. Colocar a resina em bquer e acrescentar cerca de um terço da solução de bicarbonato, deixando em contato por pelo menos 1 hora, agitando ocasionalmente com bastão. Em seguida, transferir a resina para tubo de percolação (o menor do painel de recuperação) e promover a passagem do restante de solução de NaHCO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>, o que deve levar algumas horas. Em seguida, passar lentamente 20 volumes de água. A resina deve ser usada imediatamente.

**Nota:** é conveniente iniciar o preparo da resina na véspera (ou na sexta-feira, no fim de semana), para que o tratamento com bicarbonato de sódio possa ser feito com o devido tempo. No final da tarde, iniciar a lavagem com baixo fluxo de água, regulando a vazão para que ela se prolongue durante a noite e se encerre na manhã seguinte.

### 10.2.3 Recuperação da resina

- Recolher a resina usada em bquer. Lavar 5 vezes com água, decantando o líquido sobrenadante, inclusive os detritos orgânicos de solos e os fragmentos de resina.

- Transferir a resina de um béquer para outro, com o auxílio de um jato de água, de forma que a areia permaneça na parte inferior do primeiro béquer. A resina assim tratada pode ser acumulada durante vários dias, para realizar a fase seguinte da recuperação apenas uma vez por semana.
- Medir, em proveta, o volume da resina e transferir para tubo de percolação (o maior do painel de recuperação de resina). Percolar, lentamente, 10 volumes de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  e, em seguida, 1 volume de água. A resina assim tratada será acondicionada em um frasco com o rótulo de resina recuperada. Ela está pronta para ser submetida ao tratamento para uso.
- Após uso prolongado, é conveniente tratar a resina, antes do tratamento com cloreto de amônio, com 5 volumes de  $\text{NaOH}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ , para eliminar moléculas orgânicas. Realizar o tratamento rapidamente com o álcali, agitando esporadicamente com bastão e, após cerca de 1 hora, na seqüência, lavar com 5 volumes de água, 5 volumes de  $\text{HCl}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  e mais 5 volumes de água, para finalizar. Em seguida, retomar o tratamento descrito no parágrafo anterior.

### 10.3 Extração dos íons do solo com resina

- Transferir 2,5  $\text{cm}^3$  de terra para frasco de plástico de 80 mL.
- Acrescentar 25 mL de água e uma bolinha de vidro.
- Tampar o frasco e agitar durante 15 minutos para promover a desagregação do solo.
- Retirar a bolinha de vidro e adicionar 2,5  $\text{cm}^3$  de resina, medida com cachimbo provido de fundo de malha de poliéster.
- Fechar o frasco e agitar durante 16 horas, em agitador com movimento circular-horizantal, à velocidade de 220 rpm, aproveitando o período noturno.

**Nota:** na agitação, é importante que a suspensão esteja em constante revolvimento, para acelerar a transferência dos elementos químicos do solo para a resina. O processo de transferência envolve a dissolução de P lábil e a difusão dos elementos do solo na resina. É uma etapa que exige tempo, não sendo possível realizá-la em curto período.

- No dia seguinte, abrir os frascos e transferir, com um jato de água, a suspensão de solo e resina para uma peneira com malha de poliéster de 0,4 mm de abertura. Lavar a resina com o mínimo possível de água, até parar de sair argila.



- Virar a peneira sobre um funil colocado em cima de frasco de plástico de 100 mL. Transferir toda a resina da peneira para o frasco, usando exatamente 50 mL (ou 2 x 25 mL) de solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,8 mol  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{HCl}$  0,2 mol  $\text{L}^{-1}$ .
- Deixar a suspensão em repouso por cerca de 30 minutos para permitir a evolução do gás carbônico. Em seguida, fechar os frascos e agitar por uma hora, a 220 rpm. O extrato está pronto para as determinações de cálcio, magnésio, potássio e fósforo.
- Transferir as soluções padrão diluídas para frascos de plástico de 100 mL, acrescentando 2,5  $\text{cm}^3$  de resina. Fechar os frascos e agitar por uma hora, juntamente com extratos de solos. Essas soluções devem ser usadas para obter as curvas nos aparelhos de medida.

**Nota:** na relação solução:resina empregada, a extração dos elementos da resina não é completa. A parte que fica na resina é maior no caso dos cátions divalentes  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . Esse problema é contornado pela adição de resina também às soluções padrão, permitindo que se estimem as quantidades totais dos elementos existentes na resina.

## 10.4 Determinação de cálcio, magnésio e potássio

### 10.4.1 Princípio

Cálcio e magnésio por espectrofotometria de absorção atômica: vaporização da solução em chama de ar e acetileno, com atomização de cálcio e magnésio, que absorvem radiação de lâmpada de cátodo. A absorbância é medida a 422,7 nm em relação ao cálcio e a 285,2 nm em relação ao magnésio. Para evitar a formação de compostos de baixa dissociação, principalmente com fósforo e alumínio, é feita a adição de lantânio.

Potássio por fotometria de emissão: vaporização em chama de ar e propano ou de ar e acetileno, com atomização de potássio, que emite radiação cuja intensidade é medida no comprimento de onda de 766,5 nm.

### 10.4.2 Reagente

- Solução-estoque de lantânio com 100 g de La/L – Pesar 117 g de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , transferir para béquer, umedecer o óxido com água e juntar aos poucos 500 mL de  $\text{HCl}$  12 mol  $\text{L}^{-1}$ . Resfriar, completar o volume até 1 L com água e homogeneizar.

- Solução de lantânio com 1 g de La/L – Diluir 10 mL da solução contendo 100 g de La/L com água, perfazendo 1 L de solução.

### 10.4.3 Equipamento

- Espectrofotômetro de absorção atômica, com lâmpadas de cátodo oco para cálcio e magnésio.

**Nota:** a maioria desses aparelhos também permite a determinação de potássio por fotometria de chama de emissão.

- Fotômetro de chama.
- Pipetador para 1 mL.
- Dispensador para 10 mL.
- Bandejas com vários conjuntos de 10 frascos de vidro, de 25 mL.

### 10.4.4 Procedimento para cálcio e magnésio

- Retirar, com o pipetador, 1 mL dos extratos de solos (resina com  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,8 mol  $\text{L}^{-1}$  e 0,2 mol de HCl/L), transferindo-os para frascos de vidro de 25 mL. Acrescentar 10 mL da solução contendo 1 g de La/L. Homogeneizar.
- Proceder da mesma forma para os padrões diluídos, após agitação com resina, e identificados por A, B, C, D, E e F.
- Proceder às leituras no espectrofotômetro de absorção atômica, seguindo a orientação do manual de instruções. Acertar o zero do aparelho com a solução A da curva padrão.

**Nota:** é conveniente fazer um resumo das instruções de uso do aparelho, para utilização nas leituras de rotina.

### 10.4.5 Procedimento para potássio

- Em fotômetro de chama, ler diretamente os extratos de solos (resina com  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,8 mol  $\text{L}^{-1}$  e 0,2 mol de HCl/L).
- Seguir as instruções do manual do aparelho, acertando o zero com o padrão A e a leitura 80 com o padrão F.

As leituras também podem ser feitas diretamente no espectrofotômetro de absorção atômica, utilizando os extratos preparados para cálcio e magnésio.

## 10.5 Determinação de fósforo

### 10.5.1 Princípio

Fósforo por espectrofotometria: formação do complexo fosfoantimoniomolibdico de cor azul, com transmissão máxima em espectrofotômetro em 720 nm ou 885 nm, em meio sulfúrico e com ácido ascórbico como redutor. O método original é da autoria de Murphy e Riley (1962), com adaptações para uso com extratos de resina em cloreto de sódio (RAIJ; QUAGGIO, 1983). Posteriormente o cloreto de sódio foi substituído por cloreto de amônio para favorecer a determinação do potássio por fotometria de chama (RAIJ et al., 1987).

Por causa da presença de quantidades elevadas de amônio, há necessidade da adição de gelatina aos reagentes para evitar a precipitação do fosfomolibdato (RAIJ et al., 1987). A otimização do procedimento foi estudada, posteriormente, por Facchini et al. (1994).

### 10.5.2 Reagente

- Solução-estoque de molibdato – Dissolver 20 g de molibdato de amônio,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , em 200 mL de água a 60 °C–70 °C e resfriar a solução. Em seguida, dissolver 2,73 g de tartarato de antimônio e potássio na solução de molibdato. Adicionar, lentamente, 230 mL de ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) p.a., resfriando-o em água corrente. Completar o volume até 1 L.

**Nota:** essa solução pode apresentar-se azulada, mas fica incolor ao ser diluída.

- Solução diluída de molibdato – Transferir 50 mL da solução-estoque de molibdato para balão volumétrico de 1 L e adicionar cerca de 500 mL de água. Dissolver, à parte, em béquer com cerca de 100 mL de água quente (a 60 °C–70 °C), 0,6 g de gelatina p.a., transferindo essa solução para o balão volumétrico. Homogeneizar. Acrescentar 5 g de ácido ascórbico previamente dissolvido em água. Completar o volume e homogeneizar.

**Nota:** essa solução deve ser preparada no dia de uso.

### 10.5.3 Equipamento

- Fotocolorímetro e espectrofotômetro.

