



GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO
SECRETARIA DE AGRICULTURA E ABASTECIMENTO
AGÊNCIA PAULISTA DE TECNOLOGIA DOS AGRONEGÓCIOS
INSTITUTO AGRONÔMICO

Como citar este livro:

RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.
Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais.
Campinas, Instituto Agronômico, 285p. 2001

ANÁLISE QUÍMICA PARA AVALIAÇÃO DA FERTILIDADE DE SOLOS TROPICAIS

Editores

Bernardo van RAIJ
João Carlos de ANDRADE
Heitor CANTARELLA
José Antônio QUAGGIO

Instituto Agronômico
Campinas (SP)
2001

Governador do Estado

Geraldo Alckmin

Secretário de Agricultura e Abastecimento

João Carlos de Souza Meirelles

Coordenador da Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios

José Sidnei Gonçalves

Diretor-Geral do Instituto Agronômico

Eduardo Antonio Bulisani

Comitê Editorial do Instituto Agronômico: *Angela Maria Cangiani Furlani, Oliveira Guerreiro Filho, Juarez Antonio Betti, Ricardo M. Coelho e Sueli dos Santos Freitas.*

Equipe participante desta publicação

Editoração eletrônica: *Ana Maria da Silva Oliveira.*

Revisão do vernáculo: *Maria Angela Manzi da Silva* (Núcleo de Documentação - IAC).

Desenhos: *Eliane A. Pimentel e Iveraldo Rodrigues* (Setor de Desenho, Instituto de Química - Unicamp).

Capa: *Joaquim José Sacco Junior.*

Campinas. Instituto Agronômico

Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais,
editado por B. van Raij, J.C. de Andrade, H. Cantarella e J.A.
Quaggio. Campinas, Instituto Agronômico, 2001.

285p.

CDD 631.41

631.45

ISBN 85-85564-05-9

Todos os direitos reservados

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação do Copyright © (Lei nº 9610).

INSTITUTO AGRONÔMICO

Caixa Postal 28 - 13001-970 Campinas (SP)

Fone: (19) 3231-5422 (PABX) - Fax: (19) 3231-4943

www.iac.br - Endereço eletrônico: public@iac.br

Informações sobre os autores

Aline Renée Coscione, Química, estudante de doutorado do Curso de pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (SP).

Bernardo van Raij, Engenheiro Agrônomo, Pesquisador Científico aposentado do Instituto Agrônomo, em Química e Fertilidade do Solo; atualmente, exerce o cargo de Chefe-Geral da Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna (SP).

Cleide Aparecida de Abreu, Engenheira Agrônoma, Pesquisadora Científica em Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, Centro de Solos e Recursos Agroambientais, Instituto Agrônomo, Campinas (SP).

Hans Raj Gheyi, Engenheiro Agrícola, Professor do Departamento de Engenharia Agrícola, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande (PB).

Heitor Cantarella, Engenheiro Agrônomo, Pesquisador Científico em Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, Centro de Solos e Recursos Agroambientais, Instituto Agrônomo, Campinas (SP).

João Carlos de Andrade, Químico, Professor de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (SP).

José Antônio Quaggio, Engenheiro Agrônomo, Pesquisador Científico em Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, Centro de Solos e Recursos Agroambientais, Instituto Agrônomo, Campinas (SP).

Luiz Ignácio Prochnow, Engenheiro Agrônomo, Professor de Fertilidade do Solo e Fertilizantes, Departamento de Solos e Nutrição de Plantas, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba (SP).

Manoel Evaristo Ferreira, Engenheiro Agrônomo, Professor de Fertilidade do Solo, Departamento de Solos e Adubos, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal (SP).

Mônica Ferreira de Abreu, Química, Pesquisadora Científica em Química Analítica aplicada a Solos e Nutrição de Plantas, Centro de Solos e Recursos Agroambientais do Instituto Agrônomo, Campinas (SP).

Ondino Cleante Bataglia, Engenheiro Agrônomo, Pesquisador Científico em Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, Centro de Solos e Recursos Agroambientais, Instituto Agrônomo, Campinas (SP).

Paulo Cesar Ocheuze Trivelin, Engenheiro Agrônomo, Professor Associado, Divisão de Desenvolvimento de Métodos e Técnicas Analíticas e Nucleares, Laboratório de Isótopos Estáveis, Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), Universidade de São Paulo, Piracicaba (SP).

ATENÇÃO

Os métodos descritos neste livro envolvem o uso de produtos químicos, equipamentos e procedimentos operacionais que são potencialmente perigosos, particularmente quando utilizados por pessoal não qualificado e em instalações inadequadas. Por esse motivo, a todos que utilizarem este material recomenda-se planejar e desenvolver procedimentos de segurança, de acordo com as situações e necessidades locais e específicas, incluindo o descarte de resíduos. Todas as **regras de segurança** devem ser rigorosamente obedecidas. Apesar de todos os esforços para assegurar e encorajar práticas laboratoriais seguras e o uso correto dos equipamentos e dos reagentes químicos, os autores não se responsabilizam por procedimentos incorretos ou indevidos das informações publicadas.

SUMÁRIO

	Página
PREFÁCIO	v
INTRODUÇÃO	1
Capítulo 1. Os métodos de análise química do Sistema IAC de Análise de Solo no contexto nacional	5
Capítulo 2. Procedimentos básicos em um laboratório de análise	40
Capítulo 3. Soluções-padrão e qualidade dos reagentes	57
Capítulo 4. Equipamentos para o manuseio simultâneo de amostras	69
Capítulo 5. Instrumentação básica e medidas analíticas	78
Capítulo 6. Registro e preparo das amostras	136
Capítulo 7. Controle de qualidade dos resultados	142
Capítulo 8. Unidades de representação	164
Capítulo 9. Determinação da matéria orgânica	173
Capítulo 10. Determinação do pH em cloreto de cálcio e da acidez total	181
Capítulo 11. Determinação de fósforo, cálcio, magnésio e potássio extraídos com resina trocadora de íons	189
Capítulo 12. Determinação de alumínio, cálcio, magnésio, potássio e sódio trocáveis em extrato de cloreto de amônio	200
Capítulo 13. Determinação de alumínio, cálcio e magnésio trocáveis em extrato de cloreto de potássio	213
Capítulo 14. Determinação de sulfato em solos	225
Capítulo 15. Determinação de boro em água quente, usando aquecimento com microonda	231
Capítulo 16. Determinação de cobre, ferro, manganês, zinco, cádmio, cromo, níquel e chumbo em solo usando a solução DTPA em pH 7,3	240

Capítulo 17. Determinação de fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, cobre, ferro, manganês, zinco, níquel, cádmio, cromo e chumbo em ácido nítrico usando métodos da US-EPA	251
Capítulo 18. Determinação de nitrogênio total em solo	262
Capítulo 19. Determinação de nitrogênio inorgânico em solo pelo método de destilação a vapor	270
Capítulo 20. Determinação da condutividade elétrica e de cátions solúveis em extratos aquosos de solos	277

PREFÁCIO

A análise de solo é a análise química mais usada na agricultura. Embora não se tenha estatísticas recentes, o último dado disponível indicava que mais de 700 mil amostras de solos foram analisadas em 1989, podendo-se presumir que esse número, anualmente no Brasil, já tenha atingido um milhão. Compare-se com valores de 3 a 4 milhões de amostras por ano nos Estados Unidos ou 300 mil amostras na pequena Holanda, para se ter a impressão de que podemos crescer muito mais. Afinal, é apenas uma amostra por ano para cerca de 60 hectares cultivados, sem contar as pastagens.

A análise de solo é feita para a avaliação da reação do solo e da disponibilidade de nutrientes para as plantas. Serve, assim, para a prescrição de corretivos e fertilizantes. O Brasil consome mais de 5 milhões de toneladas de nutrientes por ano dos chamados NPK, com o que o agricultor gasta o equivalente a 0,5% do PIB. Parece muito, mas ao observar que a China consome mais de 30 milhões de toneladas de nutrientes para 90 milhões de hectares cultivados, percebe-se uma diferença importante. O mundo todo consome 150 milhões de toneladas. O Brasil produz 80 milhões de toneladas de grãos, contra 500 milhões da China e 2 bilhões mundialmente. Há muito espaço para crescer, porém é preciso utilizar mais adubo, bem como as análises de solo, em número de amostras e diversidade de determinações, para melhor aplicação desse insumo.

Além dos aspectos quantitativos, de grande importância, surgiram, recentemente, outros fatos relevantes à análise de solo e adubação. A preocupação ambiental tem aumentado o interesse pela análise de solo, a fim de prevenir o excesso de nutrientes evadindo o solo e contaminando os recursos hídricos ou o acúmulo de metais pesados tóxicos. A agricultura de precisão, ao buscar as diferenças entre sítios e mapear a heterogeneidade, em contraste com a tradicional avaliação da fertilidade do solo de áreas homogêneas, introduz nova e fascinante alternativa de manejo da adubação. A busca da sanidade das culturas e da qualidade dos produtos também depende da nutrição adequada como um dos importantes fatores de otimização.

Assim, a análise de solo pode colaborar para a solução de desafios que incluem a necessidade de aumentar e otimizar o uso de corretivos e fertilizantes em uma diversidade de condições de solo, aumentar o retorno econômico do investimento nos insumos, melhorar a qualidade dos produtos agrícolas, elevar a resistência à seca, doenças e pragas e, concomitantemente, preservar a qualidade ambiental. É um conjunto complexo de objetivos para os quais os laboratórios de análise de solo, por ocuparem posição de convergência dos resultados de pesquisa, servindo de apoio para a difusão de informações aos produtores, precisam estar preparados.

Muito tempo se passou desde que, na primeira metade do século passado, Liebig descrevia os nutrientes minerais das plantas e a lei do mínimo, ou quando, já neste século, Mitscherlich aplicava a lei dos incrementos decrescentes como princípio fundamental da economia da adubação. A validade desses conceitos continua inalterada, mas o conhecimento aumentou e a maior complexidade de abordagens se faz necessária no mundo de hoje.

O Instituto Agrônomo acompanha os desenvolvimentos em análise de solo desde suas criação. O seu primeiro diretor, Franz Wilhelm Dafert, químico agrícola de formação, já se preocupava com a nutrição do cafeeiro antes mesmo da proclamação da República. Em 1904, o Instituto Agrônomo recebeu medalha de prata na Exposição Internacional de New Orleans, Estados Unidos, por seus desenvolvimentos em análise de solo. Na primeira metade deste século praticavam-se as análises sumárias para atendimento aos produtores. No entanto, a análise de rotina enfrentava problemas em meados do século, pela morosidade dos procedimentos laboratoriais. Nem o importante trabalho, publicado em 1955 pelo Instituto Agrônomo sobre métodos de análise de solo - o Boletim 69 - que apresentava, além da descrição dos métodos de análise de solo, os limites de interpretação de resultados de análise do solo, conseguiu alterar a situação, embora tenha influenciado a produção de grande acúmulo de informações que foram, posteriormente, de uso prático.

Uma nova fase na análise de solo, no Estado de São Paulo, foi promovida pela participação, no programa nacional liderado pelo Instituto de Química Agrícola, do Ministério da Agricultura, com a Universidade da Carolina do Norte. A homogeneização dos métodos de análise e a automação dos laboratórios de análise de solo, logo atingiu o IAC, que rapidamente dominou a nova tecnologia. Como os métodos de determinação introduzidos produziam resultados de fósforo e potássio que pouco diferiam dos obtidos pelos métodos em uso na instituição, grande parte da pesquisa realizada em torno dos conceitos e métodos do Boletim 69, pôde ser utilizada.

Nesse profícuo ambiente, iniciou-se o desenvolvimento dos diversos métodos de análise de solo descritos neste livro. Inicialmente, buscou-se aperfeiçoar alguns aspectos dos métodos de extração, em que o resultado de análise de solo parecia estar em desacordo com as respostas das culturas à aplicação de insumos, corretivos e fertilizantes. Foram encontradas soluções que levaram à importante decisão - a de nunca colocar a conveniência do laboratório acima do interesse agrônomo do resultado - ou seja, adotaram-se métodos adequados para o diagnóstico mais apurado, mesmo que isso implicasse maiores dificuldades no laboratório de rotina, o que até hoje está na contra-mão das tendências.

A pesquisa liderada pelos pesquisadores da Seção de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, atualmente, Centro de Solos e Recursos Agroambientais, produziu, como desenvolvimentos mais importantes, a extração do fósforo do solo pela resina de troca iônica e a determinação das doses de calcário para

neutralizar a acidez do solo pelo critério da saturação por bases, mais adaptadas às condições de solos tropicais, e que embasaram a publicação, em 1985, das recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo - o Boletim 100. Todos os métodos utilizados na ocasião foram publicados nesse boletim técnico.

Também no uso de equipamentos, o IAC foi pioneiro. Assim, na análise de rotina de solo para atendimento a agricultores, a instituição foi a primeira a utilizar, cada um no seu tempo, o fotômetro de chama, o espectrofotômetro de absorção atômica e, mais recentemente, o espectrômetro de emissão em plasma de argônio.

O interesse mútuo na aplicação dos conhecimentos adquiridos e no desenvolvimento dos métodos de análise levou a bom termo a parceria entre o IAC e Universidade Estadual de Campinas, estabelecida há cerca de 15 anos. Desse trabalho em conjunto com o Departamento de Química Analítica, do Instituto de Química da Unicamp, além da realização de projetos que resultaram em dissertações de mestrado e teses de doutorado, e várias publicações em periódicos de circulação nacional e internacional, surgiu um maior fortalecimento dos aspectos químicos da análise de solo. A ênfase à química analítica é evidente em diversos capítulos do livro.

Durante esses anos registre-se o apoio efetivo de duas agências nacionais de fomento à pesquisa, o CNPq e a FAPESP. Em especial, deve-se destacar o projeto Temático FAPESP “Micronutrientes e Microelementos Tóxicos na Agricultura”, desenvolvido por 15 Pesquisadores do IAC e da Unicamp entre 1991 e 1996, que contribuiu expressivamente no desenvolvimento e aplicação de métodos analíticos; a análise de micronutrientes foi a mais importante inovação na segunda edição do Boletim 100, publicado em 1996.

Este livro contém métodos de análise que vão além das necessidades agrônômicas e avançam nos temas ambientais. Dessa forma, acreditamos que os protocolos aqui apresentados vão ao encontro de toda a complexa necessidade da agricultura de hoje, com métodos de qualidade para a avaliação adequada dos problemas de solos, para fins de correção de solo e adubação e monitoramento ambiental.

*Bernardo van Raij
João Carlos de Andrade
Heitor Cantarella
José Antônio Quaggio*

Introdução

A análise de solo é um componente importante na recomendação de adubação de culturas, com influência na qualidade de todo o processo agrícola. O assunto, no Brasil, tem conotação especial pela condição de região tropical, lembrando que os principais desenvolvimentos da análise de solo tiveram origem em países de clima temperado, principalmente nos Estados Unidos. Nem sempre as soluções daqueles países são adequadas aos solos brasileiros. Dessa forma, nas últimas décadas buscou-se, para o Estado de São Paulo, o desenvolvimento de métodos de análise química do solo adequados às condições regionais de solos tropicais, que pudessem refletir, da melhor maneira possível, as respostas de culturas a corretivos e fertilizantes. Esses métodos são descritos neste livro, como são utilizados atualmente pelo Instituto Agronômico, em Campinas, e pelos laboratórios que adotam o Sistema IAC de Análise de Solo. São apresentadas, também, informações sobre outras atividades correlatas, destacando-se os aparelhos para manuseio de grande número de amostras, o uso dos modernos instrumentos de medidas, a representação de resultados e cálculos e o controle de qualidade no laboratório e entre laboratórios.

Com o objetivo de situar os métodos de análise química, diante dos problemas de fertilidade do solo, o Capítulo 1 destaca a evolução da análise de solo no Brasil e em São Paulo, esclarecendo as razões principais das mudanças que foram introduzidas nesse Estado, que não estiveram alheias ao contexto nacional. Podem ser reconhecidas duas etapas principais de maior impacto. Em 1983, a introdução do critério de calagem embasado na elevação da saturação por bases do solo, e a determinação do fósforo através do método da resina de troca iônica, foram as duas principais inovações - fundamentais para dar maior suporte técnico-científico às recomendações de adubação e calagem para as culturas do Estado de São Paulo - publicadas no "Boletim 100", obra de caráter técnico, muito utilizada pelos engenheiros agrônomos. Em 1996, novos avanços permitiram aperfeiçoar essas recomendações em uma segunda edição do Boletim 100. Foram introduzidas, na análise de solo de rotina, a análise de micronutrientes em solos, bem como, a de subsolo para a recomendação de gesso para algumas culturas, além de diversas inovações não relacionadas à análise de solo.

O livro fornece, também, diversas informações úteis aos laboratórios de análises químicas, sempre tendo em vista a análise de solo. Assim, no Capítulo 2 são dadas informações sobre os procedimentos básicos em um laboratório de análise, destacando-se pesagem, equipamentos e utensílios para medidas de volume, frascos para armazenagem de soluções e procedimentos para manuseio de soluções e limpeza do material, ressaltando-se, por sua peculiaridade, o uso de “cachimbos” para as medidas volumétricas de terra. O Capítulo 3 amplia a discussão, apresentando detalhes sobre soluções-padrão e a qualidade dos reagentes, duas grandes preocupações em laboratórios de análises químicas no Brasil, onde há pouco controle sobre a qualidade dos reagentes analíticos. Na seqüência, o Capítulo 4 é bem mais específico, descrevendo equipamentos específicos para a análise de solo, alguns desenvolvidos pela própria equipe do IAC, para serem empregados com os métodos descritos neste livro.

Os mais importantes são os equipamentos usados para a extração de elementos do solo com resina de troca iônica, ou seja, o separador de resina e o painel de recuperação de resina. Também merecem destaque os demais equipamentos descritos no Capítulo 4, pois a maioria permite um sistema de automação bem mais eficaz que o anterior. Os pontos altos dessa mudança são a substituição de conjuntos de 11 erlenmeyers, usados anteriormente, por bandejas com 30 frascos de plástico e dos pipetadores por dispensadores e diluidores, mais práticos e versáteis. O moinho de solo é outro equipamento importante, por permitir o rápido preparo de amostras.

Nas últimas décadas, ocorreu grande evolução no instrumental dos laboratórios, decorrente do avanço na eletrônica e no processamento de dados, evolução que atingiu todos os tipos de laboratórios de análises químicas do mundo. Contudo, a adoção foi desigual nos laboratórios de análise de solo. Em meados da década de 60, quando teve início a expansão da análise de solo no Brasil, a instrumentação utilizada nos laboratórios era, basicamente, modesta, ou seja, fotômetro de chama, colorímetro, medidor de pH e, principalmente nos laboratórios do Nordeste, condutímetro. Com o tempo, aparelhos mais sofisticados foram introduzidos nos laboratórios de maior porte, tais como o espectrofotômetro de absorção atômica, espectrofotômetros em lugar de colorímetros e, mais recentemente, o espectrofotômetro de emissão de plasma, em uso em poucos laboratórios do País, os quais são descritos no Capítulo 5.

Terminada essa parte de aspectos de química analítica de laboratórios de análise de solo, o Capítulo 6 apresenta os cuidados com as amostras

que chegam no laboratório e seu preparo. Embora a questão de amostragem e envio ao laboratório não sejam discutidos, é dada atenção aos cuidados que devem ser tomados no envio de amostras para análise de micronutrientes, a fim de evitar contaminação, e às amostras retiradas para análise de N inorgânico, impedindo que sofram alteração nas formas minerais de N desde a retirada até a análise no laboratório.

O Capítulo 7 trata de resultados, abordando a questão do controle estatístico e de erros para o controle de qualidade dos resultados analíticos, tanto em termos do laboratório, como também entre laboratórios. Os critérios atualmente em uso são discutidos e exemplificados. O Capítulo 9 destaca um assunto importante - o da atualização das unidades de representação de resultados. Também são ilustrados alguns cálculos importantes utilizando essas unidades. Os capítulos subsequentes descrevem detalhadamente os protocolos analíticos empregados nas análises efetuadas no Instituto Agrônomo, em Campinas, e recomendados para os laboratórios que adotam o **Sistema IAC de Análise de Solo**.

O Capítulo 9 trata da matéria orgânica, determinada por método colorimétrico, após digestão de solo por solução sulfocrômica, aferido contra o método que emprega a titulação, conhecido como Walkley-Black.