- Diluidor para diluição na proporção de 4 mL de extrato para 16 mL de diluente.
- Bandeja com conjuntos de 10 frascos de vidro, com volume de 25 mL.

### 10.5.4 Procedimento para fósforo

- Diluir 4 mL dos extratos de solos (resina com  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,8 mol  $\text{L}^{-1}$  e 0,2 mol de  $\text{HCl/L}$ ), com 16 mL da solução diluída de molibdato, com auxílio do diluidor.
- Proceder da mesma maneira com as soluções padrão diluídas que contêm resina.
- Após 15 minutos, proceder às leituras, em comprimento de onda de 720 nm ou 885 nm.

**Nota:** a cor permanece estável por várias horas.

## 10.6 Cálculo

As relações entre concentrações e leituras, dos quatro elementos, devem ser lineares, permitindo o cálculo dos resultados por meio de fatores. As correspondências dos padrões, em resultados finais em solos, são apresentadas na Tabela 6.

**Tabela 6.** Correspondência de soluções padrão de calibração em solos.

Solução padrão	Ca	Mg	K	P
	(Mmol $\text{dm}^{-3}$ )			(mg $\text{dm}^{-3}$ )
A	0	0	0	0
B	20	4	1,2	16
C	40	8	2,4	32
D	60	12	3,6	48
E	80	16	4,8	64
F	100	20	6,0	80

## 11. Análise de cobre, ferro, manganês e zinco por extração com DTPA

### 11.1 Princípio

Complexação dos metais com o ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA): o DTPA está entre os melhores agentes quelantes para complexar

simultaneamente o Cu, o Fe, o Mn e o Zn. Em soluções compostas por reagentes complexantes, como o DTPA, ocorre uma quelação de íons livres de Cu, Fe, Mn e Zn em solução, formando complexos solúveis e, em consequência, há redução de sua disponibilidade para as plantas. Em resposta, íons de Cu, Fe, Mn e Zn desorvem da superfície do solo ou dissolvem da fase sólida para reabastecer. A quantidade de cobre, ferro, manganês e zinco quelatados que acumula na solução durante a extração é uma função da atividade desses íons livres na solução do solo (fator intensidade), da habilidade do solo em reabastecer a solução (fator capacidade), da estabilidade do quelato e da capacidade do quelante em competir com a matéria orgânica pelo íon. (RAIJ; BATAGLIA, 1989, 1991; ABREU et al., 1997).

### 11.1.1 Método de espectrofotometria de absorção atômica

#### 11.1.1.1 Extração

##### Reagente

- Solução de DTPA 0,005 mol L<sup>-1</sup> + trietanolamina (TEA) 0,1 mol L<sup>-1</sup> + cloreto de cálcio 0,01 mol L<sup>-1</sup>, a pH 7,30 – Dissolver 1,96 g de DTPA  $\{[(\text{HOCOCH}_2)_2\text{NCH}_2]_2\text{NCH}_2\text{COOH}\}$  num béquer com aproximadamente 200 mL de água deionizada (dissolução parcial). Adicionar 14,9 mL de trietanolamina e, em seguida, 1,47 g de CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Transferir para balão volumétrico de 1 L, completar o volume com água deionizada. Corrigir o pH para 7,30 com ácido clorídrico 4 mol L<sup>-1</sup>.
- Solução de ácido clorídrico 4 mol L<sup>-1</sup> – Adicionar vagarosa e cuidadosamente 331 mL de HCl concentrado (d = 1,19) em aproximadamente 500 mL de água deionizada. Completar o volume até 1 L.

##### Equipamento

- Cachimbos de PVC com 10 cm<sup>3</sup> de capacidade.
- Conjunto de frascos cônicos de polietileno com capacidade para

115 mL (altura de 8 cm e diâmetro de 4,5 cm), com tampa de plástico, colocados em bandeja de isopor postas em suporte de alumínio.

- Dispensador tipo garrafa com capacidade para 10 mL ou 20 mL.
- Agitador circular-horizontal regulado para 220 rpm.
- Papel de filtro, faixa azul, com 11 cm de diâmetro.
- Béquer de vidro de 500 mL.
- Balão volumétrico de 1 L.
- Medidor de pH.

### Preparo das amostras

- Transferir 20 cm<sup>3</sup> de solo para frascos cônicos de polietileno.
- Adicionar 40 mL da solução extratora (DTPA + TEA + CaCl<sub>2</sub>).
- Tampar os frascos e agitar por 2 horas a 220 rpm.
- Filtrar a suspensão por, no máximo, 1 hora.

#### 11.1.1.2 Determinação

### Reagente

- Soluções padrão de 1.000 mg L<sup>-1</sup> – A partir das bisnagas de padrão Titrisol-Merck, dissolver o conteúdo de cada uma das bisnagas de Cu, Fe, Mn e Zn em balões volumétricos de 1 L com água deionizada.

**Nota:** as concentrações dos padrões sugeridas a seguir devem ser ajustadas, em cada elemento, de acordo com o manual de instruções do equipamento utilizado.

- Soluções de trabalho I – Transferir 2 mL da solução padrão de Cu (1.000 mg L<sup>-1</sup>), 5 mL da solução padrão de Fe (1.000 mg L<sup>-1</sup>), 2 mL da solução padrão de Mn (1.000 mg L<sup>-1</sup>) e 1 mL da solução padrão de Zn (1.000 mg L<sup>-1</sup>) para um balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com a solução extratora de DTPA. Essa solução conterá 20 mg de Cu/L, 50 mg de Fe/L, 20 mg de Mn/L e 10 mg de Zn/L.
- Soluções de trabalho II – Transferir os volumes (Tabela 7) da solução de trabalho I para balões volumétricos de 100 mL e completar o volume com a solução extratora de DTPA.

**Tabela 7.** Soluções de trabalho I e II e concentração no extrato.

Solução de trabalho II	Solução de trabalho I (mL)	Concentração no extrato (mg L <sup>-1</sup> )			
		Cu	Fe	Mn	Zn
1	0	0	0	0	0
2	5	1,0	2,5	1,0	0,5
3	10	2,0	5,0	2,0	1,0
4	20	4,0	10,0	4,0	2,0
5	25	5,0	12,5	5,0	2,5

### Equipamento

- Balões volumétricos de 100 mL e 1.000 mL.
- Pipetas volumétricas de 1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL, 20 mL e 25 mL.
- Lâmpadas de cátodo oco para Cu, Fe, Mn e Zn.
- Espectrofotômetro de absorção atômica.

### Procedimento final

- Fazer a calibração do espectrofotômetro de absorção atômica utilizando as soluções de trabalho II.
- Ler diretamente no filtrado a concentração de cobre, ferro, manganês e zinco, por, no máximo, 24 horas, após a filtragem.

### Cálculo

**Concentração de cobre, ferro, manganês e zinco (mg dm<sup>-3</sup> de solo) = suas concentrações (mg L<sup>-1</sup>) x 2**

## 11.1.2 Método de espectrometria de emissão atômica por plasma (ICP-AES)

### 11.1.2.1 Extração

#### Reagente

- Solução de DTPA, pH 7,3, conforme Lindsay e Norvell (1978), ou seja, 10 cm<sup>3</sup> de TFSA + 20 mL de solução DTPA (0,005 mol L<sup>-1</sup> + TEA 0,1 mol L<sup>-1</sup> + CaCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,3), agitação por duas horas.
- Solução de ácido clorídrico 4 mol L<sup>-1</sup>.

## Equipamento

- Cachimbo de PVC com 10 dm<sup>3</sup> de capacidade.
- Conjunto de frascos cônicos de polietileno com capacidade para 115 mL (altura de 8 cm e diâmetro de 4,5 cm), com tampa de plástico, colocados em bandejas de isopor postas em suporte de alumínio.
- Dispensador tipo garrafa com capacidade para 10 mL ou 20 mL.
- Agitador circular-horizontal regulado para 220 rpm.
- Papel de filtro, faixa azul, com 1 cm de diâmetro.
- Béquer de vidro de 500 mL.
- Balão volumétrico 1 L.
- Medidor de pH.

## Preparo das amostras

- Transferir 10 cm<sup>3</sup> de solo para frascos cônicos de polietileno.
- Adicionar 20 mL da solução extratora (DTPA + TEA + CaCl<sub>2</sub>).
- Tampar os frascos e agitar por 2 horas a 220 rpm.
- Filtrar a suspensão por, no máximo, 1 hora.

### 11.1.2.2 Determinação

## Reagente

- Soluções padrão de 1.000 mg L<sup>-1</sup> – A partir das bisnagas de padrão Tritiplex – Merck, dissolver o conteúdo de cada uma das bisnagas de Cu, Fe, Mn e Zn, em balões volumétricos de 1 L com água deionizada.
- Solução de trabalho I – Transferir 4 mL da solução padrão de Cu (1.000 mg L<sup>-1</sup>), 40 mL da solução padrão de Fe (1.000 mg L<sup>-1</sup>), 20 mL da solução padrão de Mn (1.000 mg L<sup>-1</sup>) e 4 mL da solução padrão de Zn (1.000 mg L<sup>-1</sup>) para um balão volumétrico de 200 mL e completar o volume com a solução extratora de DTPA. Essa solução conterá 20 mg de Cu/L, 200 mg de Fe/L, 100 mg de Mn/L e 20 mg de Zn/L.
- Soluções de trabalho II – Transferir os volumes (Tabela 8) da solução de trabalho I para balões volumétricos de 100 mL e completar o volume com a solução extratora de DTPA.



**Tabela 8.** Soluções de trabalho I e II e concentração no extrato.

Solução de trabalho II	Solução de trabalho I (mL)	Concentração no extrato (mg L <sup>-1</sup> )			
		Cu	Fe	Mn	Zn
1	0	0	0	0	0
2	5	1,0	1,0	5,0	10,0
3	10	2,0	2,0	10,0	20,0
4	20	4,0	4,0	20,0	40,0
5	25	5,0	5,0	25,0	50,0

### Equipamento

- Balões volumétricos de 100 mL, 200 mL e 1.000 mL.
- Pipetas volumétricas de 4 mL, 5 mL, 10 mL, 20 mL, 25 mL e 40 mL.
- Espectrômetro de emissão atômica por plasma.

### Procedimento final

- Ajustar o espectrômetro para a linha espectral em Cu , Fe , Mn e Zn.
- Fazer a calibração utilizando as soluções padrão de trabalho II e as concentrações equivalentes no solo.
- Ler diretamente no filtrado a concentração de cobre, ferro, manganês e zinco, no período de 24 horas, no máximo.

### Cálculo

**Concentração de cobre, ferro, manganês e zinco (mg dm<sup>-3</sup> de solo)= suas concentrações (mg L<sup>-1</sup>) x 2**

#### 11.1.2.3 Cuidados gerais

Recomenda-se que qualquer modificação introduzida no método seja previamente comparada com os resultados obtidos usando o método aqui descrito.

#### a) Quanto à lavagem do material

A vidraria, depois de ser lavada da forma convencional, deve ser lavada com uma solução diluída de HCl ou ser deixada em solução de HNO<sub>3</sub> ou HCl 10 % de um dia para outro.

### **b) Quanto à extração**

Mudanças nos tipos de frasco e de agitador deverão ser testadas previamente.

O pH da solução extratora deve ser ajustado para  $7,30 \pm 0,05$ .

Se houver necessidade de guardar o filtrado, armazená-lo em frascos tampados, em geladeira.

### **c) Quanto à determinação**

- Soluções padrão – A utilização de metais puros para o preparo de soluções padrão é geralmente recomendada pela literatura; entretanto, existem no mercado alguns kits de elementos químicos puros dissolvidos em ácido que, se estiverem de acordo com as especificações e forem de boa qualidade, facilitam bastante o trabalho de preparação. Um bom exemplo são os padrões Titrisol, marca Merck. Outra possibilidade é a aquisição de soluções padrão de  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$ , com certificado de garantia fornecido pelo fabricante, prontas para o uso. Apesar de garantir a qualidade analítica, seu custo é bastante alto.
- As soluções padrão de trabalho II devem ser preparadas todos os dias.

## **12. Análise de boro por meio da solução de cloreto de bário**

### **12.1 Princípio**

Solubilização de boro pelo cloreto de bário a quente (ABREU et al., 1994).

### **12.2 Extração**

#### **Reagente**

- Tolueno.
- Carvão ativo.
- Solução extratora de cloreto de bário  $1,25 \text{ g L}^{-1}$  – Dissolver  $1,25 \text{ g}$  de cloreto de bário ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) em  $1 \text{ L}$  de água deionizada. Para armazenar essa solução durante alguns meses, adicionar  $5$  gotas de tolueno.

### **Equipamento**

- Cachimbo de PVC de 10 cm<sup>3</sup> de capacidade.
- Saquinhos de polipropileno (15,5 cm x 25 cm).
- Clipes de plástico.
- Balões volumétricos de polipropileno com capacidade para 1 L.
- Dispensador tipo garrafa, para 10 mL ou 20 mL.
- Seladora.
- Forno microondas do tipo caseiro, com prato giratório e potência mínima de 700 W.
- Prateleira própria para microondas.
- Tubos de ensaio.

### **Procedimento**

- Transferir 10 cm<sup>3</sup> de solo para saquinhos de polipropileno.
- Adicionar 20 mL da solução extratora de cloreto de bário.
- Adicionar 0,5 cm<sup>3</sup> de carvão ativo, somente se a determinação for por espectrofotometria.
- Selar os saquinhos.
- Fazer, com um clipe, um pequeno furo no canto do saquinho.
- Pendurar, com clipes, os saquinhos na prateleira. Distribuí-los de forma uniforme e em círculo, no sentido do raio.
- Colocar a prateleira, contendo sempre 14 saquinhos, no microondas.
- Aquecer no microondas por 4 minutos na potência máxima (700 W) e por 5 minutos na potência média máxima (490 W).
- Esfriar a suspensão por 30 minutos e filtrar, imediatamente, com papel de filtro.

## **12.3 Determinação por espectrofotometria**

### **a) Reagente**

- Solução tampão – Dissolver 250 g de acetato de amônio p.a. e 15 g de EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético) em 400 mL de

água deionizada. Adicionar vagarosamente 125 mL de ácido acético glacial.

- Solução de azometina-H a 0,9 % em ácido ascórbico-L – Dissolver 0,9 g de azometina-H em 100 mL de solução de ácido ascórbico-L a 20 g L<sup>-1</sup>. Esse reagente pode ser preparado semanalmente e guardado em refrigerador.
- Solução padrão de 1.000 mg de B/L – Dissolver 5,7178 g de ácido bórico p.a.(reagente de grau analítico) em água deionizada e completar o volume para 1 L.
- Solução padrão intermediária I (40 mg de B/L) – Transferir uma alíquota de 4 mL da solução padrão de B (1.000 mg L<sup>-1</sup>) e diluir a 100 mL com a solução extratora de cloreto de bário 1,25 g L<sup>-1</sup>. Essa solução deve ser estocada por, no máximo, uma semana.
- Solução padrão intermediária II (4 mg de B/L) – Transferir uma alíquota de 10 mL da solução padrão intermediária I e diluir a 100 mL com solução extratora de cloreto de bário 1,25 g L<sup>-1</sup>. Preparada diariamente.
- Soluções padrão de trabalho – Transferir os volumes (Tabela 9) da solução padrão intermediária II para balões volumétricos de 100 mL e completar o volume com a solução extratora de cloreto de bário 1,25 g L<sup>-1</sup>.

## b) Equipamento

- Espectrofotômetro UV/VIS.
- Pipetas volumétricas de 2 mL, 4 mL, 5 mL, 10 mL, 15 mL, 20 mL e 25 mL.
- Balões volumétricos de 100 mL e 1.000 mL.

**Tabela 9.** Solução padrão de trabalho e concentração de boro.

Solução padrão de trabalho	Solução padrão intermediária II	Concentração de boro	
		No extrato (mg L <sup>-1</sup> )	No solo (mg dm <sup>-3</sup> )
1	2	0,08	0,16
2	5	0,20	0,40
3	10	0,40	0,80
4	15	0,60	1,20
5	20	0,80	1,60
6	25	1,00	2,00

### c) Procedimento

- Transferir uma alíquota de 4 mL do extrato ou de solução padrão para tubos de ensaio.
- Adicionar 1 mL da solução tampão e homogeneizar.
- Juntar 1 mL da solução de azometina-H e agitar manualmente.
- Deixar em repouso, no escuro, por 30 minutos.
- Proceder às leituras em um espectrofotômetro a 420 nm.

### d) Cálculo

**Concentração de B ( $\text{mg dm}^{-3}$  de solo) = concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) x 2**

## 12.4 Determinação por espectrometria de emissão atômica por plasma (ICP-AES)

### a) Reagente

- Solução padrão de 1.000 mg de B/L – ver item 10.1.2.
- Solução padrão intermediária I (40 mg de B/L) – ver item 10.1.2.
- Solução padrão intermediária II (4 mg de B/L) – ver item 10.1.2.
- Soluções padrão de trabalho – ver item 10.1.2.

### b) Equipamento

- Pipetas volumétricas de 2 mL, 4 mL, 5 mL, 10 mL, 15 mL, 20 mL e 25 mL.
- Balões volumétricos de 100 mL e 1.000 mL.
- Espectrofotômetro de emissão atômica por plasma.

### c) Procedimento

- Ajustar o espectrômetro para a linha espectral do boro em 208,959 nm.
- Usar corretor de fundo.
- Fazer a calibração utilizando as soluções padrão de trabalho e as concentrações equivalentes no solo.
- Determinar a concentração de boro diretamente no filtrado.

## 12.5 Cuidados

Recomenda-se testar previamente qualquer modificação introduzida no método, comparando os resultados com o método acima descrito.

### a) Quanto ao material

- Evitar o uso de vidrarias e dar preferência para material de polipropileno. Caso necessite usar vidrarias para preparo das soluções, procure transferi-las rapidamente para outros frascos plásticos.