Os capítulos 10 a 13 tratam das determinações de acidez, cátions trocáveis e fósforo, oferecendo diversas alternativas. O pH determinado em uma solução de cloreto de cálcio, por ser uma determinação mais precisa que o pH em água, foi a opção preferida. A determinação da acidez total usa o tampão SMP, o que requer apenas uma medida de pH da suspensão de solo com a solução-tampão, tornando-o um método conveniente para os laboratórios de rotina. Para o alumínio ou acidez trocável, é descrita a tradicional determinação por titulação em extrato de cloreto de potássio, e a alternativa da determinação colorimétrica em extrato de cloreto de amônio, que fornece resultados equivalentes. O fósforo é determinado pela extração com resina trocadora de íons, um método especialmente eficiente para solos tropicais. Esse conjunto de extratores oferece opções para os cátions trocáveis, pouco afetados pelo processo de extração. Assim, pode-se recorrer às seguintes opções: (a) resina - para Ca, Mg, K; (b) cloreto de potássio - para Ca, Mg e Al; (c) cloreto de amônio - para Ca, Mg, K, Na e Al. Além disso, há diversas opções analíticas para a determinação desses elementos, descritas nos capítulos correspondentes.

Os Capítulos 14 a 16 versam sobre os nutrientes enxofre, boro, cobre, ferro, manganês e zinco, determinações importantes para orientar a

adubação de culturas. A preocupação, também, de monitorar, em solos, os teores de metais potencialmente tóxicos, resultou na inclusão no Capítulo 16, que descreve a determinação de micronutrientes metálicos, da determinação de cádmio, cromo, chumbo e níquel em extratos de DTPA.

O capítulo 17 descreve um método que permite avaliar teores próximo dos totais de nutrientes e elementos tóxicos em solos. Esse método foi adaptado da agência ambiental dos Estados Unidos.

O nitrogênio, o mais importante nutriente em nível mundial, ainda necessita de critérios com base em análise de solo para orientar a adubação. A pesquisa deve avançar em busca de um conjunto de critérios que possa atender às necessidades práticas. Por essa razão, foram incluídos o Capítulo 18, que trata da determinação do nitrogênio total, e o Capítulo 19, em que é descrita a determinação das formas inorgânicas de nitrogênio, nitrato de amônio.

Por último, o Capítulo 20 descreve a determinação da condutividade elétrica e de cátions solúveis. Como a questão de sais e cátions solúveis é, ainda, pouco difundida no País, são apresentadas três alternativas que contemplam as opções que vêm sendo usadas em vários lugares no mundo, inclusive no Brasil.

Capítulo 1

OS MÉTODOS DE ANÁLISE QUÍMICA DO SISTEMA IAC DE ANÁLISE DE SOLO NO CONTEXTO NACIONAL

Bernardo van Raij

Embrapa Meio Ambiente, Caixa Postal 69, 13820-000 Jaguariúna (SP).

José Antonio Quaggio, Heitor Cantarella e Cleide Aparecida de Abreu

Instituto Agronômico, Centro de Solos e Recursos Agroambientais, Caixa Postal 28, 13001-970 Campinas (SP).

A análise de solo, na agricultura moderna, é a atividade central do processo de correção do solo e adubação, que se inicia com a retirada de amostra de solo, prossegue com a análise química e a prescrição de quantidades adequadas de corretivos do solo e fertilizantes e termina com a aplicação desses insumos. Para que esse processo atinja eficácia, a análise do solo precisa ter um embasamento científico adequado, de maneira que as quantidades recomendadas de corretivos e fertilizantes sejam adequadas, conciliando as necessidades de correção de solos e de exigências nutricionais de culturas, com a economia da produção e a qualidade ambiental.

A análise de solo é praticada em quase todas as regiões do mundo, com graus de sucesso que dependem da quantidade e da qualidade da pesquisa sobre os métodos utilizados, de sua calibração e interpretação (PECK e SOLTANPOUR, 1990), da organização das informações e dos laboratórios de análise. No Brasil, a análise de solo atingiu, em diversas regiões, desenvolvimento bastante satisfatório.

No Estado de São Paulo, os métodos descritos neste livro foram desenvolvidos ou adaptados ao longo de três décadas pelo Instituto Agronômico, resultando no conjunto de determinações denominado **Sistema IAC de Análise de Solo**.

Neste capítulo, descrevem-se as razões agrônômicas que levaram à seleção desse conjunto de métodos. O assunto já foi tratado por CANTARELLA et al. (1998), que descreveram a evolução e o uso da análise de solo para recomendações de adubação e calagem, e por QUAGGIO et al. (1994), que apresentaram a evolução dos laboratórios de análise de solo que adotaram os procedimentos descritos neste livro.

Em publicações anteriores, descreveram-se os métodos de análise de solo em uso em diferentes épocas no Estado. CATANI et al. (1955) publicaram o que passou a ser conhecido como Boletim 69, contendo a descrição dos métodos de análise química usados para a avaliação da fertilidade do solo. RAIJ e ZULLO (1977) descreveram os métodos utilizados posteriormente. Parte dos atuais métodos foram publicados por RAIJ e QUAGGIO (1983) e por RAIJ et al. (1987). Essa última publicação contém as informações sobre análise de solo dos métodos utilizados até 1996. Neste livro, essas informações são apresentadas e complementadas com os métodos que foram introduzidos em 1996.

A evolução da análise de solo no Brasil e em São Paulo

Embora a análise de solo já fosse utilizada no século passado, no Brasil, seu emprego foi muito limitado até o início da década de 60, em que o número estimado de amostras analisadas era inferior a 20 mil amostras por ano. Na metade da década de 60, um programa conjunto de análise de solo do Ministério da Agricultura e da Universidade da Carolina do Norte teve como resultado grande progresso na análise de solo do País, com reflexos sentidos até hoje. O Ministério da Agricultura participou através do Instituto de Química Agrícola, hoje Embrapa Solos.

A evolução da análise de solo coincidiu com a rápida expansão no uso de fertilizantes minerais, em período de acelerado progresso econômico. Foi um período de muito entusiasmo com a análise de solo e de grande expansão no número de laboratórios e de amostras analisadas. O programa de análise de solo contribuiu decisivamente para isso, através do desenvolvimento de sistema de automação, uniformização de métodos de análise química, definição de critérios de interpretação e um eficiente sistema de comunicação. Como pontos altos destacaram-se as reuniões anuais do programa de laboratórios, de caráter nacional, realizadas para comparar resultados e compartilhar informações, e a constante distribuição, em todo o País, de publicações pertinentes ao programa, que muito auxiliaram no nivelamento de conceitos.

Com a expansão do número de laboratórios e certa persistência nos problemas que eram tratados anualmente, além do alto custo de reunir representantes dos laboratórios de todo o País em cada ano, as atividades interlaboratoriais de caráter nacional começaram a arrefecer já na década de 80. Além disso, a preocupação crescente pelos aspectos agrônômicos da análise de solo, fizeram com que as reuniões de laboratórios fossem gradualmente sendo dominadas por assuntos de fertilidade do solo, em detrimento dos problemas laboratoriais. Essa tendência foi tão marcante, que resultou na transformação das reuniões de laboratórios de análise de solo em reuniões bianuais de fertilidade do solo, incorporadas à Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (SBCS), que se realizam até hoje. Desde então, para suprir a lacuna da inexistência do programa nacional de laboratórios, foram criados diversos programas regionais. Esses programas são, atualmente, discutidos nos encontros anuais da SBCS (Congressos em anos ímpares e Reuniões de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas nos anos pares).

Infelizmente, não há informações estatísticas sobre a evolução da análise de solo nos primeiros anos do programa de laboratórios. O primeiro inventário sobre o número de amostras de solo analisadas no Brasil foi publicado por CABALA-ROSAND e RAIJ (1983), abrangendo o período de 1972 a 1981. Um segundo inventário, publicado por RAIJ et al. (1994) e por CANTARELLA et al. (1995) estendeu as informações até 1989. Não se tem informações depois disso. Com base nesses levantamentos, constata-se que o número de amostras de solo analisadas por ano, aumentou de cerca de 200 mil no início da década de 70 para 400 mil no início de 1980, chegando a mais de 700 mil em 1989. O número de laboratórios atingiu mais de 167 em 1989, com uma participação crescente de laboratórios particulares, que nesse ano responderam por 40% dos laboratórios e 48% das amostras analisadas.

Em 1983 houve grande mudança na análise de solo no Estado de São Paulo, com a introdução de um método de extração com resina de troca iônica para P, Mg, K e Ca, e do cálculo de calagem através da elevação da saturação por bases a valores preestabelecidos para diferentes culturas. Esse fato representou uma revitalização na análise de solo, especialmente porque essas duas mudanças, na determinação de P e na determinação da necessidade de calagem, representaram grande evolução sobre os procedimentos anteriores, como será demonstrado posteriormente. A mudança dos métodos de análise veio acompanhada, dois anos depois, pela atualização das tabelas de adubação e calagem de culturas (RAIJ et al., 1985).

A consequência foi o aumento do número de amostras analisadas, como mostram os resultados parciais da Tabela 1.1. Os resultados para todos os anos são mostrados por CANTARELLA et al. (1995).

Note-se que os Estados do Sul, importantes produtores de grãos, com grandes áreas cultivadas, participavam em 1972 com 43% das amostras analisadas no Brasil. Essa participação relativa diminuiu para 28% em 1989. O número absoluto também evoluiu pouco depois de 1981. No conjunto dos Estados da região Sudeste e Centro-Oeste exceto São Paulo, houve grande evolução até meados da década de 80, acompanhando a expansão de área cultivada na região dos cerrados, com a participação passando de 7% a 28%, mas com um incremento menor de 1985 a 1989, em um comportamento similar ao da região Sul. Já no conjunto das regiões Norte e Nordeste, após um aumento da participação de 14% a 20%, de 1972 a 1981, a participação diminuiu para 9% em 1989, além de ter havido queda gradativa do número absoluto de amostras analisadas.

A evolução ocorrida em São Paulo foi praticamente oposta à das demais regiões do País, como pode ser concluído dos dados da Tabela 1.1. Enquanto todas as regiões brasileiras registravam aumentos expressivos de 1972 a 1981, em São Paulo houve estagnação no número de amostras analisadas, com a participação relativa decrescendo de 36% a 25% do total de amostras analisadas no País. O número de amostras analisadas neste Estado atingiu um mínimo de 65 mil amostras em 1982. De 1983 em diante, conforme mostrado no trabalho de CANTARELLA et al. (1995), o número de amostras analisadas anualmente cresceu ininterruptamente, chegando a 165 mil em

Tabela 1.1. Amostras de solo analisadas em regiões brasileiras em anos selecionados

Região	Amostras de solo analisadas (em milhar)				
	1972	1976	1981	1985	1989
Sul	117 (43%)	128 (40%)	161 (34%)	187 (31%)	204 (28%)
SP	95 (36%)	102 (32%)	101 (25%)	165 (27%)	255 (35%)
MG, RJ, ES e Centro-Oeste	19 (7%)	51 (16%)	85 (21%)	179 (30%)	198 (28%)
Norte e Nordeste	36 (14%)	40 (12%)	82 (20%)	71 (12%)	62 (9%)
Total	266	321	408	601	719

Adaptado de RAU et al. (1994) e CANTARELLA et al. (1995).

1985 e 255 mil em 1989, com uma participação relativa de 35% nesse último ano. Esse crescimento pode ser atribuído a um conjunto de fatores, resultantes de um abrangente conjunto de medidas, adotadas há anos e consolidadas em mudanças nos métodos de análise de solo em 1983 (RAIJ e QUAGGIO, 1983; RAIJ et al., 1987; RAIJ et al., 1994). Dentre os fatores que contribuíram para o aumento das amostras de solo analisadas, destacam-se:

- introdução, na análise de rotina, de métodos aperfeiçoados para o cálculo da necessidade de calagem e de análise de fósforo, proporcionando diagnósticos e recomendações de calagem e adubação de melhor qualidade para solos tropicais;
- desenvolvimento de equipamentos para o manuseio simultâneo de grande número de amostras, o que permitiu a imediata adoção do método da resina trocadora de íons para fósforo pelos laboratórios de análise de solo;
- adoção dos novos métodos pelos laboratórios de análise de solo de São Paulo e, também, por laboratórios de diversos outros Estados;
- realização de um programa interlaboratorial de análise de solo, focado nos novos métodos de análise química e buscando melhoria da qualidade dos resultados, o que resultou em confiança crescente na análise de solo e aumento gradativo de laboratórios que adotaram os métodos IAC;
- ampla divulgação dos novos métodos de análise e das recomendações de adubação e calagem de culturas, principalmente em torno da publicação conhecida como “Boletim 100” (RAIJ et al., 1985), e reorganização de todo o sistema de análise de solo, incluindo impressos, informatização e outras providências.

Em 1996 uma nova etapa foi iniciada na análise de solo de São Paulo. Com a segunda edição do Boletim Técnico 100 (RAIJ et al., 1996), foram introduzidas, na análise de solo de rotina, a determinação de micronutrientes e, para algumas culturas, do diagnóstico da acidez do subsolo visando à recomendação de gessagem. Foram atualizadas as tabelas de calagem e adubação de culturas e ampliado o número de plantas contempladas. Passaram a ser fornecidas informações sobre teores de nutrientes em culturas e sobre diagnose foliar. Para diversas culturas, a adubação passou a considerar a produtividade esperada. Para nitrogênio consideram-se os teores de N foliar para algumas culturas perenes (CANTARELLA et al., 1992; QUAGGIO et al., 1998) e o histórico da gleba para culturas anuais.

Métodos de análise de solo

Um dos mais importantes resultados do programa de laboratórios de análise de solo do Ministério da Agricultura e da Universidade da Carolina do Norte foi a uniformização dos métodos de análise química de solo. Em meados da década de 60, por influência do programa nacional de análise de solo, a maioria dos laboratórios adotava praticamente os mesmos métodos de análise, com pequenas diferenças regionais.

Cálcio, magnésio e alumínio trocáveis eram extraídos com solução 1 mol L⁻¹ de KCl. A determinação de Ca e Mg era feita por titulação com solução de EDTA. O alumínio trocável era determinado por titulação com solução de hidróxido de sódio. O fósforo e o potássio eram extraídos com a solução conhecida por Mehlich-1, que contém 0,05 mol L⁻¹ de HCl e 0,0125 mol L⁻¹ de H₂SO₄, e determinados, respectivamente, por colorimetria e fotometria de chama. No Estado de São Paulo, até 1982, utilizou-se solução extratora contendo 0,025 mol L⁻¹ de H₂SO₄, que já era usada na análise de solo (CATANI et al., 1955), fornecendo resultados praticamente iguais aos obtidos pelo extrator Mehlich-1. O pH era determinado em água. O cálculo da necessidade de calagem era feito visando neutralizar o alumínio trocável e, também, para garantir um teor mínimo no solo de 20 mmol_c dm⁻³ (2 meq/100 cm³) de soma de Ca e Mg. Parte dos laboratórios atualmente utilizam a espectrofotometria de absorção atômica na determinação de cálcio e magnésio. Nos Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina foi introduzido o tampão SMP para a determinação da necessidade de calagem. Nos outros Estados foram desenvolvidas diversas combinações de cálculos para neutralizar o Al e elevar Ca + Mg. Alguns laboratórios introduziram a determinação da matéria orgânica, sendo o resultado utilizado para a recomendação da adubação nitrogenada no Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Há laboratórios que determinam o teor de argila, que é levado em consideração na adubação fosfatada, juntamente com o teor de P pelo método Mehlich-1.

Todas as análises químicas para avaliação da fertilidade do Brasil são feitas com base em medidas volumétricas de amostras de solo no laboratório, assunto que até hoje é objeto de controvérsia nos Estados Unidos. Cabe ressaltar que, ao contrário do que muitas vezes se imagina, a medida de volumes de terra com “cachimbos” é bastante precisa, com coeficientes de variação de menos de 5% (RAIJ e GROHMANN, 1989).

Em 1983, após ampla pesquisa sobre alguns dos principais problemas de análise de solo, com destaque para a determinação de P e da necessidade

de calagem, foram introduzidas as seguintes alterações na análise de solo de rotina no Estado de São Paulo: (a) determinação do pH em solução 0,01 mol L⁻¹ de CaCl₂; (b) determinação da acidez total do solo através do tampão SMP; (c) cálculo da necessidade de calagem com o objetivo de elevar a saturação por bases do solo a valores preestabelecidos por cultura; (d) extração de fósforo, potássio, cálcio e magnésio do solo com resina de troca iônica. Os novos métodos foram descritos no boletim técnico de RAIJ et al. (1983) e, posteriormente, em um livro (RAIJ et al., 1987).

Em 1996, foi introduzido um novo conjunto de inovações na análise de solo e nas recomendações de adubação e calagem em São Paulo (RAIJ et al., 1996). Do ponto de vista analítico, o destaque foi a determinação dos micronutrientes. O boro é extraído com água quente (ABREU et al., 1994a) e cobre, ferro, manganês e zinco com solução de DTPA (LINDSAY NORVELL, 1978).

Mesmo com essas mudanças, o fato importante é que o País organizou um sistema de análise de solo com pouca variação metodológica, o que é notável para um País de dimensões continentais. Basta dizer que Estados Unidos, Austrália e África do Sul, para citar só alguns exemplos, ainda têm dificuldades na comparação de resultados em nível nacional, por praticarem grande variedade de métodos de análise de solos. Por outro lado, embora a uniformidade metodológica seja um fator importante em sistemas de análise de solo, para evitar confusão entre usuários e facilitar a comunicação científica e técnica, essa busca de uniformidade não deve impedir o progresso e a adoção de alternativas substancialmente melhores.

Neste capítulo justifica-se a mudança na análise de solo no Estado de São Paulo. Além dos assuntos discutidos nos dois últimos parágrafos, mais pertinentes a questões agrônômicas, são discutidas, também, algumas mudanças que tiveram mais razões analíticas ou operacionais. Nessas se incluem a extração de cátions trocáveis com solução de cloreto de amônio, as determinações de sulfato, N mineral, N total, de alguns metais pesados não-nutrientes, dos teores de elementos em solos extraídos com ácido nítrico e clorídrico e da condutividade elétrica e sais solúveis em solos.

A capacidade de troca de cátions e o cálculo da necessidade de calagem

Um dos mais importantes atributos do solo é a capacidade de troca de cátions, que representa a quantidade de íons positivos que podem ser retidos no solo por atração eletrostática, ou seja, por atração de cargas elétricas opostas. Os cátions trocáveis são Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺ e Al³⁺. Os quatro

primeiros são cátions básicos e o último é ácido. Além desses, é importante o hidrogênio, H, elemento que se encontra principalmente em forma não-dissociada no solo, ligado a grupamentos funcionais, de natureza orgânica ou mineral e apenas em teores muito baixos na forma do íon H^+ em solução. Note-se que o hidrogênio não é considerado trocável, Contudo, pela sua neutralização, são liberadas posições de troca de cátions na superfície das partículas de solo. O complexo de troca de cátions do solo é representado pelo seguinte conjunto de equações:

$$SB = Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + Na^+ \dots\dots\dots (1.1)$$

$$CTC = SB + H + Al^{3+} \dots\dots\dots (1.2)$$

$$V = 100 (SB/CTC) \dots\dots\dots (1.3)$$

$$m = 100 Al^{3+}/(SB + Al^{3+}) \dots\dots\dots (1.4)$$

SB representa a soma de bases trocáveis, **CTC** a capacidade de troca de cátions, **V** a saturação da **CTC** por bases ou, simplesmente, a saturação por bases, e **m** a saturação por alumínio. A **CTC** é, portanto, representada por uma parte básica, **SB**, e uma parte ácida, $H + Al^{3+}$, devendo-se notar que o hidrogênio, H, não é representado com a carga elétrica, por não estar dissociado no solo.

Os teores de Na são baixos em solos de climas úmidos distantes do mar e em geral não são determinados em São Paulo. Contudo, sua determinação é essencial em regiões de clima semi-árido. Os cátions (é bastante comum representá-los sem as cargas) Ca, Mg, K e Na são facilmente extraídos do solo por diversos métodos, com resultados comparáveis. Neste livro são descritos protocolos analíticos dando várias opções: KCl 1 mol L⁻¹ para Ca, Mg e Al; NH₄Cl 1 mol L⁻¹ para Ca, Mg, K, Na e Al; resina trocadora de íons para Ca, Mg e K, além de P.