### b) Quanto à extração

- Fazer a calibração do forno microondas a cada 6 meses.
- Usar sempre o mesmo número de saquinhos de plástico (14) por extração. Se existir menos de 14 amostras, os demais saquinhos devem ser completados com 20 mL de água.
- Usar a mesma posição para dispor os saquinhos na prateleira.
- Se o forno microondas tiver potência maior que 700 W, deve-se avaliar a potência e o tempo necessários para a suspensão (solo/ solução) iniciar a fervura e então deixar ferver por 5 minutos em uma potência média, que deve estar em torno de 490 W.

### c) Quanto à determinação

- A parte ótica do espectrofotômetro de emissão atômica por plasma deve ser evacuada ou estar sob purga de gás inerte.
- Dar preferência para nebulizadores que suportem alto teor salino, para evitar problemas de entupimento.
- As demais condições de operação devem ser otimizadas em função do tipo e da marca do equipamento.

## 12.6 Calibração do forno microondas

- Colocar 1.000 g de água deionizada em um copo de Teflon.
- Medir a temperatura da água, com precisão mínima de 0,1 °C. A temperatura da água deve estar entre 19 °C e 25 °C.

- Colocar o copo no centro do aparelho de microondas.
- Ligar o microondas por exatamente 2 minutos em potência máxima (100 %).

Certificar-se de que o copo permanece girando no interior do forno durante o aquecimento.

- Remover o copo e agitar vigorosamente a água.
- Medir novamente a temperatura.

## 12.7 Cálculo da potência

$$P = (K C_p m DT)/t$$

em que:

P = potência aparente absorvida pela amostra, em watts (W).

K = fator de conversão de caloria termoquímica por segundo (4,184 W).

C<sub>p</sub> = capacidade térmica ou calor específico da água (1,0 cal g<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>).

m = massa da amostra, em gramas (g).

DT = temperatura final menos a temperatura inicial, em graus Celsius (°C).

t = tempo, em segundos (s).

Exemplo:

Usando t = 2 min e 1.000 g de água deionizada, a equação pode ser simplificada para

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

Se as calibrações forem feitas com potência diferente de 100 %, deve-se fazer a correção

$$P = 100 \times 34,87 / \text{porcentagem da potência usada.}$$

## 13. Acidez potencial (hidrogênio + alumínio)

### 13.1 Princípio

Extração da acidez potencial de solos com solução de acetato de cálcio e titulação alcalimétrica do extrato. A extração do H<sup>+</sup> + Al<sup>3+</sup> pelo acetato de cálcio é baseada na propriedade tampão do sal, decorrente

da presença de ânions acetatos. Com o pH ajustado em 7,0, ele extrai grande parte da acidez potencial do solo até esse valor de pH.

### 13.2 Extração

- Colocar 5 cm<sup>3</sup> de TFSA em erlenmeyer de 125 mL.
- Adicionar 75 mL de solução de acetato de cálcio 0,5 mol L<sup>-1</sup> pH 7,1–7,2.
- Arrolhar imediatamente. Agitar algumas vezes durante o dia.
- Deixar decantar durante uma noite, após desfazer os montículos que se formam no fundo dos erlenmeyers.

### 13.3 Determinação

- Pipetar 25 mL do extrato. Passar para béquero de 100 mL.
- Titular com solução de NaOH 0,025 mol L<sup>-1</sup>, usando 3 gotas de fenolftaleína a 10 g L<sup>-1</sup> como indicador. A titulação se completará quando o líquido, antes incolor, apresentar uma cor rósea persistente.
- Efetuar prova em branco, estabelecendo o ponto de viragem de cada amostra em comparação com a tonalidade do róseo obtida nessa prova.
- Anotar o número de mililitros gastos na titulação da amostra e da prova em branco.

**Nota:** a prova em branco deve ser feita seguindo o mesmo procedimento das amostras, inclusive quanto ao tempo de contato (uma noite) entre solução extratora e amostra (5 mL de água destilada ou deionizada).

### 13.4 Reagentes

- Solução extratora de acetato de cálcio 0,5 mol/L pH 7,1–7,2 – Pesar 88,10 g de acetato de cálcio [(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Ca.H<sub>2</sub>O] p.a. Colocar em balão aferido de 1 L. Dissolver e completar o volume com água destilada ou deionizada. Corrigir o pH para 7,1–7,2 com ácido acético glacial, pingando gota a gota e agitando com bastão de vidro.
- Solução de NaOH 0,025 mol L<sup>-1</sup> – O procedimento é o mesmo descrito para a determinação do alumínio trocável (item 6.6.3).



- Fenolftaleína a  $10 \text{ g L}^{-1}$  – Pesar  $1,00 \text{ g}$  de fenolftaleína. Colocar em balão aferido de  $100 \text{ mL}$ . Dissolver e completar o volume com álcool absoluto.

**Nota:** como os álcoois, em sua maioria, são acidificados, deve-se colocar, na solução preparada, algumas gotas de  $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Se passar do ponto, isto é, se aparecer a cor rósea, deve-se adicionar gotas de  $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  até a solução ficar novamente incolor.

- Solução de  $\text{NaOH } 0,1 \text{ M}$  – O procedimento é o mesmo descrito para a determinação do alumínio trocável (item 6.6.3).
- Solução de  $\text{HCl } 0,1 \text{ M}$  – Tomar  $8,3 \text{ mL}$  de  $\text{HCl}$  concentrado, p.a.,  $d = 1,19$  e  $37 \%$ . Passar para balão de aferido de  $1 \text{ L}$ . Completar o volume com água destilada ou deionizada.

### 13.5 Cálculo

O teor de  $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$  existente na amostra é dado pela igualdade

$$\text{cmol}_c \text{ de } \text{H}^+ + \text{Al}^{3+} / \text{dm}^3 \text{ de TFSA} = (\text{L} - \text{Lb}) \times 1,65$$

em que:

$\text{L}$  = número de mililitros gastos na titulação da amostra.

$\text{Lb}$  = número de mililitros gastos na titulação da prova em branco.

$1,65$  = fator de correção (constante), decorrente das alíquotas tomadas e do fato de o método extrair apenas  $90 \%$  da acidez.

### 13.6 Equipamento

- Balança analítica.
- Bureta.

### 13.7 Vantagens e desvantagens

No Brasil, esse método tem sido largamente empregado para a determinação da acidez potencial do solo. Entretanto, a solução de acetato de cálcio é muito suscetível a fungos. Desse modo, é conveniente prepará-la periodicamente, o que contribui também para o melhor rendimento analítico no laboratório.

Se o ponto de viragem for de difícil observação, pode ser feita a titulação potenciométrica, ou seja, acompanhar a variação do pH à medida que se acrescenta o  $\text{NaOH}$ . O ponto final ocorrerá quando a solução atingir pH  $7,0$ .

## 14. Valor S, valor T, valor V e valor m

### 14.1 Cálculo do valor S

O valor S, que é a soma de bases trocáveis, é calculado em  $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  de TFSA de acordo com a expressão

$$S = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+$$

### 14.2 Cálculo do valor T ou CTC (pH 7,0)

O valor T, ou capacidade de troca de cátions (CTC), que corresponde à soma das bases trocáveis mais a acidez potencial, é calculado em  $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  de TFSA de acordo com a expressão

$$T = S + \text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$$

### 14.3 Cálculo do valor V

O valor V, ou índice de saturação por base, é calculado em percentagem de acordo com a expressão

$$V = \frac{100 \times S}{T}$$

### 14.4 Cálculo do valor m

O valor m, ou índice de saturação por alumínio trocável ou % de  $\text{Al}^{3+}$ , é calculado em percentagem de acordo com a expressão

$$m = \frac{100 \times \text{Al}^{3+}}{S + \text{Al}^{3+}}$$

**Nota:** os resultados numéricos do valor S e do valor T são expressos com uma casa decimal. Os resultados do valor V e do valor m são expressos em números inteiros.

## 15. Matéria orgânica

### 15.1 Princípio

A determinação da quantidade de matéria orgânica em solos baseia-se na sua oxidação a  $\text{CO}_2$  por íons dicromato, em meio fortemente ácido.

Em amostras que exigem maior precisão, a determinação da quantidade de íons Cr(III) reduzidos é feita indiretamente, por titulação dos íons dicromato em excesso, com íons  $\text{Fe}^{2+}$ . Alternativamente, pode-se determinar diretamente a quantidade de íons Cr(III) por colorimetria, medindo a intensidade da cor esverdeada produzida por esses íons em solução.

A determinação por colorimetria, normalmente usada em rotina, requer a montagem de uma curva padrão de calibração. Essa curva é feita com uma série de amostras de solo, nas quais o teor de matéria orgânica é determinado por titulação, que apresenta maior precisão. Nos dois casos, a oxidação da matéria orgânica dá-se pela reação de oxidação do carbono orgânico.

## 15.2 Volumétrico

### 15.2.1 Princípio

Método volumétrico pelo bicromato de potássio. O carbono da matéria orgânica da amostra é oxidado a  $\text{CO}_2$ , e o cromo (Cr) da solução é reduzido da valência +6 ( $\text{Cr}^{6+}$ ) à valência +3 ( $\text{Cr}^{3+}$ ). Na seqüência, faz-se a titulação do excesso de bicromato de potássio pelo sulfato ferroso amoniacal. Tendo a reação como base, considera-se o dicromato reduzido equivalente ao carbono orgânico existente na amostra de solo, e o excesso de dicromato é titulado com íons  $\text{Fe}^{2+}$  obtidos a partir de uma solução padronizada de sulfato ferroso amoniacal.