A acidez total, $H + Al^{3+}$, constituída da acidez trocável (Al) e da residual (H), é extraída do solo através de solução tamponada. Uma solução muito usada no Brasil é a solução de acetato de cálcio a pH 7, sendo inclusive usada para caracterização pedológica de solos (CAMARGO et al., 1986; CLAESSEN et al., 1997). O ânion acetato atua como receptor de prótons, lembrando que o íon hidrogênio é um próton, liberando uma carga negativa na superfície das partículas do solo, que passa a ser neutralizada por uma carga positiva de cátion trocável. Também é usado o tampão SMP, devidamente calibrado para isso, como será explicado adiante. As cargas elétricas dos solos de regiões tropicais úmidas são variáveis, sendo afetadas

pelo pH e pela concentração da solução em equilíbrio (RAIJ e PEECH, 1972), originando a denominação de solos de cargas variáveis. Por essa razão, as avaliações de CTC são essencialmente dependentes dos métodos utilizados, que podem liberar mais ou menos cargas elétricas, por dissociação de hidrogênio, dependendo das condições operacionais. Da mesma forma, a acidez total representa o que for medido com o método de determinação. No caso dos métodos descritos neste livro, trata-se da acidez total até pH 7, resultando, portanto, na CTC a pH 7.

O pH é determinado em solução de cloreto de cálcio. A determinação feita em solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de CaCl_2 é, em média, 0,6 unidade menor do que o pH em água, embora as diferenças sejam bastante variáveis. As medidas de pH em cloreto de cálcio são mais precisas do que o pH em água, bastante afetado por pequenas quantidades de sais presentes no solo (SCHOFIELD e TAYLOR, 1955; DAVEY e CONYERS, 1988).

Retomando a discussão das equações 1.1, 1.2 e 1.3 cabe agora explicar a importância relativa da parte básica e ácida da CTC. A acidez é prejudicial à maioria das culturas, mas há grandes diferenças no grau de suscetibilidade. Dessa forma, há necessidade de um cálculo de calagem flexível, adaptável para diferentes culturas. A relação linear que existe entre o grau de saturação por bases e o pH (CATANI e GALLO, 1955; RAIJ et al., 1968; RAIJ, 1991a), ainda mais estreita quando se determina o pH em cloreto de cálcio (QUAGGIO et al., 1985a), permite que se considere o valor de V ou de pH, indistintamente, para estabelecimento de metas de calagem. Recorde-se que é comum apresentar as faixas mais adequadas de pH para culturas. No procedimento desenvolvido em São Paulo deu-se preferência pela saturação por bases, pela simplificação que isso permite no cálculo da necessidade de calagem, tornando-o mais flexível (RAIJ, 1981; QUAGGIO et al., 1985a), em comparação ao cálculo proposto por CATANI e GALLO (1955), que utilizava a relação entre pH e a saturação por bases para calcular a necessidade de calagem até pH 6,5.

Do ponto de vista químico, a necessidade de calagem pode ser definida como a quantidade de calcário ou corretivo da acidez do solo para aumentar o pH, ou a saturação por bases, de uma condição ácida inicial, a um valor desejado, supostamente adequado para o crescimento ótimo das plantas. Esse valor ótimo é estabelecido pela pesquisa agrônômica e é afetado pela espécie ou cultivar, o sistema de produção e a matéria orgânica do solo. O importante, no cálculo da necessidade de calagem tendo como base a elevação da saturação por bases, é a flexibilidade do cálculo para acomodar qualquer situação.

Assim, a quantidade de calcário a aplicar, para elevar a saturação por bases do solo de um valor inicial V_1 a um valor desejado V_2 , é calculada pela seguinte expressão:

$$NC = [CTC (V_2 - V_1)] / (10 \text{ PRNT}) \dots\dots\dots (1.5)$$

A necessidade de calagem, NC, é dada em $t \text{ ha}^{-1}$ de CaCO_3 , a CTC é expressa em $\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$, e o PRNT, o poder relativo de neutralização total do corretivo, é expresso em porcentagem dessa representação. Note-se que o cálculo permite acomodar qualquer valor que se adote para V_2 .

Quando a necessidade de calagem é calculada apenas para neutralizar o alumínio, teoricamente a saturação por bases alcançaria valores apenas ao redor de 40% (CAMARGO e RAIJ; 1976), mas na prática, os resultados no campo são ainda menores, conforme mostrado no trabalho de RAIJ e QUAGGIO (1997). Na maioria dos casos, a aplicação de calcário para neutralizar alumínio é insuficiente, já que as culturas podem responder a aplicações de calcário bem mais elevadas, chegando a dosagens para elevar a saturação por bases a mais de 70%, conforme mostrado entre outros por RAIJ et al. (1977), CAMARGO et al. (1982) RAIJ et al. (1983), QUAGGIO et al. (1985b). O assunto foi revisado por RAIJ (1991b) e RAIJ e QUAGGIO (1997). Ressalte-se a necessidade de adubação adequada, inclusive com micronutrientes, para que o efeito da calagem possa manifestar-se sobre a produção em sua plenitude.

Um dos pontos importantes do método aqui apresentado é a determinação indireta da acidez total pelo método do tampão SMP (RAIJ et al., 1979; QUAGGIO et al., 1985a), que permite o cálculo de $H + Al^{3+}$ a partir de uma determinação de pH de suspensão de solo com o tampão SMP. Recorde-se que soluções-tampão resistem a mudanças de pH quando pequenas quantidades de ácido ou base são adicionadas a ela. A solução-tampão SMP, desenvolvida por Shoemaker, McLean e Pratt (SHOEMAKER et al., 1961) contém uma mistura de reagentes que faz com que a curva de neutralização seja uma reta, no intervalo de valores de pH de interesse em solos ácidos.

O método de determinação de calagem, pelo uso de soluções-tampão, como o que emprega a solução SMP, é organizado de forma a permitir a conversão direta de quantidades de calcário a aplicar com base no pH de suspensão de solo com o tampão SMP. O uso de soluções-tampão para a determinação da necessidade de calagem resulta em método muito simples para uso em laboratórios de rotina, já que requer uma simples medida de

pH. Por outro lado, não são dadas outras informações que permitam entender as razões para as quantidades recomendadas. Detalhes sobre a calibração do método SMP, para algumas regiões do Brasil, são apresentadas por RAIJ (1991a). O trabalho de QUAGGIO et al. (1985a) inovou no sentido de utilizar o tampão SMP para a determinação da acidez total dos solos. Dessa forma, o método mantém os aspectos práticos do uso do tampão para a determinação da necessidade de calagem, mas torna-se muito mais informativo e flexível, através do uso da equação 1.5.

Acidez do subsolo e sais solúveis

Nas mais recentes recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo (RAIJ et al., 1996) constam, para algumas culturas, a recomendação de gesso, com base na análise química da camada de solo de 20-40 cm de profundidade. Nesses casos, para decidir sobre a aplicação de gesso, são necessárias as determinações de saturação de alumínio e teores de cálcio. Maiores informações sobre o uso de gesso na agricultura foram reunidas em RAIJ (1988). De qualquer forma, como a camada de solo de 20-40 cm não necessita determinação de fósforo, é conveniente realizar a extração dos cátions trocáveis, Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Al^{3+} com a solução extratora de cloreto de amônio, utilizando o protocolo analítico descrito no Capítulo 12. Esse extrato serve, também, para a determinação de Na^+ , e pode ser usado para a camada superficial do solo, em laboratórios que preferam utilizar a extração com resina apenas para P.

O capítulo 20 apresenta a determinação da condutividade elétrica de solo e de cátions solúveis em solos. A condutividade elétrica serve para estimar a quantidade de sais presentes no solo. É um atributo muito usado para avaliar se o solo tem excesso de sais, que prejudicam o crescimento das culturas. A determinação dos cátions solúveis serve para o cálculo da razão de adsorção de sódio, parâmetro de importância para avaliar e prevenir o excesso de sódio, que causa a deterioração da estrutura do solo pela dispersão da argila. Embora a salinidade não seja problema para São Paulo em cultivos a céu aberto, vem aumentando de importância em cultivos protegidos, nos quais não há lixiviação para remoção dos sais do solo. Além disso, os laboratórios de análise de solo devem estar preparados para receber amostras de todas as partes do País e até do exterior e, assim, a determinação da condutividade elétrica deve fazer parte das alternativas oferecidas. Optou-se, neste livro, por três alternativas. Uma delas, a que realiza medidas no extrato de saturação, pode ser

considerada referência internacional, sendo adotada pela Embrapa Solos (CLAESSEN, 1997). Trata-se da determinação que mais de perto se aproxima da solução do solo, dentro do que é possível fazer na prática. As outras determinações descritas, as dos extratos 1 + 2 (SONNEVELDT et al., 1990) e 1:5 (RAYMENT e HIGGINSON, 1992), eventualmente poderão ser utilizadas em solos e substratos, pela conveniência operacional. Para isso, contudo, será necessário verificar se os resultados apresentam relação consistente com os do extrato de saturação ou desenvolver critérios próprios de interpretação.

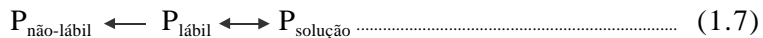
Extração de fósforo com a resina trocadora de íons

O fósforo é um elemento que forma compostos de baixa solubilidade em solos, resultando em teores baixos na solução do solo, em equilíbrio com a fase sólida. Disso decorrem as características de absorção do elemento pelas plantas que, de certo modo, determinam a dificuldade em estabelecer extratores adequados. Pode-se utilizar a seguinte representação:



A raiz da planta, ao absorver o fósforo da solução, rompe o equilíbrio existente entre o P da solução do solo e o P da fase sólida do solo, promovendo o deslocamento do equilíbrio para a direita. Os íons fosfato, em solução, movem-se por difusão em direção à raiz, atraídos por um gradiente negativo de concentração. Como a quantidade total de P existente na solução do solo, a um dado momento, é em geral muito baixa, a nutrição das plantas em fósforo depende da dissolução ou dessorção de fosfato da fase sólida do solo. Dessa forma, os extratores de fósforo de solos buscam avaliar a parte do fósforo da fase sólida, em geral o fósforo inorgânico ligado a Fe, Al e Ca, que pode dissolver e ficar disponível para as plantas. O número de trabalhos buscando comparar ou desenvolver extratores para fósforo em solos é muito elevado, como pode ser verificado em alguns artigos de revisão (RAIJ, 1978; FIXEN e GROVE, 1990; RAIJ, 1994, RAIJ, 1998; SILVA e RAIJ, 1999).

É importante introduzir mais um conceito, para ilustrar melhor a questão da análise de P em solos. Trata-se do conceito de P lábil (LARSEN, 1971; RAIJ, 1991a; NOVAIS e SMITH, 1999), que pode ser apresentado da seguinte maneira:



A equação indica a existência de uma parte do fósforo do solo como lábil e que pode passar para a solução com a qual está em equilíbrio, ou a uma forma de P não-lábil de forma irreversível, representando o chamado “fósforo fixado”. Esse é um modelo - na prática as coisas não são tão simples - mas servirá para explicar como funciona a avaliação da disponibilidade de fósforo no solo para as plantas.

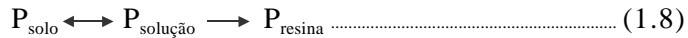
A maioria dos extratores químicos retira parte do fósforo da fase sólida ($P_{\text{não-lábil}} + P_{\text{lábil}}$ na equação 1.7), dissolvendo principalmente o P adsorvido ou existente próximo da superfície das partículas de solo. O que em geral determina a maior ou menor dissolução é a capacidade dos reagentes em dissolver determinadas formas de fósforo do solo, sejam elas lábeis ou não. Assim, ácidos são mais eficazes na dissolução de fosfatos de cálcio. A presença de ânions, como fluoreto, hidroxila e, em menor escala, lactato, citrato e bicarbonato, que atuam como trocadores de ligantes, favorece a liberação do fósforo ligado a ferro e alumínio. Recorde-se que, enquanto na troca de cátions estes encontram-se retidos no solo apenas por atração de cargas elétricas, no caso da troca de ligantes, aplicada a alguns ânions, sua interação com a superfície do solo se dá através de ligações de caráter covalente, portanto muito estáveis, principalmente para fosfato. De qualquer forma, o desejável de um extrator é que ele retire do solo apenas o P lábil, esquematizado na equação 1.7.

Há outra informação, também pertinente à solubilidade de fosfatos em solos e sua extração. Trata-se da influência do pH na solubilidade de fósforo em solos. Os fosfatos de ferro e alumínio têm sua solubilidade diminuída em condições mais ácidas, ou de pH baixo, enquanto os fosfatos de cálcio, ao contrário, têm a solubilidade aumentada com a diminuição do pH e, portanto, aumento da acidez. O resultado prático é o fato conhecido de que a solubilidade de P em solos e, portanto, a disponibilidade, é máxima em torno de pH 6 (OLSEN e KHASAWNEH, 1980).

O método de extração de P com resina trocadora de íons tem características peculiares que a maioria dos outros extratores não apresentam, o que lhe dá maior consistência teórica. A extração de P de solos com a resina de troca aniônica, proposta inicialmente para a análise de solo por AMER et al. (1955), foi avaliada detalhadamente por MOSER et al. (1959). A adaptação para a análise de rotina foi feita por COOKE e HISLOP (1963) e por RAIJ e QUAGGIO (1983). A resina tem sido avaliada para a extração de diversos elementos de solos, além do fósforo (RAIJ, 1998). O artigo de SKOGLEY (1996) apresenta uma descrição das aplicações da resina de troca iônica em estudos de solos e ambientais, mas ressalte-se que o método

sempre continuou sendo considerado uma opção de pesquisa, sem uso generalizado em análise de solo de rotina, por dificuldades operacionais. Esse problema foi resolvido com o desenvolvimento de um protocolo analítico viável em laboratórios de rotina de análise de solo (RAIJ e QUAGGIO, 1983; RAIJ et al., 1986).

Para ilustrar a extração de P do solo com a resina de troca iônica, a equação 1.7 pode ser escrita da seguinte forma:



Portanto, há similaridade com a equação 1.6. Enquanto naquela equação o dreno de P era a raiz, no processo de extração com resina, representado pela equação 1.8, o dreno é a resina. Note-se que nenhum reagente químico é incluído no sistema e a transferência de P do solo para a resina se dá através da solução, inicialmente água destilada, com um período de agitação de 16 horas. No caso da absorção pela raiz, ocorre um processo de difusão e há necessidade de tempo para que a transferência se realize, durante o ciclo da cultura. No caso da resina, embora a difusão também ocorra, o constante revolvimento da suspensão de solo, resina e água, pelo período de 16 horas, garante a transferência em menor tempo. De qualquer forma, as correlações entre índices biológicos de disponibilidade de P em solos, principalmente P absorvido por plantas, e os teores no solo por diferentes processos de extração, apresentam-se amplamente favoráveis para a resina, em quaisquer condições de solos, como é mostrado em diversas revisões sintetizando o assunto (RAIJ, 1978; SIBBESEN, 1983; FIXEN, 1990; RAIJ, 1998; SILVA e RAIJ, 1999). Essa afirmação é comprovada pelos dados mostrados na Tabela 1.2.

As diferenças são de magnitude não verificada na comparação de métodos para nenhum outro nutriente, ou seja, o método de extração de P com resina de troca iônica apresenta grau de predição da disponibilidade do nutriente muito superior aos outros métodos, sendo também versátil, podendo ser adotado para qualquer tipo de solo.

O trabalho de RAIJ et al. (1986), em que foi apresentado o protocolo analítico hoje em uso nos laboratórios brasileiros, fornece diversas informações sobre o método da resina. Nele é reproduzida uma figura do trabalho de GRANDE et al. (1986), na qual são comparados os métodos Mehlich-1 e resina em solos de várzea cultivados com arroz inundado em vasos. O coeficiente de correlação entre P absorvido pelo arroz e o P determinado pela análise de solo foi de 0,42 (ns) para o método Mehlich-1

Tabela 1.2. Eficiência dos extratores de P do solo, avaliada pela correlação entre índices biológicos e os teores de P no solo, por diferentes métodos, em 70 trabalhos da literatura mundial

Método	Coeficiente de determinação para solos		
	Ácidos	Alcalinos e neutros	Não especificados
		%	
Resina	84	83	69
Olsen	47	52	58
Mehlich-1	56	39	41
Bray 1	53	25	48

Adaptado de SILVA e RAIJ, 1999.

e de 0,98 para a resina. Deve ser lembrado que a diagnose da disponibilidade de P em solos cultivados com arroz inundado é reconhecidamente um problema difícil e o trabalho de GRANDE et al. (1986) parece apontar para uma solução através do uso da resina.

Os extratores ácidos, como Mehlich-1 e H_2SO_4 , têm também o inconveniente de dissolverem resíduos de fosfatos naturais aplicados ao solo. Esse problema tornou-se mais importante, recentemente, pela aplicação dos chamados fosfatos naturais reativos na superfície do solo no plantio direto e para culturas perenes. Nessas condições, o fosfato aplicado na superfície do solo, que em geral apresenta pH elevado pela aplicação de calcário também na superfície, encontra condições precárias de dissolução. Dessa forma, as amostras de solo encaminhadas ao laboratório, podem conter partículas de fosfato natural que, no processo de análise de solo, serão dissolvidas no extrator Mehlich-1, fornecendo resultados altos, mesmo em condições de deficiência de P no solo (RAIJ e DIEST, 1980). O trabalho de RAIJ et al. (1986) mostra dados de um experimento no qual fica demonstrado que o uso de resina saturada com H^+ resulta em meio ácido que promove a dissolução de fosfatos naturais do solo; esse fato ocorre em menor grau com o método de rotina, em que a resina é tratada com bicarbonato de sódio e o pH da suspensão é em torno de 7.

Outro grave problema dos extratores ácidos, como o Mehlich-1 e ácido sulfúrico, é a extração de teores muito baixos de P em solos argilosos que contêm teores suficientes de P disponível para as culturas. Foi esse o problema, muito conspícuo em Latossolos Roxos de baixa fertilidade, o

qual motivou a pesquisa, iniciada em 1973, e que resultou no método da resina hoje em uso rotineiro. No trabalho de RAIJ et al. (1986) são mostradas curvas de calibração de algodão, baseadas em experimentos desenvolvidos em vários locais, diversos em Latossolos Roxos (Figura 1.1). Para o extrator H_2SO_4 $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ o coeficiente de correlação observado foi de $0,70^{**}$, ao passo que para a resina foi de $0,85^{**}$. Mas, nesse caso, a comparação dos coeficientes de correlação não é suficiente para elucidar o assunto.

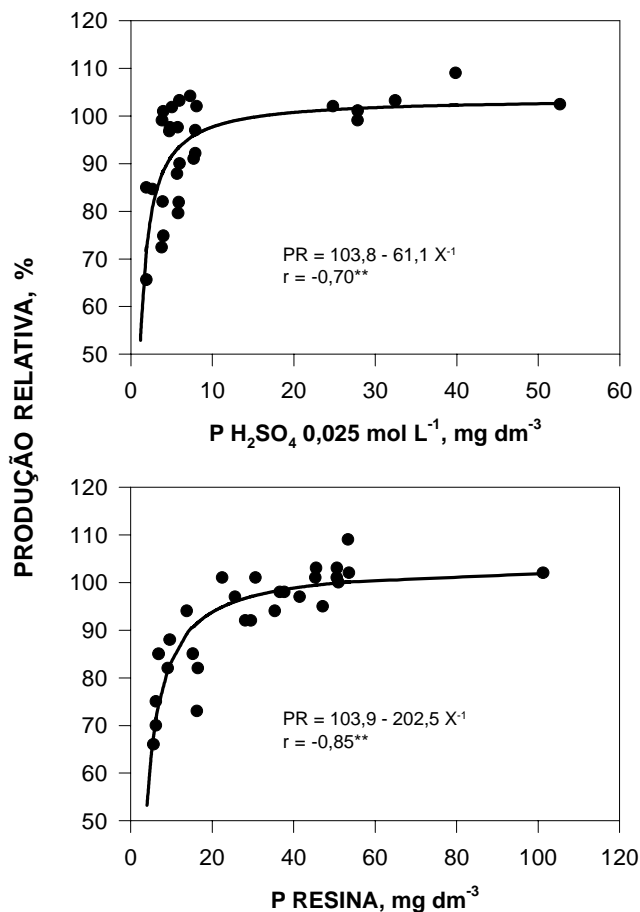


Figura 1.1. Produção relativa de algodão em resposta à adubação fosfatada em função dos teores de P no solo determinados por extrator ácido ou por resina de troca iônica. Cada ponto no gráfico representa um experimento desenvolvido em condição de campo. (Adaptado de RAIJ et al., 1986).