Na determinação por titulação, a quantidade de carbono orgânico é obtida pela diferença entre a quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$  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. Convém frisar que esse método admite que todo o carbono da matéria orgânica está no estado de oxidação zero (NELSON; SOMMERS, 1996). Basicamente, trata-se de uma modificação do método conhecido por Walkley-Black, proposto para medir a matéria orgânica facilmente oxidável ou decomponível do solo, que inclui húmus e resíduos, mas exclui carvão e carbonatos (WALKLEY; BLACK, 1934; WALKLEY, 1947). A oxidação pela técnica usada é apenas parcial. A reação, no método Walkley-Black, ocorre sem aquecimento externo, contando somente com o calor despreendido pela diluição do  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Desse modo, a oxidação do carbono da matéria orgânica não é completa; para compensar a oxidação parcial, aplica-se um fator de

correção (1,33). Como o método determina o teor de carbono orgânico, a conversão para matéria orgânica é feita pelo fator de van Bemmelen (1,724), com base no pressuposto de que a matéria orgânica do solo contém 58 % de C orgânico.

### 15.2.2 Extração

- Tomar aproximadamente 20 g de TFSA. Triturar em gral. Passar em peneira de 80 mesh.
- Pesas 0,5 g da TFSA triturada. Colocar em erlenmeyer de 250 mL.
- Pipetar 10 mL da solução de bicromato de potássio 0,2 mol L<sup>-1</sup>. Adicionar à amostra de solo.
- Colocar um tubo de ensaio de 25 mm de diâmetro e 250 mm de altura, cheio de água e protegido com papel aluminizado, na boca do erlenmeyer, onde funcionará como condensador (dedo fino), ou usar placa de vidro.
- Aquecer, em placa elétrica, até a fervura branda, durante 5 minutos.

### 15.2.3 Determinação

- Deixar esfriar. Juntar 80 mL de água destilada ou deionizada (medida em proveta), 1 mL de ácido ortofosfórico e 3 gotas do indicador difenilamina a 10 g L<sup>-1</sup>.
- Titular com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,05 mol L<sup>-1</sup>. A viragem ocorre quando a cor azul desaparece, dando lugar à verde.
- Anotar o número de mililitros gastos.
- Efetuar uma prova em branco com 10 mL da solução de bicromato de potássio. Anotar o volume de sulfato ferroso amoniacal gasto.

### 15.2.4 Reagente

- Solução de bicromato de potássio 0,2 mol L<sup>-1</sup> – Pesas 39,22 g de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, p.a., previamente seco em estufa a 130 °C, durante uma hora. Colocar em balão aferido de 2 L. Adicionar 500 mL

de água destilada ou deionizada para dissolver o sal. Juntar uma mistura, já fria, de 100 mL de ácido sulfúrico concentrado e 500 mL de água destilada ou deionizada. Agitar bem para dissolver todo o sal. Deixar esfriar. Completar o volume do balão com água destilada ou deionizada.

- Solução de sulfato ferroso amoniacal  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  – Pesar 40 g de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  cristalizado (sal de Mohr). Colocar em balão aferido de 1 L. Juntar aproximadamente 500 mL de água destilada ou deionizada contendo 10 mL de ácido sulfúrico concentrado para dissolução do sal. Agitar bem. Completar o volume do balão com água destilada ou deionizada.
- Indicador difenilamina a  $10 \text{ g L}^{-1}$  – Pesar 1 g de difenilamina. Dissolver em 100 mL de ácido sulfúrico concentrado.
- Sulfato de prata – Utilizar o sal puro ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) como controlador de interferência de  $\text{Cl}^-$  em solos salinos.
- Ácido ortofosfórico – Utilizar o produto ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) concentrado (85 %), p.a.

### 15.2.5 Cálculo

A percentagem de carbono orgânico existente na amostra é dada pela expressão

$$\text{g de carbono/kg de TFSE} = 0,06 \times V(40 - V_a \times f) \times "f"$$

em que:

TFSE = terra fina seca em estufa.

V = volume de bicromato de potássio empregado.

$V_a$  = volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra.

f =  $40/\text{volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da prova em branco}$ .

0,06 = fator de correção, decorrente das alíquotas tomadas.

"f" = fator de correção para TFSE.

A quantidade de matéria orgânica existente na amostra é calculada pela expressão:

$$\text{g de matéria orgânica/kg} = \text{g de carbono/kg} \times 1,724$$

**Nota:** o fator 1,724 é utilizado em razão de se admitir que, na composição média da matéria orgânica do solo, o carbono participa com 58 %.

## 15.2.6 Equipamento

- Balança analítica.
- Bureta.
- Peneira.
- Placa elétrica.

## 15.2.7 Vantagens e desvantagens

Trata-se de um método preciso e usado rotineiramente. Entretanto, o título da solução do sulfato ferroso amoniacal (sal de Mohr) deve ser aferido ao se processar cada bateria de amostras. Além disso, em laboratórios que manuseiam grande número de amostras, seu uso torna-se mais restrito por causa do tempo gasto nas titulações.

Observações:

- A técnica descrita é aplicada para solos com teores de carbono inferiores a  $20 \text{ g kg}^{-1}$ .
- No caso de amostras com teores superiores a  $20 \text{ g kg}^{-1}$ , pipetar quantidades crescentes de bicromato de potássio, 20 mL, 30 mL, 40 mL ou 50 mL, até que a coloração da solução permaneça amarela, sem traços de verde. Proceder à fervura. Esfriar. Efetuar diluição de 1:5, obtendo então volumes finais de 100 mL, 150 mL, 200 mL ou 250 mL, respectivamente. Pipetar 50 mL. Diluir com água destilada ou deionizada e titular com sulfato ferroso amoniacal. Aplicar a mesma expressão indicada para o cálculo do carbono.
- No caso de amostras em que os 50 mL de bicromato de potássio são insuficientes para oxidar toda a matéria orgânica, o procedimento deve ser seguido do uso de 0,25 g de TFSA. Nesse caso, o resultado obtido com a expressão indicada no item 8.5 deve ser multiplicado por 2.
- Em caso de solos salinos, adicionar uma medida calibrada ( $\pm 20 \text{ mg}$ ) de sulfato de prata após a adição de bicromato de potássio. (INTERNATIONAL SOIL TESTING, 1966; FRATTINI; KALCKMANN, 1967).

## 15.3 Método colorimétrico

### 15.3.1 Princípio

O método colorimétrico baseia-se na leitura colorimétrica da cor verde do íon Cr(III) reduzido pelo carbono orgânico (QUAGGIO; RAIJ, 1979). Esse método utiliza o dicromato de sódio no lugar do de potássio, por causa da maior solubilidade do primeiro. Além disso, a oxidação da matéria orgânica é feita a frio, apenas agitando-se o solo em uma solução contendo dicromato de sódio e ácido sulfúrico.

### 15.3.2 Aparelhos e material

- Cachimbo para medidas de 1 cm<sup>3</sup> de terra.
- Dispensador para 10 mL de solução.
- Mesa agitadora, com movimento circular-horizontal.
- Bandejas de alumínio, para 3 bandejas de isopor com 10 frascos.
- Fotocolorímetro ou espectrofotômetro.

### 15.3.3 Soluções e amostras para a curva padrão

- Solução contendo 0,667 mol L<sup>-1</sup> de dicromato de sódio e 5 mol L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico – Dissolver 200 g de Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O comercial em cerca de 600 mL de água destilada. Adicionar, lentamente e com resfriamento, 280 mL de ácido sulfúrico comercial concentrado. Após resfriar, completar o volume a 1 L e homogeneizar.
- Amostras de solo para curva padrão – Escolher um conjunto de 12 a 15 amostras de solos que contenham teores de matéria orgânica com ampla variação de valores, bem distribuídos na faixa de teores de maior interesse prático, em geral entre zero e 200 g dm<sup>-3</sup>. Essas amostras são analisadas pelo método volumétrico, descrito anteriormente, e os valores obtidos de matéria orgânica, utilizados para a calibração do método colorimétrico.

### 15.3.4 Procedimento analítico

- Transferir 1 cm<sup>3</sup> de terra para frasco cilíndrico de 100 mL. Realizar uma prova em branco completa, sem terra.
- Adicionar, com dispensador, 10 mL da solução de Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> em ácido sulfúrico.
- Agitar durante 10 minutos, em agitador com movimento circular-horizantal, com velocidade mínima de 180 rpm.

Após um repouso de uma hora, adicionar 50 mL de água, usando dispensador, com um jato forte para promover a mistura das soluções. Deixar decantar durante a noite.

- No dia seguinte, transferir o líquido sobrenadante para a cela de medida do espectrofotômetro ou colorímetro, com filtro de transmissão máxima de 650 nm. Acertar o zero do aparelho com a prova em branco completa.
- Calcular os resultados a partir da curva padrão, preparada com solos analisados pelo método volumétrico.
- Calibrar o método colorimétrico em relação aos resultados do método volumétrico, descrito a seguir.

### 15.4 Calibração do método colorimétrico

- Analisar, pelo método colorimétrico, o conjunto de amostras selecionadas, com ampla variação no teor de matéria orgânica.
- Colocar em gráfico os valores de transmitância ou de absorbância contra os teores de matéria orgânica previamente determinados pelo método volumétrico. A curva padrão deve ser traçada por modelo matemático que melhor se ajuste aos resultados obtidos pelas leituras colorimétricas e aos teores do elemento C estabelecidos pelo método de referência laboratorial em amostras previamente conhecidas.
- A curva padrão não precisa ser refeita com muita frequência, como é possível notar na Fig. 1, desde que as condições do espectrofotômetro ou colorímetro não mudem, e os resultados sejam verificados diariamente com amostras-controle.



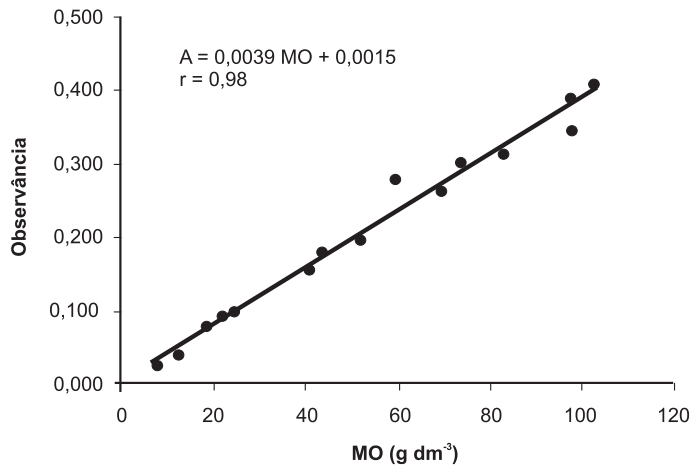


Fig. 1. Calibração do método colorimétrico com base em amostras de solo com teores de matéria orgânica determinados pelo método de titulação.

### 15.4.1 Determinação da matéria orgânica

No exemplo, a equação ajustada da Fig. 1 pode ser refeita para permitir o cálculo do teor de matéria orgânica a partir dos valores de absorvância:

$$A = 0,0039 MO + 0,0015$$

$$MO = 256,4 A - 0,385$$

Quando as leituras forem realizadas em (%T) – escala de leitura de 0 a 100, muito conveniente para colorímetros manuais –, o teor de matéria orgânica deve ser calculado considerando que:  $A = -\log (\%T/100)$ , assim:

$$MO = -256,4 \log \%T + 512,4$$

As equações matemáticas devem ser empregadas para construir tabelas de conversão de resultados de leitura dos aparelhos em teor de matéria orgânica quando não houver programa de computador para convertê-los automaticamente.

## 16. Sulfato

### 16.1 Princípio

O método baseia-se em marcha analítica proposta por Vitti (1989), ou seja, extração do sulfato por íons fosfato (500 mg de P/L) dissolvidos

em ácido acético  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  e posterior quantificação do S disponível pela medição, em colorímetro ou espectrofotômetro, da turbidez formada pela precipitação de sulfato pelo cloreto de bário.

## 16.2 Extração

- Em erlenmeyer de 125 mL, adicionar  $10 \text{ cm}^3$  de solo e 25 mL de solução extratora.
- Agitar por 30 minutos.
- Adicionar à mistura 0,25 g de carvão ativado.
- Agitar novamente por três minutos.
- Filtrar a mistura, adicionando novamente ao filtro 0,25 g de carvão ativado, visando a obter sobrenadante cristalino, isento de impurezas e de partículas em suspensão.

## 16.3 Determinação

- Em tubos de ensaio ou em copos de plástico de 100 mL, adicionar 10 mL de sobrenadante e 1 mL de solução de HCl  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$  contendo 20 mg de enxofre/L.
- Juntar a essa solução 500 mg de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Aguardar um minuto.
- Proceder à agitação dos tubos por 30 segundos, de modo a obter completa dissolução dos cristais de cloreto de bário.
- Medir a turbidez em colorímetro ou espectrofotômetro a 420 nm, num prazo máximo de 8 minutos após a adição dos cristais de cloreto de bário.

## 16.4 Reagente

- Solução extratora – Pesar 2,034 g de  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Transferir para balão volumétrico de 1 L. Completar o volume com solução de ácido acético  $2 \text{ mol L}^{-1}$ .
- Ácido acético  $2 \text{ mol L}^{-1}$  – Medir 120 mL de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  p.a. ( $d = 1,05$ ). Transferir para balão volumétrico de 1 L. Completar o volume com água destilada.
- Solução de ácido clorídrico  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$  com enxofre ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ) – Em balão volumétrico de 1.000 mL, adicionar 200 mL de água deionizada,

em seguida 500 mL de HCl p.a. ( $d = 1,19$ ) e 0,1087 g de  $K_2SO_4$  p.a. (seco em estufa). Completar o volume com água deionizada.

- Carvão ativado p.a.

**Nota:** no caso de não se utilizar carvão isento de enxofre, é aconselhável que se proceda à lavagem desse reagente, por três vezes, com solução extratora, com posterior secagem do carvão em estufa.

- Cloreto de bário ( $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ) p.a.

**Nota:** utilizar reagente de pureza elevada, sendo conveniente o uso de cristais retidos entre peneiras de 20 e 60 mesh.

- Solução-estoque de enxofre ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) – Pesar 0,5434 g de  $K_2SO_4$  p.a. (secado em estufa). Transferir para balão volumétrico de 1 L. Completar o volume com água deionizada.
- Soluções padrão de sulfato – Em balões volumétricos de 50 mL, acrescentar 0; 1,0 mL; 2,5 mL; 5,0 mL; 10,0 mL; 12,5 mL; 15,0 mL e 20,0 mL da solução-estoque ( $100 \text{ mg de enxofre/L}$ ). Completar o volume com água deionizada. Essas soluções apresentam, respectivamente, as seguintes concentrações: 0; 2  $\mu\text{g}$ ; 5  $\mu\text{g}$ ; 10  $\mu\text{g}$ ; 20  $\mu\text{g}$ ; 25  $\mu\text{g}$ ; 30  $\mu\text{g}$  e 40  $\mu\text{g}$  de  $S-SO_4^{2-}/\text{mL}$  de solução.

## 16.5 Cálculo

### Preparo da curva padrão

- Adicionar, em erlenmeyer de 125 mL, alíquotas de 25 mL das soluções padrão de sulfato. Adicionar, em cada erlenmeyer, 0,25 g de carvão ativado. Agitar por 3 minutos.
- Filtrar, adicionando 0,25 g de carvão ativado no filtro, de modo a obter extrato límpido.
- Transferir uma alíquota de 10 mL desse extrato para erlenmeyer de 125 mL ou tubo de ensaio.
- Adicionar 1,0 mL de HCl  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$  contendo 20 mg de enxofre/L e 500 mg de cristais de cloreto de bário. Aguardar 1 minuto.
- Agitar os tubos durante 30 segundos.
- Fazer a leitura, em colorímetro ou espectrofotômetro, a 420 nm, no máximo por 8 minutos após a adição dos cristais de cloreto de bário, zerando a absorvância com água deionizada.
- Relacionar as concentrações de  $S-SO_4^{2-}$  ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) com as absorvâncias obtidas, buscando a obtenção da curva padrão.

### Teor de sulfato no solo

O cálculo do teor de sulfato no solo é obtido pela seguinte expressão

$$\text{S-SO}_4^{2-} (\mu\text{g cm}^{-3} \text{ de solo}) = \text{A} \times \text{B}$$

em que:

A = concentração de S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (μg mL<sup>-1</sup>) no extrato, determinada pela curva padrão.

B = 2,5. Fator obtido pela diluição, durante a etapa de extração, de 10 cm<sup>3</sup> de solo em 25 mL de solução extratora.

## 16.6 Equipamento

- Agitador horizontal circular.
- Colorímetro ou espectrofotômetro.
- Estufa de secagem.

## 17. Nitrato e amônio

### 17.1 Princípio

O procedimento para determinação de amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) e nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) trocáveis envolve a destilação por arraste de vapores das soluções contendo essas formas de nitrogênio mineral, MgO e liga de Devarda. Em meio alcalino forte, criado pela adição de MgO, o NH<sub>4</sub><sup>+</sup> é convertido em amônia (NH<sub>3</sub>), que é arrastada por vapores, condensada e depositada em solução avermelhada de ácido bórico. O uso da Liga de Devarda tem por finalidade reduzir o nitrato a amônio, que é convertido em NH<sub>3</sub>, conforme descrito. A quantificação do N nas formas de amônio e nitrato se dá indiretamente por titulação (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 M), via restituição do ácido bórico utilizado na formação de borato de amônio, composto que confere a cor verde-azulada à solução condensada.

### 17.2 Extração

- Pesar 10 g de TFSA (peneira de 2 mm) em erlenmeyer de 125 mL.
- Adicionar 100 mL de solução de cloreto de potássio 1 mol L<sup>-1</sup>.
- Agitar por 1 hora.

- Deixar em repouso por 1 hora. Caso não seja possível a análise de amônio e nitrato num período de 24 horas subsequente à extração, é conveniente que se proceda à filtração da solução de solo e KCl em filtro Whatman nº 42, com posterior armazenamento do extrato em refrigerador a 4 °C, até que a destilação possa ser efetuada.