Na curva de calibração, para o extrator ácido, ocorreram vários pontos em torno de 5 mg dm^{-3} de P com valores de produção relativa de 70 a 100%, ou seja, teores muito baixos no solo em situações em que a planta indicava altas disponibilidades de P. Com a resina, os pontos com 100% de produção relativa correspondem a cerca de 50 mg dm^{-3} no solo, o que representa, na prática, a elevação de duas classes de interpretação, de teores muito baixos a altos, se forem considerados os critérios para o extrator ácido (INSTITUTO AGRONÔMICO, 1977) e para a resina (RAU et al., 1985). Esse fato tem alto impacto econômico, pela redução das doses recomendadas de adubo fosfatado que a análise pelo método da resina propicia.

O princípio de extração da resina, em comparação com extratores ácidos, fica mais claro pelos dados da Tabela 1.3, que mostra a extração de P em dois solos de experimento de algodão, empregando a resina saturada com ácido e com bicarbonato de sódio.

Os resultados da Tabela 1.3 mostram que o meio ácido não é adequado para a extração de P em solos como os do exemplo. No solo 1, sem aplicação de P, houve produção alta de algodão, de 3.678 kg ha^{-1} , e essa produção não sofreu acréscimo pela adubação, evidenciando que o solo continha P disponível suficiente para a cultura. A extração de P do solo desse experimento, usando a resina tratada com HCl e 16 horas de agitação, com pH da suspensão de 3,4, permitiu a extração de apenas 3 mg dm^{-3} de P, um valor próximo dos 5 mg dm^{-3} dos casos da curva de calibração discutida anteriormente, com valores de produção relativa de 100%. Quando se utilizou a resina tratada com bicarbonato, o pH da suspensão foi de 6,8 e o teor de P de 36 mg dm^{-3} . Esses resultados estão coerentes com as questões de solubilidade de P, já discutidas, e deixam claro que extratores ácidos não são os mais indicados para a extração de P de solos em que

Tabela 1.3. Efeito do pH da suspensão de resina e solo na extração de P de amostras de solo de dois experimentos de algodão

Solo	Algodão em caroço		Resina tratada com HCl		Resina tratada com NaHCO_3	
	Sem P	Com P	pH	P	pH	P
	— kg ha^{-1} —			mg dm^{-3}		mg dm^{-3}
1	3.678	3.633	3,4	3	6,8	36
2	2.058	2.244	3,3	2	6,8	12

Fonte: RAU et al., 1986.

predominam os fosfatos de ferro e alumínio, como é o caso dos solos do Estado de São Paulo e de outras regiões tropicais úmidas.

Um dos fatos conhecidos é o aumento da disponibilidade de fósforo em alguns solos pela calagem. O problema é a diagnose desse fato através da análise de solo. Na prática, em trabalho de RAIJ e QUAGGIO (1990), foi demonstrado que a resina indica esse efeito, mas os extratores Mehlich-1, Bray-1 e Olsen não, conforme pode ser visto na Tabela 1.4, com os dados de um dos quatro experimentos apresentados pelos autores.

O método da resina evidentemente é mais complexo daquele que usa o extrator Mehlich-1, e esta parece ser a única restrição para seu uso. Contudo, embora a literatura mundial sempre se refira ao método da resina como bom para avaliar a disponibilidade de P, mas inadequado para uso em análise de rotina, cabe ressaltar que o protocolo descrito por RAIJ e QUAGGIO (1983) foi publicado no exterior (RAIJ et al., 1986) apenas após a confirmação de sua viabilidade, pelo uso em rotina por alguns anos.

O método foi viabilizado pela solução do difícil problema prático, que era separar a resina do solo após 16 horas de agitação em suspensão com água. Para isso realiza-se a desagregação da terra, por meio de bolas de vidro antes da adição da resina. Isso permite a separação, por peneiramento, da resina do solo após a agitação de 16 horas.

Além disso, desenvolveram-se equipamentos específicos para o método da resina, descritos no Capítulo 4. A adoção do método por 78 laboratórios brasileiros de análise de solo até 2000 confirma a viabilidade de uso em rotina.

Tabela 1.4. Efeito do pH do solo, alterado pela calagem, em produções e teores foliares de P em soja, nos teores de fósforo no solo avaliados por diversos extratores

pH em CaCl ₂	Produção de soja kg ha ⁻¹	Teor de P nas folhas mg kg ⁻¹	P no solo para quatro métodos			
			Resina	Mehlich-1	Bray-1	Olsen
			mg dm ⁻³			
4,5d	1.734a	2,35b	16c	9a	20a	18a
4,9c	2.246b	2,69ab	19bc	8a	22a	15ab
6,1b	2.483bc	2,88a	23b	8a	20a	13ab
6,6a	2.622c	2,85a	34a	10a	24a	12b

Fonte: RAIJ e QUAGGIO, 1990. Teste de Duncan, p < 0,05.

Por outro lado, nesse caso de dois métodos de eficiências tão discrepantes, Mehlich-1 e resina, cabe avaliar o benefício econômico para o usuário da análise de solo ao ter o fósforo determinado por um método mais eficiente.

A análise de solo, em São Paulo, vinha sofrendo descrédito pelos desencontros dos resultados de análise de solo e das recomendações de calagem e adubação, com as observações práticas. Esse fato talvez explique, em parte, a estagnação e até declínio do número de amostras de solo analisadas no período de 1972 a 1981 (Tabela 1.1).

No caso dos pontos de produção relativa alta discutidos para as duas curvas de calibração e, portanto, ausência de resposta à adubação fosfatada, a mudança de duas classes de interpretação, significa no mínimo economia de 40 kg ha⁻¹ de P₂O₅ por plantio. Como a análise de solo em geral é feita para pelo menos dois plantios, e a amostra pode representar até 10 hectares, tem-se que a economia pode chegar a ser de até 800 kg de P₂O₅, por uma simples análise de solo. Em solos tratados com fosfatos naturais, caso o extrator Mehlich-1 indique teores de P mais altos do que a realidade, a recomendação de aplicações insuficientes de fósforo na adubação trará prejuízo ainda mais grave, pela perda de produtividade, que causa maior impacto na economia de produção do que o uso de doses menores de adubo.

Finalmente, cabe ressaltar a necessidade do diagnóstico acurado da disponibilidade de P nos casos de aplicação das técnicas de agricultura de precisão, pois esse nutriente, juntamente com a acidez, é um dos fatores mais importantes a ser considerado.

Cátions trocáveis, matéria orgânica, nitrogênio e enxofre

Os cátions trocáveis, em solos que não contém calcário ou sais solúveis em quantidades altas, são facilmente extraídos de solos por diversos extratores. Assim, RAIJ et al. (1986) mostraram que os mesmos resultados de Ca e Mg foram obtidos na extração por resina, acetato de amônio 1 mol L⁻¹, cloreto de potássio 1 mol L⁻¹, e os mesmos resultados de potássio com resina, acetato de amônio 1 mol L⁻¹ e ácido sulfúrico 0,025 mol L⁻¹. Por essa razão, não é aconselhável indicar, para os cátions trocáveis, o método de extração, a não ser que isso seja indispensável, ou seja, deve-se dizer simplesmente cálcio, magnésio, potássio e sódio trocáveis. Os cátions trocáveis, principalmente K e Mg, são bons indicadores da disponibilidade em solos (RAIJ, 1981; CANTARELLA et al., 1998).

A determinação da matéria orgânica, pelo método descrito no capítulo 9, baseia-se na oxidação da matéria orgânica do solo em solução de dicromato de sódio e ácido sulfúrico a frio e leitura colorimétrica da cor verde do íon Cr(III) decorrente da redução pelo carbono orgânico (QUAGGIO e RAIJ, 1979).

A matéria orgânica, no Estado de São Paulo, não tem sido usada para a previsão da disponibilidade de nitrogênio para as culturas, pelas razões discutidas por CANTARELLA e RAIJ, 1986) e por CANTARELLA et al. (1998). A sua determinação, na análise de solo de rotina, é feita com o fim de avaliar a origem da amostra de solo, ter uma estimativa grosseira da textura e, ainda, aferir outros atributos do solo, por exemplo, a capacidade de troca de cátions, o que é muito útil na checagem de resultados no laboratório. As determinações de nitrogênio total e de nitrogênio inorgânico foram incluídas pela sua importância em trabalhos de pesquisa. No caso do nitrogênio inorgânico, seu uso para a previsão da disponibilidade de N para as culturas, é uma possibilidade que vem sendo avaliada na prática, mas a análise com certeza será feita em amostras coletadas especificamente para esse fim, devido às particularidades de manuseio e a sua preservação, e não nas amostras utilizadas para as demais determinações. O método escolhido para a determinação de N - destilação a vapor - é relativamente trabalhoso, mas exige equipamentos acessíveis, fáceis de operar, produzindo resultados de boa qualidade.

A determinação do enxofre baseia-se na extração de sulfato de amostras de terra por uma solução de fosfato de cálcio, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, e quantificação por turbidimetria provocada pela presença de BaSO_4 , formado pela reação do S-SO_4^{2-} extraído das amostras de terra com $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. O fosfato tem a vantagem de ser um ligante muito mais fortemente retido no solo que o sulfato, o que promove uma extração eficiente, mesmo com a solução de fosfato de cálcio de baixa concentração. O cálcio flocula os colóides do solo, permitindo a obtenção de extratos límpidos, muito importante no método turbidimétrico.

Muitos trabalhos de pesquisa demonstraram a eficiência do fosfato de cálcio para extrair o sulfato. Para solos com pH alto ou contendo CaCO_3 , a extração com fosfato de cálcio em ácido acético mostrou-se eficiente (HOEFT et al., 1973), mas para solos ácidos, o ácido acético parece não ser necessário. A extração de sulfato com fosfato de cálcio foi também utilizada no Havai por Fox et al. (1987), ressaltando-se que os solos derivados das cinzas vulcânicas daquela região, ricos em alofanos, tem alta capacidade de reter sulfatos, mas também fosfatos.

Boro em água quente

Os micronutrientes, por não se encontrarem em solução em formas altamente ionizadas, como os cátions trocáveis, tendem a ter um comportamento um pouco mais próximo do fósforo. Assim, as plantas absorvem os micronutrientes da solução do solo, cujos teores estão em equilíbrio com a fração dos micronutrientes da fração sólida. Pela análise do solo procura-se determinar aquela porção de cada micronutriente no solo que, sendo lábil, possa ser considerada disponível. Contudo, pelos baixos teores existente no solo, as dificuldades analíticas são consideráveis, para detecção de teores baixos e para evitar contaminações.

As formas dos micronutrientes que se tornam disponíveis para as plantas podem ser descritas como solúveis em água, trocáveis, absorvidas ou complexadas (HODGSON, 1963). Na prática, é impossível determinar com precisão a forma específica de um determinado nutriente. Assim, várias soluções extratoras são continuamente testadas, a fim de encontrar uma que seja mais eficiente em simular o poder absorvente dos micronutrientes pelas raízes.

No caso do boro, o método de extração com água quente, proposto por BERGER e TRUOG (1939) é, até hoje, o mais usado e sempre um ponto de referência obrigatório para a comparação com outros processos de extração de boro (RIBEIRO e TUCUNANGO SARABIA, 1984, BATAGLIA e RAIJ, 1990; ABREU et al., 1994a, SILVA e FERREIRA, 1998). Em Minas Gerais, RIBEIRO e TUCUNANGO SARABIA (1984), trabalhando com cinco latossolos que receberam adição de boro e cultivando sorgo, obtiveram coeficientes de correlação entre B-solo e B-planta de 0,65 para água quente e 0,58 para o Mehlich-1. BATAGLIA e RAIJ (1990) testaram os extratores Mehlich-1, HCl, CaCl₂ e água quente para avaliar a disponibilidade de boro em 26 amostras de solos do Estado de São Paulo; concluíram que o extrator Mehlich-1 foi menos eficiente que a água quente e o cloreto de cálcio.

O extrator Mehlich-1 tem sido atraente para os laboratórios devido a sua praticidade - em um mesmo extrato podem-se determinar vários elementos (P, K, B, Cu, Fe, Mn e Zn). Além disso, em alguns experimentos, principalmente naquelas amostras de solo que receberam doses crescentes de boro, o extrator Mehlich-1 tem-se comportado de maneira semelhante à água quente. No Rio Grande do Sul, BARTZ e MAGALHÃES (1975), trabalhando com sete amostras de solos que receberam adição de boro, constatarem os seguintes valores do coeficiente de correlação, entre B-solo e B-alfafa: água quente (0,83); Mehlich-1 (0,87); H₂SO₄ 0,025 mol L⁻¹ (0,89);

HCl 0,05 mol L⁻¹ (0,83). Questiona-se se tais resultados serão reproduzidos em solos com baixos teores em boro, faixa de maior interesse agrônômico. Devido à baixa concentração desse elemento no extrato, na relação solo: solução (Mehlich-1) de 10:1 são comumente encontrados problemas analíticos, principalmente para os teores mais baixos, de maior interesse prático, e os resultados acabam sendo muito variáveis. A faixa de teores na qual a deficiência de boro ocorre, bastante baixo, indica que é importante a determinação precisa do elemento para diagnosticar situações de baixa disponibilidade do nutriente no solo.

O método da água quente é considerado adequado para diagnosticar a disponibilidade de boro, mas apresenta problemas na análise de solo de rotina, por ser moroso, pouco reprodutível e requerer condições especiais de análise. Dentre as dificuldades associadas à extração com água quente sob sistema de refluxo, podem ser mencionadas as seguintes: (a) necessidade de vidraria isenta de boro, de difícil obtenção e alto custo; (b) dificuldade em analisar um grande número de amostras por dia; (c) dificuldade no controle preciso de temperatura nas etapas de aquecimento e resfriamento da suspensão do solo.

Objetivando implementar o método da água quente, em condições rotineiras dos laboratórios, algumas propostas de modificação na etapa de extração de boro em solos foram sugeridas nos últimos anos. FERREIRA e CRUZ, citados por CRUZ e FERREIRA (1984), com o objetivo de eliminar a ebulição sob condensador de refluxo, propuseram o emprego de agitação da suspensão solo-água por cinco minutos em banho-maria, a aproximadamente 70 °C. Os autores obtiveram correlação significativa ($r = 0,75$) entre o método convencional e a técnica modificada. MAHLER et al. (1984) substituíram os vidros por plásticos e o aquecimento sob refluxo pelo aquecimento em béqueres com água, encontrando vantagens devido às facilidades de manipulação, menor trabalho, baixo investimento inicial de equipamento e melhor reprodutibilidade dos resultados. ABREU et al. (1994a) usaram saquinhos de plástico no lugar de vidros e o forno de microonda caseiro como fonte de aquecimento.

A correlação obtida entre B extraído usando o método convencional (sob refluxo) e o forno de microonda foi de 0,98. Além disso, a extração de boro foi mais rápida, com maior sensibilidade e reprodutibilidade. O coeficiente de variação dos resultados foi de 19,2% usando o sistema de refluxo e de apenas 4,2% com o forno de microonda. Os altos valores de coeficiente de variação obtidos, usando o sistema de refluxo, foram devidos às dificuldades de identificar com precisão o início do tempo de refluxo.

Normalmente, a identificação é feita visualmente considerando o movimento de bolhas em suspensão. Pelo fato de a extração de boro ser muito afetada pelo tempo de aquecimento (ODOM, 1980), tal processo é muito mais sujeito a erros. Por outro lado, a extração de B com o forno de microonda de uso doméstico, barato e facilmente encontrado, tem as condições de aquecimento mais controladas, é menos afetado pelos erros e, conseqüentemente, mais reprodutível.

Outro problema encontrado na extração de boro pelo método original da água quente é a dispersão da argila. Para solucionar esse problema adiciona-se um cátion floculante, normalmente cálcio em forma de cloreto. Verificou-se que, ao utilizar o forno de microonda como fonte de aquecimento para extração de boro, o cloreto de cálcio provocou resultados menos reprodutíveis e muita interferência na determinação por espectrometria de plasma. O cloreto de bário revelou-se uma alternativa que evita esses problemas.

Diante do exposto, adotou-se o método para uso rotineiro no laboratório do Instituto Agrônômico, usando a solução de cloreto de bário e como fonte de aquecimento, o forno de microonda caseiro para extração de boro em solos, devido a sua eficiência, sensibilidade e reprodutibilidade (ABREU et al., 1994a).

Extração de zinco, cobre, ferro e manganês com solução de DTPA

A escolha do extrator DTPA pH 7,3 (LINDSAY e NORVELL, 1978) para avaliar a disponibilidade de cobre, ferro, manganês e zinco em solos, atualmente adotado pelo IAC, levou em conta o adequado embasamento teórico do método e os resultados das pesquisas desenvolvidas em São Paulo e nos demais Estados brasileiros. Além disso, deve-se considerar a ampla adoção do método em nível mundial.

O agente quelante DTPA oferece a mais favorável combinação das constantes de estabilidade para complexação simultânea de cobre, ferro, manganês e zinco (NORVELL e LINDSAY, 1972). O princípio de extração baseia-se na combinação do agente quelante com íons metálicos livres na solução do solo, formando complexos solúveis e, conseqüentemente, reduzindo a atividade dos íons metálicos em solução. Como os metais em solução estão em equilíbrio com a fase sólida, ocorre dessorção ou dissolução para manutenção do equilíbrio. A quantidade de metais que acumula na solução de DTPA, na forma de quelatos, durante a extração, é função da atividade do íon metálico em solução (fator intensidade) e da

habilidade do solo em reabastecer aqueles íons (fator capacidade). Ambos os fatores são importantes na determinação da disponibilidade de micronutrientes para as plantas.

Na avaliação da disponibilidade de zinco e cobre, além do DTPA os métodos mais testados no Brasil foram o HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich-1, Mehlich-3 e EDTA. Ressalta-se que com exceção dos trabalhos de LANTMANN e MEURER (1982), BATAGLIA e RAIJ (1994) e ABREU e RAIJ (1996), em todos os demais as amostras de solo receberam adição de zinco (Tabela 1.5). Nesses casos, não há como concluir qual dos extratores estudados seria o melhor para diagnosticar o zinco em solos, uma vez que os valores dos coeficientes de correlação estão muito próximos uns dos outros (Tabela 1.5).

A concentração de zinco na solução do solo é sensível às variações de pH, o que explica a diminuição na absorção de zinco pelas plantas com a elevação do pH do solo (MACHADO e PAVAN, 1987). Para que o método de análise de solo seja eficiente deverá, então, detectar a alteração da disponibilidade de zinco diante das mudanças de pH promovidas pela calagem.

De maneira geral, os extratores ácidos não têm discriminado o efeito da calagem na disponibilidade de zinco. LINS (1975) verificou que o aumento do pH de 5,2 para 6,2 não afetou os teores de zinco extraídos de quatro solos de cerrado pelo extrator Mehlich-1. Da mesma forma, RITCHEY et al. (1986) não verificaram efeito significativo de doses de calcário (7,5, 15 e 22,5 t ha⁻¹) nos teores de zinco extraídos de Latossolo Vermelho-Escuro, pelos extratores HCl 0,1 mol L⁻¹ e Mehlich-1. BATAGLIA e RAIJ (1994) e ABREU e RAIJ (1996), utilizando amostras de solos do Estado de São Paulo, também observaram que as soluções ácidas não foram capazes de discriminar satisfatoriamente o efeito da mudança do pH do solo na disponibilidade de zinco, indicando que nessa situação o método DTPA tem superado as soluções ácidas. Atribui-se sua superioridade ao poder complexante, o que permite o acúmulo de zinco na solução extratora, mesmo existindo atividades baixas do elemento em solução em equilíbrio com formas lábeis.

Os extratores ácidos não têm essa característica, dissolvendo uma parte do zinco do solo, independentemente de seu caráter lábil, de maneira similar ao que se observa com fósforo. OLIVEIRA et al. (1999) verificaram que os extratores DTPA e Mehlich-3 revelaram maior sensibilidade às características do solo relacionadas com o fator capacidade (poder tampão) e os extratores Mehlich-1 e HCl 0,1 mol L⁻¹ apresentaram baixa sensibilidade e menor correlação com essas características.