## 17.3 Determinação

### Determinação de amônio

- Pipetar 30 mL do sobrenadante límpido. Adicionar em tubos de digestão.
- Adicionar 0,2 g de óxido de magnésio p.a.
- Proceder à destilação da alíquota de 30 mL em destilador de arraste de vapores (Método de Kjeldahl).
- Coletar o condensado em erlenmeyer de 125 mL, contendo 5 mL de solução indicadora de ácido bórico a 2 %. O volume do condensado no erlenmeyer de ácido bórico deve atingir 50 mL (mais ou menos 3 minutos de destilação).

### Determinação de nitrato

- Nessa fase, utiliza-se a mesma alíquota de 30 mL destilada anteriormente. A essa quantidade de extrato adiciona-se 0,2 g de liga de Devarda.
- Proceder novamente à destilação dessa solução em destilador de arraste de vapores, em novo erlenmeyer com ácido bórico, até que o volume do condensado nesse recipiente atinja 50 mL.

## 17.4 Reagente

- Solução de cloreto de potássio 1 mol L<sup>-1</sup> – Dissolver 74,5 g de KCl, com baixíssimas concentrações de nitrogênio, em 1 L de água destilada.
- Solução de ácido bórico a 2 % – Pesar 40 g de ácido bórico p.a. em um béquer de 2 L, adicionar 1,6 L de água destilada, aquecer e agitar até a dissolução do ácido bórico. Adicionar 200 mL de solução indicadora, preparada pela dissolução de 0,132 g de

verde-de-bromocresol e 0,066 g de vermelho-de-metila em 1 L de etanol 95 %. Esfriar a solução e, em balão volumétrico, completar o volume, até 2 L, com etanol 95 %.

- Óxido de magnésio p.a. – Liga de Devarda p.a.
- Solução de ácido sulfúrico 0,005 N – Obtida pela dissolução, em água, de 10 vezes de solução de  $H_2SO_4$  0,05 N. Nessa etapa, faz-se necessária a determinação correta da concentração do  $H_2SO_4$ , com o uso de solução títrol de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>.
- Indicador verde-de-bromocresol p.a. – Indicador vermelho-de-metila p.a.

## 17.5 Cálculo

- Teor de nitrogênio no solo – O cálculo do teor de N no solo é obtido pela expressão

$$N-NH_4^+ \text{ ou } N-NO_3^- \text{ (mg kg}^{-1} \text{ solo)} = A \times B \times C \times D$$

em que:

A = 3,3333, obtido da divisão de 100 (quantidade em mL de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> usada na extração) por 30 (alíquota em mL usada na determinação de amônio e nitrato).

B = volume (mL) de  $H_2SO_4$  0,005 N gasto na titulação.

C = 0,070, decorrente do fato de que cada 1 mL de  $H_2SO_4$  0,005 N gasto na titulação equivale à presença de 0,070 mg de  $N-NH_4^+$  ou  $N-NO_3^-$ .

D = 100, pois é a relação entre os 1.000 g de solo usadas na unidade e os 10 g de solo usadas na extração.

## 17.6 Equipamento

- Destilador de arraste de vapores.
- Agitador de mesa horizontal com garras para erlenmeyer de 125 mL.
- Garras para tubos de destilação.
- Balança de precisão.
- Tubos de digestão.

## 17.7 Comentários

Durante a etapa de calibração do método, pode-se usar solução padrão de  $50 \mu\text{g mL}^{-1}$  de  $\text{N-NH}_4^+$  e  $50 \mu\text{g mL}^{-1}$  de  $\text{N-NO}_3^-$ , preparada pela adição de 0,236 g de sulfato de amônio e 0,361 g de nitrato de potássio por litro de solução. O método descrito mostra-se mais adequado na determinação de concentrações de  $\text{N-NH}_4^+$  e  $\text{N-NO}_3^-$  superiores a  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  solo. É conveniente que se proceda à determinação dos teores de  $\text{N-NH}_4^+$  e  $\text{N-NO}_3^-$  (branco) na solução extratora de KCL, principalmente naquelas preparadas com o uso de reagentes de baixa qualidade. Após a etapa de extração, as formas de amônio e nitrato presentes no extrato de KCl podem ser determinadas também pelo método colorimétrico e cromatográfico.

## 18. Informações adicionais

Esclarecimentos ou mais informações sobre novos métodos podem ser obtidos nas coordenações dos sistemas Embrapa e IAC (Estado de São Paulo) de análises de fertilidade do solo, nos endereços abaixo:

### **Programa de Análise de Qualidade dos Laboratórios de Fertilidade (PAQLF) – Método da Embrapa**

Coordenador: Dr. Daniel Vital Peres

Embrapa Solos

Rua Jardim Botânico, 1.024

CEP 22470-051 Rio de Janeiro, RJ

daniel@cnps.embrapa.br

### **Programa de Controle de Qualidade de Laboratórios com o Sistema IAC de Análise de Solo**

Coordenador: Dr. Heitor Cantarella

Instituto Agrônomo do Estado de São Paulo (IAC)

Caixa Postal 28

CEP 13001-970 Campinas, SP

cantarella@iac.sp.gov.br

## 19. Referências

- ABREU, C. A. de ; ABREU, M. F. de, HARADA, L.; ANDRADE, J. C. de. The effects of the DTPA extraction conditions on the determination of micronutrients in brazilian soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 28, n. 1/2, p. 1-11, 1997.
- ABREU, C. A. de; ABREU, M. F. de; 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**, New York, v. 25, n. 19/20, p. 3321-3333, 1994.
- ALVARES, V. V. H.; NOVAIS, R. F.; DIAS, L. E.; OLIVEIRA, J. A. Determinação e uso do fósforo remanescente. **Boletim Informativo – SBC**, Viçosa, MG, v. 25, n. 1, p. 27-32, 2000.
- ALVARES, V. V. H.; NOVAIS, R. F.; BARROS, N. F.; CANTARUTTI, R. B.; LOPES, A. S. Interpretação dos resultados das análises de solos. In: RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVARES, V. V. H. (Ed.). **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais**. 5. aproximação. Viçosa, MG: CFSEMG, 1999. p. 25-32.
- ANJOS, J. T.; UBERTI, A. A. A.; BEN, C. G.; MÜLLER NETO, J. M. **Recomendações de calcário para os solos do litoral e Vale do Itajaí, Santa Catarina**. Florianópolis: Empasc, [1987]. Dados não publicados.
- ASSUMPCÃO, J. C. de. **Comparação dos extratores EDTA, DTPA e acetato de amônio (NH<sub>4</sub>OAc) com o extrator de Mehlich, na determinação de micronutrientes em solos tropicais**. 1995. 118 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 1995.
- BARNARD, J. R.; BROAD, W. C.; FLASHKA, H. The EDTA titration: nature and methods of endpoint detection. **Chemist Analyst**, Phillipsburg, v. 45, n. 4, p. 86-93, 1956.
- BLACK, C. A. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: American Society of Agronomy, 1965. 2 v. (Agronomy, 9).
- BLOISE, R. M.; MOREIRA, G. N. C. **Métodos de análise de solos e calcário**. Rio de Janeiro: Embrapa-SNLCS, 1976. 36 p. (Embrapa-SNLCS. Boletim técnico,55).
- BLOISE, R. M.; MOREIRA, G. N. C.; DYNIA, J. F. **Métodos de análise de solos e calcários**. 2. ed. rev. Rio de Janeiro: Embrapa-SNLCS, 1979. 32 p. (Embrapa-SNLCS. Boletim técnico,55).
- BOXER, J. Evaluation of a micro method for serum Ca determination with calcon as indicator. **Clinica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 5, p. 82, 1960.



- BRAGA, J. M.; DEFELIPO, B. V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solos e plantas. **Revista Ceres**, Viçosa, MG, v. 21, n. 113, p. 73-85, 1974.
- BRASIL. Ministério da Agricultura. Centro Nacional de Ensino e Pesquisas Agronômicas. Instituto de Química Agrícola. **Método de análise de solos**. Rio de Janeiro, 1949. 66 p. (IQA. Boletim, 11).
- CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; MATTOS JÚNIOR, D. A análise de solo no Brasil: 1982-1989. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 19, n. 3, p. 96-112, 1994.
- CATE JÚNIOR, R. B.; NELSON, L. A. **A rapid method for correlation of soil test analyses with plant response data**. [S.l.: s.n.], 1965. 13 p. (International Soil Testing Series. Technical bulletin, 1). Texto em inglês, espanhol e português.
- CIPRANDI, M. A. O.; TEDESCO, M. J.; BISSANI, C. A.; SIQUEIRA, O. J. F. Alteração na recomendação de corretivo para solos dos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. In: REUNIÃO SULBRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO, 1994, Pelotas. **Anais...** Pelotas: SBCS, 1994. p. 40-41.
- COMISSÃO DE FERTILIDADE DE SOLOS DE GOIÁS (Goiânia, GO). **Recomendações de corretivos e fertilizantes para Goiás**. 5. aproximação. Goiânia: Emgopa: UFG, 1988. 101 p. (Convênio Emgopa/UFG. Informativo técnico, 1).
- COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO RIO GRANDE DO SUL E SANTA CATARINA (Passo Fundo, RS). **Recomendações de adubação e de calagem para os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina**. 3. ed. Passo Fundo: SBCS, 1995. 224 p.
- COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS (Lavras, MG). **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais**. 4. aproximação. Lavras: Magy, 1989. 176 p. Coordenação de A. S. Lopes e P. T. G. Guimarães.
- DAHNIKE, W. C.; JOHNSON, G. V. Testing soils for available nitrogen. In: KISSEL, D. E. (Ed.). **Soil testing and plant analysis**. Madison: SSSA, 1990. p. 127-139.
- DONAHUE, R. L. **Laboratory manual for introductory soils**. (S.l.): Interstate, 1952. 151 p.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Manual de métodos de análise do solo**. 2. ed. rev. atual. Rio de Janeiro, 1997. 212 p. (Embrapa-CNPS. Documentos, 1).
- EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro, 1979. 271 p.