Tabela 1.5. Coeficientes de correlação entre zinco e cobre na planta e zinco e cobre em amostras de solos brasileiros extraídos com diferentes soluções

HCl 0,1 mol L ⁻¹	Soluções extratoras				Referência
	Mehlich-1	DTPA	EDTA	Mehlich-3	
Zinco					
0,79	0,79	-	0,85	-	LANTMANN e MEURER (1982)
0,48	0,63	-	0,75	-	LANTMANN e MEURER (1982)
0,80	-	0,89	0,87	-	MURAOKA et al. (1983)
-	0,40		0,74	-	RIBEIRO e TUCUNANGO SARABIA (1984)
0,73	0,75	NS	0,65	-	PAULA et al. (1991)
0,85	0,85	0,87	-	-	BUZETTI (1992)
0,58	0,57	0,61	0,52	-	BATAGLIA e RAIJ (1994)
-	0,61	0,71	-		ABREU e RAIJ (1996)
Cobre					
0,70	0,47	0,62	-	0,56	GALRÃO e SOUZA (1985)
NS	NS	-	-	-	BARBOSA FILHO et al. (1990)
0,96	0,96	0,97	-	-	GIMENEZ et al. (1992)
-	0,60	0,88	-	0,89	ABREU et al. (1996b)
-	0,67	0,55	-	0,58	ABREU et al. (1996b)

Para o cobre, os resultados da Tabela 1.5 apontam para ligeira superioridade dos métodos HCl 0,1 mol L⁻¹ e DTPA sobre o Mehlich-1. GALRÃO e SOUSA (1985) observaram que, apesar do extrator Mehlich-1 ter apresentado correlação significativa entre Cu-solo e Cu-trigo ($r = 0,47$), esse método não foi tão eficiente em discriminar a aplicação de doses crescentes de sulfato de cobre como aconteceu com os extratores DTPA, Mehlich-3 e HCl 0,1 mol L⁻¹. Posteriormente, GALRÃO (1988) confirmou a baixa capacidade de avaliação de cobre pelo extrator Mehlich-1. Entretanto, GALRÃO (1999) verificou que dentre os métodos HCl 0,1 mol L⁻¹, Mehlich-1 e DTPA, este último foi o que apresentou a mais baixa correlação com o rendimento de grãos de soja. GIMENEZ et al. (1992), objetivando avaliar a toxicidade de Cu em mudas de cafeeiro, concluíram que os extratores DTPA e HCl 0,1 mol L⁻¹ apresentaram as melhores correlações com os teores de cobre nas raízes, parte da planta mais sensível à toxicidade.

A análise de solo para manganês e ferro tem sua complexidade aumentada porque a disponibilidade desses elementos é grandemente influenciada pelas reações de oxirredução do solo. Apesar de os coeficientes de correlação entre metal-solo e metal-planta serem baixos, os resultados de pesquisa são animadores, pois mostram a viabilidade da análise de solo como critério diagnóstico para avaliar a disponibilidade de manganês às plantas.

De maneira geral, o comportamento das soluções ácidas e quelantes é bastante parecido, os valores de correlação são muito próximos, o que impede uma definição conclusiva sobre o melhor extrator para manganês. Entretanto, analisando situações mais específicas observa-se que existe uma tendência do DTPA ser boa opção. ABREU et al. (1996b) concluíram que o extrator DTPA 7,3 foi mais eficiente em relação ao Mehlich-1 para avaliar a disponibilidade de manganês às plantas em solos que receberam adubação com esse elemento.

A capacidade do DTPA 7,3 em diferenciar fontes e doses de fertilizantes contendo manganês foi importante porque a concentração desse elemento na planta, característica usada para avaliar a disponibilidade de manganês no solo, sofreu efeito interativo das fontes e doses de manganês. ROSELEM et al. (1992), analisando a relação entre manganês extraído do solo e a concentração desse elemento em plantas de soja, observaram que, quando os níveis de manganês no solo foram modificados pela adição de sulfato de manganês, o extrator DTPA ($r = 0,72$) foi ligeiramente superior ao Mehlich-1 ($r = 0,68$). Resultados semelhantes foram verificados por ABREU et al. (1994b), aplicando doses crescentes de cloreto de manganês (p.a.)

em dez amostras de solo do Estado de São Paulo. Esses autores encontraram coeficientes de correlação entre Mn-plantas de soja e Mn-solo de 0,78, quando utilizaram o DTPA e de 0,71 para o Mehlich-1.

Como são raríssimos os casos de deficiência de ferro em São Paulo, esse elemento recebeu pouca atenção da pesquisa. Geralmente, aproveita-se o extrato usado para determinar o cobre, manganês e zinco disponível em solos para quantificar o ferro. Portanto, as soluções extratoras mais comumente empregadas são as Mehlich-1, DTPA e HCl 0,1 mol L⁻¹.

A extração de DTPA também é usada para a extração de cádmio, chumbo, cromo e níquel, mais por conveniência analítica, aproveitando o mesmo extrator (SOIL AND PLANT ANALYSIS COUNCIL, 1999).

Extração de cádmio, chumbo, cromo e níquel usando ácidos nítrico e clorídrico

Atualmente, a contaminação de solos por metais pesados é um tema bastante discutido, devido à presença desses elementos em diversos materiais adicionados ao solo, principalmente de origem industrial ou de minerações. O problema se agrava quando o solo contaminado é usado para fins agrícolas, pois os metais podem ser absorvidos pelas plantas e entrar na cadeia alimentar.

No Brasil, estudos sobre métodos de análise de solo para avaliar os teores disponíveis de metais pesados, principalmente cádmio, cromo, chumbo e níquel, são bastante incipientes, não existindo procedimentos definidos pela pesquisa. ABREU et al. (1995) verificaram que, em amostras naturais de solos do Estado de São Paulo, os extratores DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3 apresentaram baixa eficiência para avaliar a disponibilidade de cádmio, cromo, chumbo e níquel em amostras de solo não contaminadas, ou seja com teores baixíssimos de metais.

Em se tratando de metais pesados, a quantificação do teor total é importante para indicar a potencialidade de toxidez e possibilita o acompanhamento do enriquecimento do solo por esses elementos, sobretudo naquelas situações em que os solos vêm recebendo aplicações constantes de resíduos urbanos e industriais. Nos Estados Unidos e em alguns países da Europa, a aplicação de resíduos em solos agrícolas é regulamentada, entre outros parâmetros, pelo teor total de metais no solo.

No Estado de São Paulo, em anos passados, a análise do teor total foi muito utilizada em trabalhos de levantamento de solos, empregando-se

o ácido fluorídrico, que inclui também o metal ligado à fração silicatada do solo. Apesar de sua importância, essa técnica não foi implementada em condições de rotina dos laboratórios pela pouca relação entre as concentrações totais de metais e seus respectivos teores nas plantas (MURAOKA, 1984), da morosidade dos métodos e do perigo na manipulação do ácido fluorídrico.

A morosidade, perigo constante na manipulação do ácido fluorídrico, e a dificuldade na adaptação do método às condições rotineiras dos laboratórios foram solucionados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (USEPA, 1986), por meio do método 3050 que emprega $H_2O_2 + HNO_3 + HCl$, sob refluxo. Posteriormente, esse método foi adaptado para a digestão em forno de microonda (método 3051), apresentando a vantagem de menor tempo de digestão, baixo consumo de ácidos e menos problemas de contaminação.

Na digestão pelo método 3050, a matéria orgânica é oxidada pelo H_2O_2 , liberando os metais ligados aos óxidos e a outras frações minerais, com exceção da silicatada. Pelo método 3051, a oxidação da matéria orgânica é feita pelo ácido nítrico sob alta temperatura e pressão, não destruindo a fração silicatada. Apesar disso, os teores quantificados são bem próximos do teor total. Esses métodos têm sido aplicados rotineiramente nos Estados Unidos para determinar o “teor total” de metais em amostras de solos contaminadas por metais pesados. Até o momento, o que de melhor se tem em termos de diagnóstico da contaminação dos solos por metais pesados é a determinação do teor total. Portanto, adotou-se como método-referência para acompanhamento da contaminação antropogênica por metais pesados em solos do Estado de São Paulo, os métodos 3050 e 3051, desenvolvidos pela USEPA. Os extratos podem ser usados para outros elementos, tais como P, K, Ca, Mg, S, Cu, Fe, Mn e Zn, conforme o protocolo analítico apresentado no Capítulo 17.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, C. A. de; ABREU, M. F. de; RAIJ, B. van; BATAGLIA, O. C; ANDRADE, J. C. de. Extraction of boron from soil by microwave heating for ICP-EAS determination. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.25, n.19-20 p.3321-3333, 1994a.
- ABREU, C. A; ABREU, M.F.; RAIJ, B. van; SANTOS, W.R. Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.19, p.463-468, 1995.

- ABREU, C.A. de; NOVAIS, R.F.; RAIJ, B. van; RIBEIRO, A.C. Comparação de métodos para avaliar a disponibilidade do manganês em solos. *Revista brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.18, n.1 p.81-90, 1994b.
- ABREU, C.A. de; RAIJ, B. van. Efeito da reação do solo no zinco extraído pelas soluções de DTPA e Mehlich-1. *Bragantia*, Campinas, v.55, n.2, p.357-363, 1996.
- ABREU, C.A. de; RAIJ, B. van; ABREU, M.F. de; SANTOS, W.R. dos. Efficiency of multinutrient extractants for the determination of available copper in soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.27, p.3-4, p.763-771, 1996a.
- ABREU, C.A. de; RAIJ, B. van; TANAKA, R.T. Fontes de manganês para soja e seus efeitos na análise do solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.20, p. 91-97, 1996b.
- AMER, F.; BOULDIN, D.R.; BLACK, C. A.; DUKE, F. R. Characterization of soil phosphorus by anion exchange resin adsorption and ³²P-equilibration. *Plant and Soil*, The Hague, v.6, p.391-408, 1955.
- BATAGLIA, O.C; RAIJ, B. van. Eficiência de extratores na determinação de boro em solos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.14, n.1, p.25-31, 1990.
- BATAGLIA, O.C; RAIJ, B. van. Soluções extratoras na avaliação da fitodisponibilidade de zinco em solos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.18, n.3, p.457-461, 1994.
- BARBOSA FILHO, M.P.; DYNIA, J.F; ZIMMERMANN, F.J.P. Resposta do arroz de sequeiro ao zinco e ao cobre com efeito residual para o milho. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.14, p.333-338, 1990.
- BARTZ, H.R; MAGALHÃES, A.F. Avaliação da disponibilidade de boro através de soluções extratoras em alguns solos do Rio Grande do Sul. *Agronomia Sulriograndense*, Porto Alegre, v.11, p.89-96, 1975.
- BERGER, K.C.; TRUOG, E. Boron determination in soils and plants using. *Industrial and Engineering chemistry Analytical Edition*, Washington, v.11, p.540-545, 1939.
- BUZETTI, S. Estudo da eficiência de extratores químicos de zinco, no solo, para o milho. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.16, p.367-372, 1992.
- CABALA-ROSAND, P.; RAIJ, B. van. *A análise de solo no Brasil no período 1972-1981*. Campinas, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1983, 53p.
- CAMARGO, A.P. de; RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; ROCHA, T.T. da; NAGAI, V; MASCARENHAS, H.A.A. Efeito da calagem nas produções de cinco culturas de milho, seguidas de algodão e soja. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v.17, n.7 p.1007-1012, 1982.

- CAMARGO, O.A. de; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A; VALADARES, J.M.A.S. *Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas*. Campinas : Instituto Agronômico, 1986. 94p. (Boletim técnico, 116).
- CAMARGO, O.A. de; RAIJ, B. van. Relações entre alumínio trocável, bases trocáveis e pH em solos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 15., Campinas, 1975. *Anais*, Campinas : SBCS, 1976, p. 95-101.
- CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; BATAGLIA, O.C; RAIJ, B. van. Response of citrus to NPK fertilization in a network of field trials in São Paulo State, Brazil. In: INTERNATIONAL CITRUS CONGRESS, 7., 1992. Acireale, Itália. *Proceedings*. Acireale : International Society of Citriculture, 1992, v.2, p.607-612.
- CANTARELLA, H; RAIJ, B. van. Adubação nitrogenada no Estado de São Paulo. In: SANTANA, M. B. M. (Ed.). SIMPÓSIO SOBRE ADUBAÇÃO NITROGENADA NO BRASIL. Ilhéus, 1984. *Anais*. Ilhéus : CEPLAC, SBCS, p.47-79, 1986.
- CANTARELLA, H.; RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A. Situação da análise de solo no Brasil. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 21., 1994. Petrolina. Fertilizantes: insumo básico para agricultura e combate à fome. *Anais*. Petrolina : EMBRAPA-CPATSA/SBCS, 1995. p.9-33.
- CANTARELLA, H.; RAIJ, B. van; QUAGGIO, J. A. Soil and plant analysis for lime and fertilizer recommendations in Brazil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.29, p.11-14; p.1691-1706, 1998.
- CATANI, R.A; GALLO, J.R. Avaliação da exigência de calcário dos solos de São Paulo mediante a correlação entre o pH e a saturação em bases. *Revista de Agricultura*, Piracicaba, v.30, p.49-60, 1955.
- CATANI, R.A.; GALLO, J.R.; GARGANTINI, H. *Amostragem do solo, métodos de análise, interpretação e indicações gerais para fins de fertilidade*. Campinas : Instituto Agronômico, 1955. 22p. (Boletim, 69).
- CLAESSEN, M.E.C. (Org). *Manual de métodos de análise de solo*. 2.ed. Rio de Janeiro : Embrapa CNPS, 1997. 212p.
- COOKE, I.J; HISLOP, J. Use of anion exchange resin for tehe assessment of available soil phosphate. *Soil Science*, Madison, v.96, p.308-311, 1963.
- CRUZ, M.C.P; FERREIRA, M.E. Seleção de métodos para avaliação do boro disponível em solos. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v.19, p.1457-1464, 1984.
- DAVEY, B.J; CONYERS, M.K. Determining the pH of acid soils. *Soil Science*, Madison, p.146, 1988.
- FIXEN, P.E.; GROVE, J.H. Testing soils for phosphorus . In: WESTERMAN, T.L., (Ed.) *Soil testing and plant analysis*. 3rd ed. Madison. Soil Science Society of America, 1990. p.141-180.

- FOX, R.L.; HUE, N.V.; PARRA, A.J. A turbidimetric method for determining phosphate-extractable sulfates in tropical soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.18, p.343-357, 1987.
- GALRÃO, E.Z. Métodos de aplicação de cobre e avaliação da disponibilidade para a soja num latossolo vermelho-amarelo franco-argilo-arenoso fase cerrado. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.23, p.265-272, 1999.
- GALRÃO, E.Z. Resposta do trigo à aplicação de cobre em um solo orgânico de várzea. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.12, p.275-279, 1988.
- GALRÃO, E.Z.; SOUSA, D.M.G. Resposta do trigo à aplicação de cobre em um solo orgânico. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.9, p.149-153, 1985.
- GIMENEZ, S.M.N.; CHAVES, J.C.D.; PAVAN, M.A.; CRUCES, I. I.Toxicidade de cobre em mudas de cafeeiro. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.16, p.361-366, 1992.
- GRANDE, M. A.; CURTI, N.; QUAGGIO, J. A. Disponibilidade de fósforo pelos extratores de Mehlich e resina, em solos cultivados com arroz irrigado. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.10, p.45-50, 1986.
- HODGSON, J.F. Chemistry of micronutrient elements in soils. *Advance in Agronomy*, San Diego, v.15, p.119-159, 1963.
- HOEFT, R.G.; WALSH, L.M.; KEENEY, D.R. Evaluation of various extractants for available soil sulfatur. *Soil Science Society America Proceedings*, Madison, v.37, p.401-404, 1973.
- INSTITUTO AGRONÔMICO. *Tabelas de adubação e calagem das principais culturas econômicas do Estado de São Paulo*. Campinas : Instituto Agrônômico, 1977. 198p. (Boletim, 209).
- LANTMANN, A.F; MEURER, E.J. Estudo da eficiência de extratores para avaliação do zinco disponível para o milho. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.6, p.131-135, 1982.
- LARSEN, S. Residual phosphate in soils. In: HMSO (Ed.). *Residual value of applied nutrients*. London, 1971. p.34-41. (Technical Bulletin, 20)
- LINDSAY, W.L; NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v.42, n.3, p.421-428, 1978.
- LINS, I.D.G. Improvement of soil test interpretations for phosphorus and zinc. Raleigh, 1975. 138p. Tese (Doutorado) - North Carolina State University.
- MACHADO, P.L.O.A; PAVAN, M.A. Adsorção de zinco por alguns solos do Paraná. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.11, p.253-256, 1987.

- MAHLER, R.L.; NAYLOR, D.V; FREDRICKON, M.K. Hot water extraction of boron from soils using sealed plastic pouches. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.15, p.479-492, 1984.
- MOSER, U.S.; SUTHERLAND, W.H; BLACK, C.A. Evaluation of laboratory indexes of adsorption of soil phosphorus by plants. I. *Plant and Soil*, The Hague, v.10, p.356-374, 1959.
- MURAOKA, T. Avaliação dos teores totais de zinco e manganês do solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.8, p.155-158, 1984.
- MURAOKA, T.; NEPTUNE, A.M.L; NASCIMENTO FILHO, V.F. Avaliação da disponibilidade de zinco e manganês do solo para o feijoeiro. I. Zinco. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.7, p.167-176, 1983.
- NORVELL, W.A; LINDSAY, W.L. Reactions of DTPA chelates of iron, zinc, copper, and manganese with soils. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v.40, p.282-286, 1972.
- NOVAIS, R.F; SMITH, T.J. *Fósforo em solo e planta em condições tropicais*. Viçosa : UFV, DPS, 1999. 399p.
- ODOM, J.W. Kinetics of water soluble boron soil test. *Communications Soil Science Plant Analysis*, New York, v.11, p.759-765, 1980.
- OLIVEIRA, M.F.G.; NOVAIS, R.F.; NEVES, J.C.L.; VASCONCELLOS, C.A; ALVES, V.M.C. Relação entre o zinco “disponível”, por diferentes extratores, e as frações de zinco em amostras de solos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.23, p.827-836, 1999.
- OLSEN, S.R; KHASAWNEH, R.E. Use and limitations of physical-chemical criteria for assessing the status of phosphorus in soils. In: STELLY, M. (Ed.). The role of phosphorus in agriculture. Madison : *American Society of Agronomy*, 1980. p.364-410.
- PAULA, M.B.; CARVALHO, J.G.; NOGUEIRA, F.D.; MESQUITA, H.A. Curva de resposta e avaliação de extratores para zinco disponível em solos hidromórficos e aluviais sob arroz inundado. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.15, p.49-55, 1991.
- PECK, T.R.; SOLTANPOUR, P.N. The principles of soil testing. In: WESTERMAN, R. L. (Ed.). *Soil testing and plant analysis*. 3rded. Madison, Soil Science Society of America, 1990. p.1-9.
- QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; RAIJ, B. van. Evolution of the analytical quality of soil testing laboratories integrated in a sample exchange program. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.25, p.7-8, p.1007-1014, 1994.
- QUAGGIO, J. A.; CANTARELLA, H.; RAIJ, B. van. Phosphorus and potassium soil test and nitrogen leaf analysis as a base for citrus fertilization. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, Dordrecht, v.52, p.67-74, 1998.

- QUAGGIO, J. A.; RAIJ, B. van. Comparação de métodos rápidos para a determinação da matéria orgânica em solos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.3, n.3, p.181-184, 1979.
- QUAGGIO, J. A.; RAIJ, B. van; MALAVOLTA, E. Alternative use of the SMP-buffer solution to determine lime requirement of soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.16, n.3, p.245-260, 1985a.
- QUAGGIO, J.A.; RAMOS, W.J.; BATAGLIA, O.C.; RAIJ, B. van; SAKAI, M. Calagem para a sucessão batata-triticale-milho utilizando calcários com teores variáveis de magnésio. *Bragantia*, Campinas, v.44, n.1, p.391-406, 1985b.
- RAIJ, B. van. *Avaliação da fertilidade do solo*. Piracicaba : Instituto da Potassa & Fosfato, Instituto Internacional da Potassa, 1981. 142p.
- RAIJ, B. van. Bioavailable tests: alternatives to standard soil extractions. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.29, p.11-14, p.1553-1570, 1998.
- RAIJ, B. van. *Fertilidade do solo e adubação*. São Paulo/Piracicaba: Ceres/Potafos, 1991a. 343p.
- RAIJ, B. van. Fertility of acid soils. In: WRIGHT, R.J.; BALIGAR, V.C.; MURRMANN, R.P. (Eds.). *Plant-soil interactions at low pH*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1991b. p.159-167.
- RAIJ, B. van. *Gesso agrícola na melhoria do ambiente radicular no subsolo*. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos e Corretivos Agrícolas, 1988. 88p.
- RAIJ, B. van. New diagnostic techniques, universal soil extractants. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.25, p.7-8, p.799-816, 1994.
- RAIJ, B. van. Seleção de métodos de laboratório para avaliar a disponibilidade de fósforo em solos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.2, n.1, p.1-9, 1978.
- RAIJ, B. van; CAMARGO, A.P. de; CANTARELLA, H.; SILVA, N.M. da. Alumínio trocável e saturação de bases como critério para recomendação de calagem. *Bragantia*, Campinas, v.42, n.13, p.149-156, 1983.
- RAIJ, B. van; CAMARGO, A.P. de; MASCARENHAS, H. A. A.; HIROCE, R.; FEITOSA, C.T.; NERY, C.; LAUN, C.P. Efeito de níveis de calagem na produção de soja em solo de cerrado. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.1, n.1, p.28-31, 1977.
- RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C., (Eds.). *Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo*. 2.ed. Campinas: Instituto Agrônomo & Fundação IAC, 1996. 285p. (Boletim técnico, 100).

- RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; PROCHNOW, L. I.; VITTI, G. C.; PEREIRA, H. S. Soil testing and plant analysis en Brazil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.25, n.7-8, p.739-751, 1994.
- RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; ZULLO, M.A.T. O método tampão SMP para determinação da necessidade de calagem em solos do Estado de São Paulo. *Bragantia*, Campinas, v.38, n.7, p.57-69, 1979.
- RAIJ, B. van; DIEST, A. van. Phosphate supplying power of rock phosphates in an oxisol. *Plant and Soil*, The Hague, v.55, n.1, p.97-104, 1980.
- RAIJ, B. van; GROHMANN, F. Densidade global de solos medida com anel volumétrico e por cachimbagem de terra fina seca ao ar. *Bragantia*, Campinas, v.48, n.1, p.125-130, 1989.
- RAIJ, B. van; PEECH, M. Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, v.36, n.4, 587-593, 1972.
- RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A. Extractable phosphorus availability indexes as affected by liming. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.21, n.13-16, p.1267-1276, 1990.
- RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A. *Methods used for diagnosis and correction of soil acidity in Brazil: an overview*. In: MONIZ, A.C. et al. (Ed.). *Plant Soil Interactions at Low pH*. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1997. p.205-214.
- RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A. *Métodos de análise de solo para fins de fertilidade*. Campinas: Instituto Agrônomo, 1983, 31p. (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. 170p.
- 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.544-566, 1986.
- RAIJ, B. van; SACCHETTO, M.T.D.; IGUE, T. Correlações entre o pH e o grau de saturação em bases nos solos com horizonte B textural e horizonte B latossólico. *Bragantia*, Campinas, v.27, n.17, p.193-200, 1968.
- RAIJ, B. van; SILVA, N.M. da; et al. *Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo*. Campinas: Instituto Agrônomo, 1985. 107p. (Boletim Técnico, 100).
- RAIJ, B. van; ZULLO, M.A.T. *Métodos de análise de solo para fins de fertilidade*. Campinas: Instituto Agrônomo, 1977, 16p. (Circular, 63).

- RAYMENT, G.E.; HIGGINSON, F.R. *Australian laboratory handbook of soil and water chemical methods*. Melbourne : Inkata Press, 1992. 330p.
- 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, p.85-89, 1984.
- RITCHEY, K.D.; COX, F.R.; GALRÃO, E.Z.; YOST, R.S. Disponibilidade de zinco para as culturas do milho, sorgo, e soja em Latossolo Vermelho-Escuro argiloso. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v.21, n.3, p.215-225, 1986.
- ROSOLEM, C.A.; BESSA, M.A.; AMARAL, P.G.; PEREIRA, H.F.M. Manganês no solo, sua avaliação e toxidez de manganês em soja. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 279, p.277-285, 1992.
- SCHOFIELD, R.K.; TAYLOR, A.W. The measurement of soil pH. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, v.19, p.164-167, 1955.
- SHOEMAKER, H.E.; McLEAN, E.O.; PRATT, P.F. Buffer methods for determining lime requirement of soils with appreciable amounts of extractable Aluminium. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, v.25, p.274-277, 1961.
- SIBBESSEN, E. Phosphate soil tests and their suitability to assess the phosphate status of soil. *Journal of Science Food Agricultural*, v.34, p.1368-1374, 1983.
- SILVA, F.R.; FERREYRA, H.F.F. Avaliação de extratores de boro em solos do Estado do Ceará. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.22, p.471-478, 1998.
- SILVA, F.C. da; RAIJ, B. van. Disponibilidade de fósforo em solos avaliada por diferentes extratores. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v.34, n.2, p.267-288, 1999.
- SKOGLEY, E.O.; DOBERMANN, A. Synthetic ion-exchange resins: soil and environmental studies. *Journal Environmental Quality*, Madison, v.25, p.13-24, 1996.
- SOIL AND PLANT ANALYSIS COUNCIL. *Soil analysis handbook of reference methods*. London: CRC Press, 1999. 247p.
- SONNEVELDT, C.; VAN DEN ENDE, J.; DE BESS, S.S. Estimating the chemical composition of soil solutions by obtaining saturation extracts or specific 1:2 by volume extracts. *Plant and Soil*, The Hague, v.122, p.169-175, 1990.
- USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Test methods for evaluating solid wastes. USEPA SW 846. U.S. Washington, DC : Gov. Print. Office, 1986.

Capítulo 2

PROCEDIMENTOS BÁSICOS EM UM LABORATÓRIO DE ANÁLISE

João Carlos de Andrade

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Caixa Postal 6154, 13083-970 Campinas (SP).

Manoel Evaristo Ferreira

Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Via de Acesso Professor Paulo Donato Castellane s/n, 14870-000 Jaboticabal (SP).

Ondino Cleante Bataglia

Instituto Agrônômico, Centro de Solos e Recursos Agroambientais, Caixa Postal 28, 13001-970 Campinas(SP).

A confiabilidade dos resultados obtidos em uma análise está diretamente relacionada com o emprego correto dos equipamentos para as medidas de massa e de volume. Nos laboratórios de análise de solos para fins de avaliação de fertilidade, eles são importantes tanto nos processos de extração como também na quantificação das espécies de interesse. Assim, visando fundamentar a execução dos protocolos de análise descritos neste livro, será apresentada a seguir uma descrição geral sobre o uso desses equipamentos básicos, incluindo informações gerais sobre o uso apropriado de cada um deles e os cuidados operacionais que devem ser tomados. Serão também abordados os procedimentos de armazenamento das soluções e de lavagem das vidrarias.

O procedimento de pesagem

A pesagem é um procedimento necessário em quase todas as análises, seja para a medida do tamanho da amostra, seja no preparo de soluções-padrão, dentre outros. Em um trabalho de rotina, as massas pesadas podem variar de vários gramas a alguns miligramas, ou menos.

Atualmente, as balanças analíticas mais empregadas são as eletrônicas digitais de prato único, que, além da comodidade operacional, estão sujeitas a menos erros e falhas mecânicas. O princípio de funcionamento dessas balanças não será discutido aqui, mas pode ser facilmente encontrado em CHRISTIAN (1994). Entretanto, como os modelos podem diferir entre si, sugere-se a observação atenta dos detalhes operacionais contidos nos manuais que devem acompanhar cada instrumento.

Por outro lado, o conhecimento dos procedimentos de pesagem são detalhes importantes a serem considerados. Quando a quantidade de substância a ser pesada não requer precisão, pode-se empregar uma balança com duas ou três casas decimais, equivalentes a precisões entre ± 1 mg e ± 10 mg). Este procedimento é muito comum quando, por exemplo, deseja-se pesar reagentes para o preparo de soluções-padrão que deverão ser necessariamente padronizadas mais tarde, tal como é o caso da solução-padrão de NaOH.

Se forem necessárias pesagens mais precisas, deve-se empregar balanças analíticas, com uma precisão de pelo menos $\pm 0,1$ mg (quatro casas decimais). Essas balanças são empregadas, por exemplo, nas pesagens envolvidas em procedimentos gravimétricos, na pesagem de padrões primários para o preparo de soluções-padrão e na pesagem inicial de amostras, quando a precisão das medidas for um parâmetro determinante da análise.

As técnicas de pesagem independem do tipo de balança e podem ser feitas por medidas diretas ou por diferença. As pesagens diretas são as mais óbvias, e podem ser empregadas quando a substância a ser pesada é estável e não higroscópica. Caso contrário, as pesagens por diferença são as recomendadas. As pesagens por diferença consistem em tarar um pesa-filtro fechado, contendo um pequeno estoque da amostra, transferir uma porção desta substância para outro frasco e repetir a pesagem do pesa-filtro. A diferença é a massa transferida, que será usada na análise.

A localização da balança é outro fator a ser considerado. Ela deve ficar protegida de qualquer tipo de choque, a fim de evitar danos nas suas partes mais sensíveis, bem como da poeira e da corrosão e colocada onde não haja correntes de ar.

Há alguns procedimentos importantes com os quais se deve familiarizar antes de trabalhar com qualquer tipo de balança, especialmente as analíticas de precisão. São eles:

- *Não tocar com as mãos os objetos a serem pesados. Devem ser manipulados com uma pinça ou com um pedaço de papel limpo.*

- *Todo objeto deve ser pesado à temperatura ambiente para evitar erros devidos à formação de correntes de convecção. Use dessecadores para a estabilização da temperatura.*

- *Não colocar reagentes diretamente sobre os pratos da balança, mas pesá-los em recipientes adequados, tais como pesa-filtro, béquer pequeno, vidro de relógio ou até mesmo em papel apropriado para pesagem (papel acetinado). Sempre que alguma substância cair acidentalmente sobre o prato da balança, este deve ser imediatamente limpo com um pincel macio.*

- *Manter sempre as laterais da câmara de pesagem fechadas quando se faz a leitura, pois qualquer corrente de ar externa pode causar erro.*

- *Não colocar ou retirar objetos do prato de uma balança sem que esta esteja travada. Em caso de dúvida, consulte o manual do seu equipamento.*

- *Não deixar objetos na balança após a operação de pesagem. Dependendo do modelo, voltar o marcador para a posição zero sempre que terminar essa operação.*

Os equipamentos volumétricos

Qualquer pessoa que trabalhe em laboratórios de análise química deve distinguir e usar convenientemente cada equipamento volumétrico, de modo a reduzir ao mínimo o erro nas análises.

Em um laboratório, há basicamente dois tipos de frascos volumétricos disponíveis: aqueles calibrados para conter um certo volume, que se transferido, não o será totalmente (exibem a sigla TC, *To Contain*) e aqueles calibrados para transferir determinado volume (exibem a sigla TD, *To Deliver*), dentro de certos limites de precisão.

Qualquer frasco volumétrico apresenta o problema da aderência do fluído nas suas paredes internas, mesmo estando limpo e seco. Por isso, de um frasco com capacidade para conter determinado volume de líquido (TC), sempre escoará um volume menor, se for usado numa transferência.

Os equipamentos volumétricos TD têm seus volumes corrigidos, com respeito à aderência do fluído, e por esta razão, escoarão o volume indicado, se usados numa transferência. Ainda assim, é necessário saber que a quantidade do líquido escoado por esses instrumentos dependerá, principalmente,

da sua forma, da limpeza da sua superfície interna, do tempo de drenagem, da viscosidade e da tensão superficial do líquido e do ângulo do aparelho em relação ao piso do laboratório.

Cachimbos

Os cachimbos são utensílios calibrados, muito utilizados em laboratórios de análise de solos para medir volumes, e podem substituir as balanças nas medidas de quantidades de amostras de solo e de resinas de troca iônica, usadas em procedimentos de rotina descritos nos protocolos deste livro. Admite-se que essas medidas refletem a quantidade de terra existente em um volume de solo similar, em condições de campo (RAIJ, 1989). Podem ser de latão, aço inoxidável, plástico, vidro, etc. Recebem este nome por apresentar formato que lembra um cachimbo. Esses cachimbos devem apresentar uma relação entre altura e diâmetro de 1:1 a 1:2 e os volumes mais utilizados são de 1,0, 2,5, 5,0 e 10,0 cm³. Para medir volumes de resinas de troca iônica usa-se um cachimbo de 2,5 cm³ com fundo construído de tamis com abertura um pouco menor do que o diâmetro das resinas (< 0,4 mm). Quando se trabalha com o cachimbo, o erro final que se comete é dependente de pelo menos três fatores: (a) da comparação de resultados com padrões tratados de mesma forma; (b) da calibração que se tenha feito da medida e (c) da padronização de medidas no laboratório. O emprego de cachimbos calibrados e a adoção de um procedimento padronizado na operação de medida do solo ou da resina com os cachimbos, resultam em erros relativamente pequenos, em geral menores que 5%.

Para se calibrar um cachimbo deve-se secá-lo e enchê-lo posteriormente com água, empregando-se uma bureta com leitura mínima de 0,10 mL. Caso o volume seja maior, procede-se o ajuste do tamanho do cilindro e, se menor, terá de ser descartado, a não ser que seja possível ampliar o volume interno.

A operação de medida do volume de solo deve ser feita em recipientes (de preferência caixinhas) contendo solo até no mínimo sua metade, introduzindo-se o cachimbo com a “boca” para baixo e movimentando-o no sentido de cima para baixo, mas de forma que, ao se aproximar do fundo da caixinha, possa ser retirado com a “boca” para cima. Com uma espátula, dar duas ou três leves batidas no cabo, a cerca de 3 a 4 cm do cilindro, para assentar o solo e depois passar a mesma espátula na “boca” do cilindro. Em lugar de espátula pode ser usado um bastão cilíndrico de plástico.

Provetas

As provetas têm forma de cilindro e apresentam graduação com indicação de volume crescendo de baixo para cima. Podem ser de vidro (comumente usadas) ou de plástico. As mais usadas nos laboratórios são as com capacidades para 25, 50, 100, 500, 1.000 e 2.000 mL. Elas se prestam para medidas de volume aproximadas, não devendo ser empregadas quando se necessitam de medidas precisas. Em geral, o desvio-padrão das medidas de volume feitas com esses equipamentos nunca é menor que 1%.

Buretas

As buretas convencionais são tubos cilíndricos que normalmente possuem uma torneira em sua extremidade inferior para controle de vazão ou saída de líquido. A extremidade é afilada de forma a permitir um escoamento de pequenas gotas e assegurar tempo de vazão relativamente longo. As buretas de qualidade e de boa procedência são devidamente calibradas na extensão da escala graduada que apresentam e têm volume total delimitado por duas marcas: uma, um pouco acima da torneira e, outra, próxima à extremidade superior. No fundo são pipetas graduadas dotadas de torneira para controle da vazão e servem para escoar, com precisão, volumes variáveis de líquido. São apropriadas para titulações e podem ser de vidro ou de plástico.

No comércio encontram-se buretas com capacidade entre 5,00 e 100,00 mL e microburetas, com capacidade entre 0,1000 e 5,00 mL, com precisões diversas. No laboratório de análise de solo para avaliação da fertilidade são normalmente usadas microburetas com capacidade para 5,00 mL e buretas com capacidade para 25,00 e 50,00 mL, de vidro. As buretas ou microburetas podem ter torneiras também de vidro, que devem ser engraxadas, ou de Teflon, que não precisam de graxa para seu bom funcionamento. Quanto ao uso e cuidados desse tipo de equipamento, é importante considerar o seguinte:

- *as buretas devem estar absolutamente limpas (ver o item Procedimentos de limpeza) e de preferência secas. A limpeza é completada ao se iniciar o uso da bureta enxaguando-a com 3 a 4 pequenas porções (1/3 da sua capacidade) com a própria solução que irá conter. É necessário que se molhe toda a parede interna da bureta. Para tal, deve-se colocá-la mais ou menos na horizontal e fazer movimentos giratórios.*

- *as torneiras de vidro devem ser engraxadas usando um mínimo de graxa e tomando-se o cuidado de manter o orifício da torneira livre do produto. A graxa mais apropriada para esse fim é composta de uma mistura contendo uma parte de lanolina e duas partes de vaselina, que devem ser misturadas sob leve aquecimento e deixadas esfriar. Nunca usar silicone como lubrificante;*

- *ao encher a bureta é preciso que a parte abaixo da torneira também o seja;*

- *não devem ficar bolhas de ar retidas em suas paredes. A expulsão ou eliminação de bolhas se consegue com leves batidas na bureta e/ou movimentos rápidos de abrir e fechar a torneira ou ainda, com a torneira aberta, com movimentos bruscos (2 ou 3), de cima para baixo. Essa última operação deve ser feita com cuidado, na pia ou tanque do laboratório. Caso essas alternativas não funcionem é porque a bureta não está adequadamente limpa, devendo-se providenciar novamente sua limpeza (ver item Procedimentos de limpeza);*

- *a bureta deve ser colocada sempre em posição vertical em relação à mesa de trabalho e, nos modelos ou tipos convencionais, a fixação no suporte será feita de modo que, na manipulação da torneira, a mão envolva a bureta, permitindo uma pequena pressão da torneira para dentro, o que evitará vazamento;*

- *a liberação do líquido deve ser lenta e com velocidade constante;*

- *também, ou principalmente aqui, é preciso evitar o erro de paralaxe. Para tanto, a observação do volume deve ser feita perpendicularmente à bureta no ponto em que estiver o menisco. Notar que, como o volume escoado é uma medida relativa, sua leitura deverá ser feita do mesmo modo como foi “zerada”. Geralmente, usa-se a parte inferior do menisco como referência, deixando a parte superior para referenciar apenas soluções escuras, como a solução de permanganato de potássio, usada em permanganometria;*

- *gota em excesso na extremidade da bureta, ou o uso de meia gota, deve ser retirada, ou usada, encostando-se a superfície interna do frasco, que está recebendo o titulante, à extremidade afilada da bureta. Não deve ser feito o arraste do excesso ou da meia gota desejada com água, pois isso possibilita diluição do titulante, por capilaridade;*

- *na titulação deve-se movimentar constantemente o conteúdo do frasco receptor (erlenmeyer) de forma a se ter o meio devidamente homogeneizado. Isso pode ser feito manualmente, através de movimentos circulatorios na horizontal, ou com o emprego de agitadores magnéticos.*

Além desse tipo de bureta, existem as especiais, sendo muito usadas as semi-automáticas com torneira de três vias, e as automáticas.

Pipetas

As pipetas servem para transferir volumes líquidos definidos. Podem ser volumétricas (também chamadas de transferência) ou graduadas - de vidro ou de plástico. Normalmente, as utilizadas em um laboratório de análise de solo são as de vidro (as de plástico são necessárias quando se trabalha com ácido fluorídrico). As pipetas volumétricas são tubos com uma expansão na sua parte central, têm a marca de calibração gravada na parte superior acima do bulbo, ponta afilada e apresentam volumes fixos desde 1,00 a 200,00 mL, sendo mais usadas as de 1,00; 5,00; 10,00 e 25,00 mL. Ainda apresentam maior precisão que as graduadas. As pipetas graduadas são tubos cilíndricos com uma escala numerada do alto para baixo, até a capacidade máxima. Servem para transferir qualquer volume até a sua capacidade máxima, sendo bem menos precisas que as volumétricas. As mais usadas no laboratório são as com capacidade máxima de 5,0; 10,0; 20,0 e 25,0 mL. As pipetas volumétricas devem ser necessariamente calibradas antes do seu uso (BACCAN et al., 1985), caso contrário, será fonte de erro determinado (ANDRADE, 1987). No tocante ao seu uso e cuidados no manuseio, deve-se chamar a atenção para os seguintes pontos:

- *as pipetas são calibradas considerando a sobra de um filme de líquido em suas paredes internas;*
- *como qualquer vidraria de medida de precisão, não devem sofrer aquecimento. Para a secagem (se necessária), deve ser usada sucção com trompa de água (ou outro equipamento que produza o mesmo efeito), conectada à extremidade utilizada para a aspiração de líquido ou solução e ser posicionada na vertical. Na ponta afilada deve-se colocar um pequeno pedaço de papel de filtro, para evitar a introdução de poeira do ar ambiente no interior da pipeta. No caso de se usar bombas para a sucção, preferir as de diafragma, para evitar a contaminação da pipeta com óleo;*

- *a aspiração de líquidos ou soluções deverá ser feita com auxílio de um bulbo de borracha e não com a boca, principalmente quando se pipetam soluções que apresentem riscos ao analista. Esta prática deve ser incentivada, sob qualquer circunstância, como medida de segurança;*

- *não se deve introduzir pipeta em frasco de reagente. É aconselhável que se transfira uma porção conveniente para um copo e faça as retiradas. As eventuais sobras deverão ser apropriadamente descartadas. É preferível perder, conscientemente, uma fração de um determinado reagente ou solução do que todo um trabalho e, junto com ele, os outros reagentes;*

- *a pipeta deve estar limpa e seca. Caso não esteja seca, pode-se lavá-la com várias pequenas porções da solução a ser usada, descartando-as o mais completamente possível com escoamento livre (sem assoprar) e então efetuar a transferência desejada;*

O uso de pipetas volumétricas requer uma técnica de pipetagem mais refinada. Inicialmente, parte do líquido ou solução a ser pipetado deve ter sido transferido, em volume conveniente, para um copo limpo e seco.

Faz-se então a aspiração com o bulbo de borracha, enchendo parcialmente a pipeta; em seguida, coloca-se em posição quase horizontal e, com movimento giratório e inclinação, molha-se suas paredes internas. Volta-se a pipeta à posição vertical e descarta-se o líquido em outro recipiente.

Essa operação deverá ser repetida duas ou três vezes. O líquido que sobrou no copo deve ser descartado. Transfere-se nova porção de solução para o copo e inicia-se a operação de pipetar. Succiona-se a solução com o bulbo, ultrapassando a marca em 0,5 a 1,0 cm. Enxuga-se a parede externa da ponta da pipeta usando papel absorvente. Ajusta-se o volume considerando a parte inferior do menisco, tomando o cuidado de fazer a observação mantendo a linha da visão perpendicular à marca da pipeta e com sua extremidade inferior fora da solução.

Para transferir o conteúdo da pipeta para outro frasco, deve-se introduzi-la dentro desse frasco, procurando não tocar as paredes do em líquidos ou sólidos nele contidos, deixando o conteúdo da pipeta escoar livremente, mantendo-a na vertical. Após o escoamento, inclinar a pipeta e encostar sua ponta afilada na parede interna do frasco receptor, permanecendo nesta posição por cerca de 15 segundos quando se tratar de líquidos ou

soluções de menor viscosidade (soluções aquosas diluídas), e por cerca de 30 segundos, quando se tratar de líquidos ou soluções de maior viscosidade (ácido sulfúrico ou ácido fosfórico concentrados). Não assoprar para retirar a pequena quantidade de líquido que fica retida na ponta da pipeta ao fim do procedimento de pipetagem.

O tempo de escoamento a ser empregado depende da capacidade da pipeta e da viscosidade da solução, estando relacionado com a velocidade de escoamento do filme líquido aderido nas suas paredes internas, o qual deve ser aproximadamente igual à velocidade de escoamento do menisco. Uma pipeta de 25,00 mL, usada para transferir soluções-padrão, deve ser ajustada para efetuar a transferência de volume em um tempo ao redor de 25 segundos. Um escoamento mais rápido pode levar a resultados não reprodutíveis; um escoamento mais lento tem como único inconveniente, o tempo excessivo usado na operação de transferência da solução.

Além das pipetas de vidro, volumétricas e graduadas, e das buretas convencionais, são também muito úteis os chamados dispensadores, de volume fixo ou variável, incluindo as micropipetas que utilizam ponteiros descartáveis.

Em geral, são equipamentos que apresentam boa precisão na transferência de volumes, quando usadas apropriadamente, e muito práticos quando aplicados à rotina de um laboratório. São vários os tipos e modelos disponíveis no mercado; decide-se pelo uso de uma ou de outra marca, de acordo com as especificações exigidas pelo trabalho e pelo custo de aquisição. Esses dados são fornecidos pelo fabricante e constam dos catálogos especializados. Os dispensadores e diluidores feitos especialmente para as análises de solo serão descritos no Capítulo 4 deste livro.

Balões volumétricos

Os balões volumétricos são usados normalmente, para preparar e diluir soluções com precisão e não para medir e transferir volumes. São equipamentos feitos para conter precisamente um dado volume líquido. O formato dos balões é o de pêra, com o fundo chato e o gargalo comprido e estreito, de preferência acompanhado de tampa de vidro esmerilhado ou de Teflon ou de plástico quimicamente inerte, que permita boa vedação. Os balões volumétricos podem ser de vidro ou de plástico. O gargalo deve ser estreito, em relação ao seu corpo, de modo que um pequeno erro no ajuste do volume final não ocasione um erro considerável na determinação da concentração das espécies de interesse.

A marca do volume do balão é representada por uma linha à volta do seu gargalo, facilitando a observação do analista. A superfície do líquido em um tubo estreito não é plana e sim côncava, devido à tensão superficial. Essa curvatura é denominada menisco. Para uma medida correta, o ajuste do volume tem que ser feito com o olho do observador em ângulo reto à marca do balão. Se isto não ocorrer será cometido um erro, conhecido por erro de paralaxe, sendo o volume obtido maior ou menor, segundo esteja o observador com o olho acima ou abaixo da marca (BACCAN et al., 1985). A distância entre a marca e a boca do gargalo deve ser suficiente para permitir agitar adequadamente a solução após completado o volume.

Em laboratórios especializados em análises de solo para avaliação da fertilidade são comumente usados balões de vidro e com capacidade para 10,0; 25,0; 50,0; 100,0; 500,0; 1.000,0 e 2.000,0 mL.

Quanto ao uso e cuidados que se devem ter com esses recipientes podem-se destacar:

- *os balões volumétricos não podem ser aquecidos, sob pena de sofrerem alteração de volume;*
- *esses recipientes, mesmo quando de vidro, estão sujeitos a contaminações e ao desgaste (e portanto a variações de volume), principalmente quando em contato prolongado com soluções alcalinas mais concentradas. Assim, o balão volumétrico não deve ser usado para estocar soluções. Uma solução, após preparada, deve ser imediatamente transferida para um frasco apropriado para seu armazenamento;*
- *o balão deve estar absolutamente limpo antes de ser usado, mas não necessariamente seco, dependendo esse detalhe do solvente que será empregado;*
- *deve-se transferir quantitativamente para o balão a solução ou o sólido a ser diluído ou dissolvido. O líquido geralmente é transferido com auxílio de pipeta ou bureta (quando medidas precisas são indispensáveis) e de proveta (no caso de medidas aproximadas). O sólido, pesado em recipiente apropriado, pode ser transferido diretamente para o balão com auxílio de uma navícula (acessório geralmente de vidro, apropriado para transferência quanti-tativa de sólidos) e de uma piceta ou, antes, dissolvido e depois transferido. Em ambos os casos é aconselhável o emprego de um funil para auxiliar na transferência e há necessidade de várias lavagens do recipiente com pequenas porções de água, para se garantir que a*

transferência seja quantitativa. Deve-se dissolver todo o sólido antes que o balão tenha 2/3 do seu volume ocupado pelo solvente. Retira-se então o funil, lavando-o interna e externamente (neste caso a haste) e eleva-se o volume até a extremidade inferior do gargalo. Coloca-se a tampa, e com repetidos movimentos de inversão do balão, homogeneiza-se a solução. Por último, ajusta-se o volume até a marca, tendo por base a parte inferior do menisco, em uma observação em que a linha de visão é mantida perpendicular à mesma. Completa-se a homogeneização e depois transfere-se a solução para o recipiente escolhido para armazená-la.

Outros materiais

Além dos equipamentos já mencionados, um laboratório de análise de solo para avaliação de fertilidade necessita de:

a) frascos erlenmeyers com capacidade de 125, 250 e 500 mL. (os de capacidade de 125 mL podem ser substituídos por potes de plástico ou potes com capacidade de 100 ml e com tampa de pressão);

b) copo de plástico tipo tronco cone, com capacidade para 80 mL e com tampa de rosca (na determinação do pH e da acidez potencial, pelo método SMP, pode ser substituído por copinhos de plástico descartáveis para café, com capacidade para 50 mL. Notar que nem todos os copinhos para café existentes têm a capacidade para 50 mL);

c) frascos cilíndricos ou potes, com capacidade de 100 mL e com tampa de pressão;

d) pérolas de vidro ou bolinhas de gude com diâmetro de cerca de 1,8 cm;

e) copos ou béqueres com capacidades para 50, 100, 250, 500, 1.000 e 2.000 mL;

f) colher ou concha furada;

g) funis, de diversas medidas;

h) tubos de ensaio;

i) tubos percoladores;

j) picetas com capacidade para 500 e 1.000 mL;

k) suportes para funil e bureta;

l) garras para bureta e tubo de ensaio;

- m) vidros de relógio, de diversos tamanhos;
- n) bastões de vidro;
- o) tubos de látex de diversos diâmetros;
- p) frascos para guardar soluções, pinças, etc.

Mais detalhes sobre esses e outros equipamentos básicos de um laboratório de análises, bem como sobre as técnicas analíticas, podem ser encontrados na literatura especializada sobre o assunto (JEFFERY et al., 1992).

O armazenamento e o manuseio das soluções

O armazenamento de soluções, em laboratório, pode ser feito em recipientes de vidro, de plástico, de fibra de vidro e até mesmo de cimento, dependendo do caso.

Recipientes de vidro

Os recipientes mais comumente utilizados para o armazenamento de soluções e reagentes são os de vidro. Os frascos utilizados para armazenamento de substâncias químicas são de composição especial, à base de borossilicatos ou com elevado teor de sílica, que apresentam boa resistência química e ao choque térmico.

O volume do frasco utilizado está diretamente ligado à quantidade da solução usada em cada procedimento analítico e ao número de análises procedidas diariamente ou semanalmente no laboratório. Para armazenar soluções de indicadores, os frascos conta-gotas, com capacidade de 60 e 100 mL, são os mais usados. Dependendo da solução deve-se preferir os frascos de cor âmbar aos claros ou “brancos”, pois oferecem certa proteção contra a ação da luz. Para armazenamento de outras soluções, tanto podem ser empregados frascos de 500, de 1.000, de 5.000 quanto de 10.000 mL (de cor âmbar ou clara). Os tipos mais comumente utilizados são:

- a) frasco reagente, de boca estreita com tampa esmerilhada, e capacidade para 500, 1.000 ou 2.000 mL.
- b) frasco Mariotti, com saída para tubo ou para rolha de borracha n.º 8, capacidade para 1.000, 2.000 ou 4.000 mL;
- c) balão fundo chato, gargalo longo ou curto, com capacidade para 1.000 ou 2.000 mL;

d) frasco tipo garrafão, com ou sem tampa esmerilhada, branco ou âmbar, e capacidade para 5, 9 ou 14 litros;

e) barril de vidro, com torneira de plástico, com capacidade para 5 ou 10 litros.

Esses recipientes devem sempre ser rigorosamente limpos, e sua lavagem feita como descrita neste capítulo.

Em hipótese alguma devem ser usados balões volumétricos para armazenar soluções. Embora sejam de vidros resistentes quimicamente, quando em contato prolongado com qualquer solução eles têm as suas paredes atacadas quimicamente. Em alguns casos, o seu volume pode até ser alterado, como acontece quando se estoca soluções fortemente alcalinas, como a solução de NaOH, em frascos desse tipo. Embora se possa usar um balão de vidro para preparar esse tipo de solução, ela deve logo ser transferida para um recipiente de plástico e o balão deve ser lavado imediatamente. Nunca estocar soluções de fluoretos ou de ácido fluorídrico em recipientes de vidro. As soluções-padrão-estoque também não devem ser armazenadas em frascos de vidro, pois as interações iônicas com os sítios ativos das paredes internas tendem a alterar suas concentrações.

Independentemente do tipo de recipiente e tamanho usado, cuidado especial ser tomado quanto à identificação (rótulo) da solução. Usando etiquetas ou escrevendo direto no recipiente, essa identificação deve ser feita de forma a ficar claro o nome da substância, sua concentração, a data de preparo e o nome ou as iniciais de quem a preparou.

No caso de recipientes de menor volume, a transferência de solução é feita usualmente entornando-se parte da mesma em um béquer limpo e seco. O rótulo do frasco deve ficar voltado para a palma da mão, de forma a se evitar danos na identificação. A tampa deve ficar entre os dedos do operador ou sobre um vidro de relógio ou papel alumínio, evitando-se assim sua contaminação. Mesmo em frascos pequenos, mas principalmente nos de capacidades maiores, a transferência pode ser feita com pipetas automáticas com torneira de vidro, buretas semi-automáticas ou automáticas ou dispensadores.

Os cuidados referidos acima estão mais relacionados ao recipiente. Contudo, atenção especial deve também ser dada às soluções. Algumas delas, como a de acetato de cálcio, com muita facilidade permitem o crescimento de microorganismos em seu interior, devendo ser descartadas sempre que isso vier a ocorrer. Outras, como a de sulfato ferroso amoniacal,

são muito suscetíveis à ação da luz e por isso devem ser armazenadas em frasco escuro ou âmbar. As soluções-padrão devem ser mantidas em refrigerador, o mesmo acontecendo com a solução-tampão SMP. Neste particular, quando for usar a solução, deve-se retirar o frasco do refrigerador e transferir um volume conveniente para um béquer limpo e seco, e o frasco contendo o estoque imediatamente devolvido ao refrigerador. A porção contida no béquer, devidamente tampado com um vidro de relógio, é que ficará sobre a bancada até atingir a temperatura ambiente para então ser utilizada.

Recipientes de plástico

Os frascos plásticos mais apropriados para o armazenamento de soluções de reagentes ou de soluções-padrão são os de teflon; devido ao preço elevado, geralmente, são substituídos pelos de polietileno ou polipropileno, que também oferecem boa resistência ao ataque químico e ao choque mecânico.

Esses frascos são imprescindíveis para se armazenar ácido fluorídrico, o qual não pode ser mantido em frasco de vidro. Por outro lado, alguns tipos de frascos plásticos podem ser atacados por solventes orgânicos e não servir para armazenar agentes corrosivos ou oxidantes fortes, tais como o ácido nítrico, o sulfúrico, o perclórico, etc. Dessa forma, sempre que for utilizar um frasco plástico para o estoque de substâncias ou soluções, verifique cuidadosamente sua resistência ante o agente químico ao qual será exposto. Tabelas com esses dados devem ser fornecidas pelos fabricantes e podem ser encontradas nos catálogos especializados.

Em geral, são usados desde frascos para reagente com boca estreita, com capacidades para 500 ou 1.000 mL, com tampa, passando pelos frascos tipo conta-gotas de 60 e 100 mL, frascos dispensadores tipo piceta graduada com reservatório e galões para 5, 10 e 30 litros. O manuseio e os procedimentos de limpeza dos recipientes de plástico são semelhantes ao descrito para os de vidro.

Recipientes de fibra de vidro ou cimento

Caixas de fibra de vidro ou cimento podem ser utilizadas para armazenar grandes volumes de água destilada ou desionizada. Devem ser internamente pintadas com neutrol. São importantes em laboratório com gasto de volume grande de água, podendo ser usadas as de capacidade

para 500 ou 1.000 litros. Em construções com pé-direito alto ou com dois ou mais pavimentos é extremamente facilitado o uso de água destilada ou desionizada “encanada” (encanamento de plástico) e com alguma pressão. Em prédios com pé-direito baixo, para bombear a água de um depósito colocado em nível mais baixo para um no alto e que facilite seu uso ou manuseio, a saída é usar bomba hidráulica que ofereça segurança quanto a não contaminação da água. A pressão no escoamento da água é interessante principalmente junto ao separador de resina. A lavagem poderá ser feita através de tubo de látex ligado ao depósito, tendo em sua extremidade um tubo de vidro com a saída achatada ou de plástico com constricção, sendo o controle do fluxo realizado com auxílio de presilha. Isso facilitará a separação da resina, da terra.

É muito importante o cuidado com a vedação dessas caixas e com sua limpeza periódica. Além disso, é preciso que fiquem em ambiente o mais isento possível de poeira e de gases ou vapores, que poderiam contaminar seu conteúdo. Também, é importante que se faça um controle sistemático da qualidade da água estocada.

Procedimentos para a limpeza dos recipientes de vidro

Todo material usado no laboratório deve estar absolutamente limpo e, de preferência, seco. Quando isso não acontece, podem ocorrer erros nos resultados finais das determinações, ou mesmo tornar impossível o término de um procedimento analítico.

Os recipientes de vidro não são atacados por ácidos (exceto ácido fluorídrico) ou soluções diluídas de detergente, a não ser após um contato muito prolongado ou se o solvente for evaporado. Assim, de maneira geral, consegue-se a limpeza adequada no material de laboratório com o uso de esponja, cepilhos, sabão líquido neutro comum ou especial tipo Extran, solução sulfonítrica, água de torneira, água destilada e desionizada, etc. Qualquer substância abrasiva deve ser evitada na limpeza desses recipientes.

A lavagem de qualquer material deve ser iniciada logo após ter sido usado e o primeiro passo é remover o solo e o resto de solução com auxílio de água de torneira. É importante que se instale uma caixa de decantação na rede de esgoto, de fácil acesso, para remoção periódica do solo e detritos, a fim de evitar entupimentos. Os recipientes de boca estreita podem ser limpos com auxílio de detergente e cepilho e os de boca larga, com detergente e esponja; a limpeza de balões volumétricos pode ser

feita com simples agitação com solução de detergente. Em seguida, o material é enxaguado com água de torneira (5 a 7 pequenas porções, no caso de recipientes) e finalmente com água destilada ou desionizada (3 a 5 pequenas porções). Não adianta encher o frasco uma ou duas vezes com água e descartar seu conteúdo, pois esse procedimento apenas diluirá o resíduo, ao invés de eliminá-lo. Usar frascos secos, preferencialmente. Em muitos casos, dependendo do estado em que se encontra o material volumétrico, é suficiente o uso de uma solução de detergente 1 a 2% v/v (às vezes, ligeiramente aquecida).

A alternativa seguinte é o emprego (cuidadoso) da solução sulfonítrica (solução composta por H_2SO_4 e HNO_3 concentrados, na proporção 1+1 v/v). Para preparar essa solução de limpeza, adicione lentamente e aos poucos, sob um eficiente resfriamento em banho de gelo para evitar o superaquecimento, um volume de ácido nítrico sobre um de ácido sulfúrico. Tenha muito cuidado ao preparar a solução e utilize sempre os equipamentos de segurança recomendados para sua proteção. A solução sulfocrômica, composta por dicromato de sódio ou de potássio em ácido sulfúrico concentrado não deve ser mais utilizada no laboratório, por questões ambientais relacionadas com a toxicidade do Cr(VI).

O etanolato de sódio ou de potássio (hidróxido de sódio ou de potássio dissolvido em mistura de água e etanol) deve ser usado somente em casos extremos porque ataca rapidamente o equipamento volumétrico. A solução de etanolato, também conhecida como alcoolato de sódio ou de potássio, é preparada dissolvendo-se 40 g de NaOH em cerca de 40 mL de água, elevando-se o volume a 1.000 mL com etanol. Cuidado ao preparar a solução, porque as reações envolvidas são exotérmicas. Transferir imediatamente a solução resultante para um frasco plástico para estocagem e usar somente o volume necessário evitando sua reutilização freqüente, a fim de evitar contaminações indesejáveis. Neutralize-a (cuidadosamente) com ácido clorídrico comercial, antes de descartá-la na pia. O tempo do contato do etanolato com o material volumétrico de vidro a ser limpo não deve ser superior a um minuto e após seu uso deve-se enxaguar muito bem o equipamento volumétrico com água, usar uma solução diluída de HCl para neutralizar qualquer traço de substância alcalina e, em seguida, lavá-lo novamente com água desionizada. Deve-se evitar ao máximo o uso repetitivo de alcoolato na limpeza do material volumétrico.

O equipamento volumétrico é aceito como limpo se o filme líquido de água destilada (ou desionizada) escoar uniformemente pela suas paredes internas. Caso contrário, deve-se proceder novamente sua limpeza. Depois

de limpo, o material deve ser colocado em um escurredouro. A vidraria comum, como béqueres e erlenmeyers, e mesmo provetas, pode ser colocada para secar dentro de uma estufa com um pequeno aquecimento ($< 45\text{ }^{\circ}\text{C}$), com proteção contra poeira. Lembrar sempre que o material volumétrico de precisão não deve ser submetido a qualquer tipo de aquecimento. As buretas e os balões volumétricos devem ser mantidos com a boca para baixo e as pipetas com a extremidade afilada para cima.

Lembrar que nem sempre é necessária a repetição de todo o procedimento de lavagem, como por exemplo, quando se faz a transferência de soluções-padrão diferentes, consecutivamente, com uma pipeta calibrada previamente limpa e seca. Após as transferências de volume de uma das soluções, enxagua-se bem a pipeta com água destilada-desionizada e procede-se a transferência de uma pequena porção da outra solução para o seu interior, movimentando-se a mesma de forma a garantir um molhamento de toda a sua superfície interna. Descarta-se então o líquido e repete-se essa operação por uma ou duas vezes quando se usa uma pipeta limpa e seca, ou por duas ou três vezes quando a pipeta está limpa, mas molhada internamente com água. Como se viu, esse procedimento pode ser empregado para qualquer equipamento volumétrico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, J.C. de. O papel dos erros determinados em análises químicas. *Química Nova*, São Paulo, v.10 p.159-165, 1987.
- BACCAN, N.; ANDRADE, J.C. de; GODINHO, O.E.S.; BARONE, J.S. Química analítica quantitativa elementar. 2.ed. revista e ampliada. São Paulo : Edgard Blucher, 1985. 259p.
- CHRISTIAN. G.D. *Analytical Chemistry*. 5th edition. New York: John Wiley & Sons, 1994. 812 p.
- JEFFERY, G.H.; BASSET, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R.C. *Vogel: Análise química quantitativa*, 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1992. 712p.
- RAIJ, B. van ; GROHMANN, F. Densidade global de solos medida com anel volumétrico e por cachimbagem de terra fina seca ao ar. *Bragantia*, Campinas, v.48, n.1, p.125-130, 1989.