- ERNANI, P. R.; ALMEIDA, J. A. **Avaliação de métodos de recomendação quantitativa de calcário para os solos do Estado de Santa Catarina.** Lages: Udesc, 1986. 53 p. (Boletim técnico de solos, 1).
- FACCHINI, I.; ABREU, M. F. de; ANDRADE, J. C. de; CANTARELLA, H. Otimização do procedimento usado na determinação espectrofotométrica de fósforo em solos após extração com resinas de troca iônica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 18, p. 7-13, 1994.
- FRATTINI, C. T. A.; KALCKMANN, R. E. Correlação entre alguns métodos de determinação do carbono. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Rio de Janeiro, v. 2, p. 259-261, 1967.
- FREIRE, L. R.; BLOISE, R. M.; MOREIRA, G. N. C.; EIRA, p. A. da. Análise química do solo. In: UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO (Itaguaí, RJ). **Manual de adubação para o Estado do Rio de Janeiro.** Itaguaí: Editora da Universidade Rural, 1988. cap. 3, p. 24-37. (Coleção Universidade Rural. Série ciências agrárias, 2).
- GOEDERT, W. J.; KLAMT, E. **Influência da calagem na potencialidade dos solos.** Porto Alegre: UFRS-Faculdade de Agronomia e Veterinária, 1969. (Folheto informativo, 3).
- HELFFERICH, F. **Ion exchange.** New York: McGraw-Hill Book Company, 1962. 624 p.
- HILDEBRAND, G. P.; REILLEY, C. N. New indicator for complexometric titration of calcium in presence of magnesium. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 29, p. 258-264, 1957.
- INSTRUMENTOS CIENTÍFICOS CG. **Espectroscopia de absorção atômica:** fundamentos e aplicações. [S.l.], 1990. p. 35-57..
- INTERNATIONAL SOIL TESTING. **Annual report contract AID/csd-287.** Raleigh: North Carolina State University, 1966.
- KALCKMANN, R. E.; FRATTINI, C. T. A. Contribuição à interpretação das análises de potássio, em solos do Rio Grande do Sul. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Rio de Janeiro, v. 2, p. 263-267, 1967.
- KAMINSKI, J. **Fatores de acidez e necessidade de calcário em solos no Rio Grande do Sul.** 1974. 96 p. Dissertação (Mestrado) – UFRGS, Faculdade de Agronomia, Porto Alegre, 1974.
- KAMPRATH, E. J.; WATSON, M. E. Conventional soil and tissue tests for assessing the phosphorus status of soils. In: KHASAWNEH, F. E.; SAMPLES, E. C.; KAMPRATH, E. J. **The role of phosphorus in agriculture.** Madison: American Society of Agronomy, 1980. p. 433-469.
- KEENEY, D. R.; NELSON, D. W. Nitrogen-inorganic forms. In: PAGE, A. L. (Ed.). **Methods of soil analysis.** Madison: ASA-SSSA, 1982. v. 2 c. 33, p. 643-697.
- LOTT, P. F.; CHENG, K. L. Improved end point by addition of polyvinil alcohol in the EDTA titration of calcium with calcon as indicator. **Chemist Analyst**, Phillipsburg, v. 48, n. 1, p. 13, 1959.

- MIELNICZUC, J.; LUDWICK, A.; BOHNEN, H. **Recomendações de adubo e calcário para solos e culturas do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: UFRGS – Faculdade de Agronomia e Veterinária, 1969. 29 p. (UFRGS. Boletim técnico, 2).
- MURDOCK, J. T.; PAVAGEAU, M.; RUCKEHEIM FILHO, O.; FRASCA FILHO, A.; FRATINI, C.; KALCKMANN, R. E. Determinação quantitativa de calagem. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 12., 1969, Curitiba. **Resumos...** Curitiba: Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, 1971. p. 60.
- MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 27, p. 31-36, 1962.
- NELSON, D. L.; SOMMERS, L. E. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: SPARKS, D.L. **Methods of soil analysis**: part 3: chemical methods. Madison: American Society of Agronomy, 1996. p. 961-1010.
- PAVAN, M. A.; BLOCH, M. de F.; ZEMPULSKI, H. de C.; MIYAZAWA, M.; ZOCOLER, D. C. **Manual de análise química de solo e controle de qualidade**. Londrina: Iapar, 1992. 40 p. (Iapar. Circular, 76).
- PEARSON, R. W.; ADAMS, F. **Soil acidity and liming**. Madison: American Society of Agronomy, 1967. (Agronomy, 12).
- PEECH, M. Hydrogen-ion activity. In: BLACK, C. A, (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: American Society of Agronomy, 1965. part 2, p. 914-926. (Agronomy, 9).
- 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 de fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. 285 p.
- RAIJ, B. van; BATAGLIA, O. C. Análise química do solo. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. **Micronutriente na agricultura**. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1991. p. 333-335.
- RAIJ, B. van; BATAGLIA, O. C. Eficiência de extratores de micronutrientes na análise de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 13, n. 2, p. 205-212, maio/ago. 1989.
- RAIJ, B. van; QUAGGIO, J. A. **Métodos de análise de solo para fins de fertilidade**. Campinas: Instituto Agrônomo, 1983. 31 p. (IAC. Boletim técnico, 81).
- RAIJ, B. van; QUAGGIO, J. A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M. E.; LOPES, A. S.; BATAGLIA, O. C. **Análise química de solos para fins de fertilidade**. Campinas: Fundação Cargill, 1987. 170 p.

- RAIJ, B. van; QUAGGIO, J. A.; SILVA, N. M. da. Extraction of phosphorus, potassium, calcium, and magnesium from soils by an ion-exchange resin procedure. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 17, n. 5, p. 547-566, 1986.
- RIBEIRO, A. C.; TUCUNANGO SARABIA, W. A. Avaliação de extratores para zinco e boro disponíveis em Latossolos do Triângulo Mineiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 8, n. 1, p. 85-89, jan./abr. 1984.
- RISPOLI, J. C. S.; BODZIACK JÚNIOR, C. Estudo do fósforo residual em ensaio de adubação. **Revista da Escola de Agronomia e Veterinária UFPR**, Curitiba, v. 5, p. 53-57, 1969.
- SÁ JÚNIOR, J. P. M.; GOMES, I. F.; VASCONCELOS, A. L. de. Retenção de fósforo em solos da Zona da Mata de Pernambuco. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Rio de Janeiro, v. 3, p. 183-188, 1968.
- SCHWARZENBACH, G.; FLASHKA, H. **Complexometric titrations**. London: Methuen, 1969.
- SHOEMAKER, H. E.; MCLEAN, E. O.; PRATT, P. F. Buffer methods for determining lime requirements of soils with appreciable amount of extractable aluminum. **Soil Science Society of America Proceedings**, v. 25, p. 274-277. 1961.
- SILVA, F. C. da. **Avaliação da disponibilidade de fósforo por diversos extratores em solos cultivados com cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*)**. 1991. 165 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 1991.
- SILVA, F. C. da. (Org). **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília, DF: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia; Rio de Janeiro: Embrapa Solos; Campinas: Embrapa Informática Agropecuária, 1999. 370 p.
- SILVA, F. C. da; RAIJ, B. van. Avaliação da disponibilidade de fósforo por diversos extratores, em amostras de solos cultivados com cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 20, n. 1, p. 83-90, jan./abr. 1996.
- SUAREZ, D. L. Beryllium, magnesium, calcium, strontium and barium. In: SPARKS, D. L. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: Soil Science Society of America; American Society of Agronomy, 1996. part 3, p. 587.
- TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H. ; VOLKWEISS, S. J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. Porto Alegre: UFRGS, 1997. 174 p. (UFRGS. Departamento de Solos, 5).
- TEDESCO, M. J.; VOLKWEISS, S. J.; BOHNEN, H. **Análise de solos, plantas e outros materiais**. Porto Alegre: UFRGS, 1985. 32 p. (Boletim técnico, 15).
- VETTORI, L. **Métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: EPFS, 1969. 24 p. (EPFS. Boletim técnico, 7).

VITTI, G. C. **Avaliação e interpretação do enxofre no solo e na planta.** Jaboticabal: FCAV: Funep, 1989. 37 p.

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.

WALKLEY, 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.