Capítulo 3

SOLUÇÕES-PADRÃO E QUALIDADE DOS REAGENTES

João Carlos de Andrade e Aline Renée Coscione

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Caixa Postal 6154, 13083-970 Campinas (SP).

Mônica Ferreira de Abreu

Instituto Agronômico, Centro de Solos e Recursos Agroambientais, Caixa Postal 28, 13001-970 Campinas (SP).

Quando se utilizam técnicas instrumentais para a determinação quantitativa de uma ou mais espécies químicas em uma matriz, é necessário construir curvas de calibração. Basicamente, essas curvas, também conhecidas como curvas analíticas, relacionam uma propriedade físico-química da amostra com a concentração de um de seus constituintes e sua preparação adequada é essencial para que a quantificação da espécie desejada seja feita corretamente, garantindo exatidão dos resultados.

As curvas de calibração são feitas através do preparo de uma série de soluções da(s) espécie(s) de interesse, com concentrações conhecidas, para as quais são realizadas as medidas instrumentais. Geralmente, a relação matemática existente entre as medidas observadas e as concentrações é uma reta, cuja equação pode ser obtida através do método matemático conhecido como regressão linear (CUSTÓDIO et al., 1997), usualmente disponível em calculadoras científicas e em programas de computador comerciais.

A natureza das medidas depende da técnica analítica empregada, mas neste livro vamos nos ater essencialmente às medidas de emissão atômica (fotometria de chama e espectrometria de emissão em plasma de argônio, com detecção óptica, conhecida do inglês como ICP-AES), de absorção atômica (indicada no texto como AAS, do inglês “Atomic Absorption Spectrometry” e de absorção molecular na região do visível (conhecida simplesmente como espectrofotometria).

O preparo das soluções-padrão

É evidente a necessidade de se preparar cuidadosamente as soluções a serem utilizadas nas curvas de calibração. Geralmente, tais soluções são obtidas por diluição, a partir de uma solução-padrão-estoque do elemento a ser quantificado, em concentração bastante superior à da faixa analítica empregada, usualmente 1.000 mg L^{-1} .

Diversas empresas fornecem soluções concentradas para vários elementos diferentes, que podem ser diluídas a um volume especificado, produzindo soluções-padrão-estoque de concentrações definidas. Este é o caso, por exemplo, da linha Titrisol® da Merck (<http://www.merck.de>) e dos padrões comercializados pela Carlo Erba e pela Sigma-Aldrich (<http://www.sigma-aldrich.com>), entre outras. Esses padrões estão, geralmente, contidos em ampolas e são acompanhados da descrição do material utilizado como padrão, da massa (e da precisão associada) do elemento contido no volume da ampola e do meio no qual foi preparado.

Tais soluções são obtidas a partir de reagentes e processos controlados, segundo normas de qualidade reconhecidas internacionalmente, mas deve-se consultar o fabricante ou o fornecedor se outros detalhes forem necessários. As soluções-padrão-estoque resultantes da diluição do conteúdo dessas ampolas podem ser utilizadas sem restrições em todos os protocolos reunidos neste livro.

Além dessas, existem ainda soluções-padrão comerciais puras, prontas para o uso e preparadas especialmente para utilização em medidas de absorção atômica (AAS) e emissão em plasma, com detecção óptica ou de massa (ICP-AES ou ICP-MS). Essas soluções são comercializadas por empresas especializadas em instrumentação, como a Perkin-Elmer (<http://www.perkin-elmer.com>) ou por empresas especializadas na fabricação de padrões, como é o caso da SPEX(<http://www.spexcps.com>). Nesses casos, podem ser adquiridas também soluções-padrão contendo diversos elementos misturados, com composições variadas, para uso específico em calibrações usando ICP. Entretanto, se for necessário preparar padrões multielementares em laboratório, deve-se observar rigorosamente as incompatibilidades interelementos. Por exemplo, não se deve preparar soluções de trabalho contendo Pb^{2+} a partir de soluções-estoque contendo íons Cl^- .

Observar também que as soluções multielementares comerciais costumam ser pré-definidas pelos fabricantes e podem não ser adequadas às necessidades experimentais. Por tudo isto, juntamente com cada solução-

-padrão-estoque comercial, deve-se exigir do fabricante os certificados contendo informações precisas e completas a respeito do material adquirido. Todos os padrões comerciais citados acima, mesmo os mais simples, são geralmente garantidos pelos fabricantes por até um ano após a data de envio.

Alternativamente, apresentamos a Tabela 3.1 contendo os procedimentos básicos da literatura para a preparação de soluções-padrão-estoque de 1.000 mg L^{-1} , adequados às necessidades dos protocolos propostos (BRUNO e SVORONOS, 1989; SMITH e PARSONS, 1973; AOAC, 1997). As substâncias aqui mencionadas, ou são padrões primários ou aproximam-se tanto quanto possível desse conceito que, de forma geral, devem ter elevado grau de pureza, ser estáveis, de fácil obtenção e manipulação, além de possuírem tão baixa toxicidade quanto possível (BACCAN et al., 1985; SKOOG et al., 1992; CHRISTIAN, 1994). Entretanto, apenas essas características não são suficientes para garantir a qualidade das soluções-padrão-estoque preparadas, sendo necessário ainda observar cuidadosamente as seguintes recomendações:

Cuidados na preparação de soluções-padrão-estoque

1. Utilizar sempre reagentes puros, no mínimo de grau analítico (ver “a qualidade dos reagentes”, no fim do capítulo). Trabalhar sempre em locais com boa exaustão (deixar sempre a capela ligada) e procurar usar luvas e óculos de segurança em todas as preparações.

2. Exceto quando especificado, a substância de partida deverá ser dissolvida em ácidos concentrados, que também devem ser de, no mínimo, grau analítico. Lembre-se que ácidos são substâncias perigosas, mesmo quando diluídos.

3. Algumas soluções-padrão-estoque são obtidas a partir de elementos na forma metálica, por diluição em ácidos. Nestes casos, verificar se os metais utilizados possuem pelo menos 99,99% (m/m) de pureza.

4. Quando as soluções-padrão-estoque forem preparadas a partir de metais, verificar se sua superfície foi limpa com ácido para eliminar a camada protetora de óxidos formados em contato com o ar. Caso contrário, colocar cerca de 1,2 g do metal a ser utilizado imerso no ácido recomendado para sua preparação (Tabela 3.1), até que sua superfície adquira aparência brilhante. Em alguns casos pode ser necessário aquecer levemente o banho de ácido, para acelerar o processo, mas em geral isso ocorre a frio, após

alguns minutos. Descartar o ácido utilizado, após sua neutralização, secar o metal e pesar a massa necessária.

5. Verificar se os sais que serão utilizados na preparação das soluções-padrão-estoque foram previamente secos em estufa a 110-120 °C, por cerca de 150 minutos ou, melhor, até obter-se peso constante. Verificar também se, após a etapa de secagem, os sais foram acondicionados em dessecador até retornarem à temperatura ambiente. Só realizar a pesagem após o material retornar à temperatura ambiente. Esse procedimento deve ser seguido, exceto quando houver outra especificação.

6. Certificar-se de que, após a lavagem preliminar dos recipientes com água, todo o material de vidro envolvido nessas preparações tenha sido imerso em um banho de ácido nítrico a 10% (v/v) por algumas horas e depois enxaguado (alternativamente, ver Capítulo 1).

7. Após realizar a dissolução completa da substância utilizada como padrão, proceder cuidadosamente à transferência quantitativa da solução resultante para um balão volumétrico de capacidade apropriada, usualmente de 1 litro, e completar o volume (geralmente com água). Nessas preparações é imprescindível o uso de balões volumétricos limpos. Homogeneizar com cuidado.

8. As soluções-padrão-estoque devem ser acondicionadas em frascos limpos, adequadamente rotulados e mantidos bem fechados. Os frascos mais apropriados para este fim são os de teflon, de polietileno de alta densidade e os de polipropileno. Os frascos de teflon são os mais caros. Nunca armazenar a solução-padrão de boro em frascos de vidro.

9. Como dificilmente se consegue pesar exatamente a massa indicada, deve-se calcular a concentração final da solução-padrão-estoque usando a massa real da substância (com precisão de $\pm 0,1$ mg) e utilizar esse valor para calcular as concentrações das soluções de trabalho usadas para construir a curva analítica.

Tabela 3.1. Procedimentos sugeridos para a preparação de soluções-padrão estoque de 1.000 mg L⁻¹, utilizadas nos protocolos descritos neste livro

Elemento	Preparação	Comentários
Alumínio	Dissolver 1,000 g ($\pm 0,1$ mg) do metal limpo em 60 mL de HCl (1+1 v/v), em um béquer coberto com vidro de relógio. Aquecer, sem ebulir, até completar a dissolução. Resfriar à temperatura ambiente e transferir para um balão volumétrico de 1 L, completando o volume com água.	a
Boro	O ácido bórico (H ₃ BO ₃) pode ser utilizado diretamente, sem secagem prévia. Manter o frasco com o sólido não utilizado bem fechado e armazenar em dessecador. Dissolver 5,720 g ($\pm 0,1$ mg) do ácido bórico em água, transferir para um balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água. Estocar em frasco plástico.	b, c
Cádmio	Dissolver 1,142 g ($\pm 0,1$ mg) de óxido de cádmio (CdO) em 5 mL de HNO ₃ , transferir para um balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água. Alternativamente, a solução-padrão também pode ser preparada a partir do metal. Neste caso, dissolver 1,000 g ($\pm 0,1$ mg) do metal limpo em 20 mL de HNO ₃ (1+1 v/v), transferir para um balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água.	d
Cálcio	Colocar 2,497 g ($\pm 0,1$ mg) de carbonato de cálcio (CaCO ₃) em um pouco de água e adicionar, lentamente, cerca de 10 mL de HCl. Após a dissolução e o fim da liberação das bolhas de CO ₂ , transferir para um balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água.	b, c
Chumbo	Dissolver 1,599 g ($\pm 0,1$ mg) de nitrato de chumbo (Pb(NO ₃) ₂) em 10 mL de HNO ₃ . Transferir para um balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água.	a, c, d, e
Cobalto	Dissolver 1,000 g ($\pm 0,1$ mg) do metal limpo em 20 mL de HNO ₃ , com aquecimento, sem ebulição, até a dissolução completa. Resfriar à temperatura ambiente, transferir para um balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água.	b

Continua

Tabela 3.1. Continuação

Elemento	Preparação	Comentários
Cobre	Dissolver 1,000 g ($\pm 0,1$ mg) do metal limpo em 10 mL de HNO_3 (1+1 v/v). Transferir para um balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água. Alternativamente, essa solução-padrão-estoque também pode ser preparada a partir do óxido de cobre (CuO). Nesse caso, dissolver 1,252 g ($\pm 0,1$ mg) do óxido no menor volume possível de HCl, com aquecimento, mas sem ebulir. Evaporar cuidadosamente quase até a secura, adicionar 10 mL de HNO_3 (1+1 v/v) e aquecer por alguns minutos. Resfriar a temperatura ambiente, transferir para um balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água.	a
Cromo	Dissolver 2,829 g ($\pm 0,1$ mg) de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) em cerca de 300 mL de água. Transferir para um balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água.	b, c, f
Enxofre	Dissolver 5,435 g ($\pm 0,1$ mg) de sulfato de potássio (K_2SO_4) em cerca de 100 mL de água. Transferir para um balão volumétrico um de 1 L e completar com água.	
Ferro	Dissolver 1,000 g ($\pm 0,1$ mg) do metal limpo em 30 mL de HCl (1+1 v/v), aquecendo sem ebulir até a dissolução completa. Resfriar à temperatura ambiente. Transferir para um balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água.	a
Fósforo	Dissolver 4,394 g ($\pm 0,1$ mg) de fosfato diácido de potássio (KH_2PO_4) em cerca de 300 mL de água. Transferir para um balão volumétrico de 1 L e completar o volume. Alternativamente, se for necessário, preparar uma solução-padrão-estoque que não contenha íons K^+ , utilizar o fosfato ácido de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$). Neste caso, dissolver 4,263 g ($\pm 0,1$ mg) deste sal em cerca de 300 mL de água, transferir a solução para um balão volumétrico de 1 L e completar o volume.	a b
Magnésio	Dissolver 1,000 g ($\pm 0,1$ mg) do metal limpo em 10 mL de HCl (1+1 v/v). Transferir para um balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água. Alternativamente, essa solução-padrão-estoque pode ser preparada a partir do óxido de magnésio (MgO). Neste caso, dissolver 1,658 g ($\pm 0,1$ mg) do óxido em 20 mL de HNO_3 , aquecendo sem ebulir, até completar a dissolução. Resfriar à temperatura ambiente. Transferir para um balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água.	g

Continua

Tabela 3.1. Conclusão

Elemento	Preparação	Comentários
Manganês	Dissolver 3,076 g (\pm 0,1 mg) de sulfato de manganês monohidratado ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) em um pouco de água. Transferir para um balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água.	h
Mercúrio	Dissolver 1,354 g (\pm 0,1 mg) de cloreto de mercúrio II (HgCl_2) em cerca de 100 mL de água. Transferir para um balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água.	d
Molibdênio	Secar o trióxido de molibdênio (MoO_3) por 3 horas a 300°C. Dissolver 1,500 g (\pm 0,1 mg) do óxido em 20 mL de HCl. Transferir para um balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água.	a
Níquel	Dissolver 1,000 g (\pm 0,1 mg) do metal limpo em 20 mL de HNO_3 , aquecendo sem ebulir até a dissolução completa. Resfriar à temperatura ambiente. Transferir para um balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água.	a
Potássio	Dissolver 1,907 g (\pm 0,1 mg) de cloreto de potássio (KCl) em um pouco de água. Transferir para um balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água.	b, c
Sódio	Dissolver 2,542 g (\pm 0,1 mg) de cloreto de sódio (NaCl) em um pouco de água. Transferir para um balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água.	b
Zinco	Dissolver 1,000 g (\pm 0,1 mg) do metal limpo em 30 mL de HNO_3 (1+1 v/v). Transferir para um balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água.	a, c

Comentários:

- a) Tais substâncias aproximam-se do conceito de padrão primário.
- b) Padrão primário.
- c) Estas substâncias são fornecidas como padrão primário por várias empresas do ramo de reagentes químicos, inclusive pelo NIST (National Institute of Standards and Technology - <http://www.nist.gov>).
- d) Os metais ou óxidos utilizados, bem como a solução-padrão-estoque resultante são tóxicos e devem ser manipulados com cuidado. Evitar a

inalação e o contato com a pele. Os sintomas de intoxicação leve são dores de cabeça, náuseas, diarreia e vômito. Não descartar seus resíduos na pia. Para maiores informações quanto a medidas preventivas e descarte de soluções, consulte a referência “The Sigma-Aldrich Library of Chemical Safety Data” (LENGA, 1985).

e) O nitrato de chumbo pode ser purificado por recristalização. Para tal, dissolver de 20 a 50 g do sal em água quente, sem ebulir. Deixar resfriar à temperatura ambiente com agitação ocasional. Filtrar os cristais resultantes em funil de Buchner. Repetir o processo com o material retido no filtro. Secar os cristais a 110-120 °C, até obter massa constante. Resfriar em dessecador e armazenar em frasco bem fechado. O sal purificado não possui água de cristalização e é pouco higroscópico [AOAC,1997 (método 935.50)].

f) A substância sólida, bem como a solução padrão estoque resultante são tóxicas e devem ser manipuladas com cuidado. Evite contato com a pele. Os sintomas de intoxicação leve são dores de cabeça, náuseas, diarreia e vômito. Não descartar seus resíduos na pia. Para maiores informações sobre o seu descarte consulte a referência “The Sigma-Aldrich Library of Chemical Safety Data” (LENGA, 1985).

g) O magnésio metálico é muito reativo e pode queimar em contato com o ar ou com o oxigênio, especialmente se estiver finamente dividido. O metal reage com água e dissolve-se rapidamente em ácidos. Observar as normas de segurança do seu laboratório.

h) Esta substância não perde a água de hidratação com a secagem a 110-120 °C.

A qualidade dos reagentes analíticos

Embora o uso de soluções comerciais concentradas na preparação das soluções-padrão-estoque seja bastante prático, seu custo pode ser significativo, dependendo do caso, especialmente para os produtos mais complexos. Alternativamente, essas soluções podem ser preparadas em laboratório, observando-se as instruções e os cuidados mencionados, além daqueles que devem ser seguidos em qualquer procedimento analítico. Um dos pontos a ser considerado cuidadosamente é a necessidade de se empregar nessas preparações reagentes e ácidos de grau analítico e de boa procedência. Geralmente, esses produtos são designados como puro para análise (p.a. - *pro analysi* ou AR - *analytical reagent*), mas podem ainda ser encontradas outras designações como “puriss.” (> 99%), “purum”

(> 97%), “pratic.” (> 90%, geralmente em torno de 95%) e “techn.” (ver especificações do catálogo ou consultar <http://www.sigma-aldrich.com> - produtos Fluka).

Outros termos ainda a serem considerados são os chamados produtos quimicamente puros (PC, do inglês, *pure chemical*) e os produtos grau USP (do inglês, *U.S. Pharmacopeia*), que seguem os padrões da Farmacopéia americana, além dos produtos de grau técnico, de menor pureza. Dada a grande variedade de designações, faz-se necessário ficar atento e verificar cuidadosamente as especificações do catálogo e do rótulo do produto, que devem indicar explicitamente o conteúdo mínimo da substância comercializada e atestar os tipos e níveis dos contaminantes presentes. No Brasil é muito comum se encontrar nos rótulos a designação PA-ACS, indicando que o produto vendido é de grau analítico, conforme as normas adotadas pelo Comitê de Reagentes Analíticos da American Chemical Society, que devem ser consultadas em caso de dúvidas (ACS, 1993; <http://pubs.acs.org/reagents/index.html>). Nessas publicações podem ser encontradas as características físico-químicas de vários reagentes e suas especificações, bem como os procedimentos para se verificar suas conformidades com os dados publicados. De qualquer forma, há um impasse: a garantia de rótulo é cumprida? O controle de qualidade é feito? As diferentes marcas disponíveis no mercado oferecem produtos de mesmo padrão de qualidade? E o impasse a que se fez referência tem dois reflexos claros na atividade de um laboratório: (a) o técnico e (b) o econômico.

O reflexo técnico leva a dificuldades nos procedimentos analíticos em função da presença de interferentes. Neste aspecto tem-se que distinguir algumas situações, como por exemplo, a tradição do fabricante, o controle de qualidade exercido por órgão governamental ou associação de classe e a conseqüente obrigatoriedade de correspondência entre o que está apresentado no rótulo e o que se tem no recipiente, dentre outras. A sensação que se vive é que, no Brasil, a tradição é a que fala mais alto, sendo muito comum se atribuir às marcas mais conhecidas um padrão de qualidade mais elevado, a despeito de muitos outros fabricantes apresentarem, no rótulo, garantias semelhantes.

Contudo, como acidentes acontecem, é possível que uma determinada partida de um reagente apresente impurezas que podem complicar as atividades do laboratório. Acidentes desse tipo são menos comuns nos chamados fabricantes ou fornecedores de tradição, mas mesmo em produtos de fabricantes tradicionais podem aparecer problemas sistemáticos. Um exemplo disso está no etanol (p.a.) de uma conceituada marca, citada

como exemplo de padrão de elevada qualidade. Esse produto, no entanto, é envasado em frasco de vidro (borossilicato) e problemas no laboratório são sentidos ao se usar esse álcool na determinação de boro. Com certeza, uma simples troca do recipiente de embalagem pode resolver esse problema. A título de curiosidade, deve-se citar ainda os seguintes casos de presença de contaminantes: Mg em nitrato de cálcio; Fe, em ácido clorídrico; NH_4^+ , em cloreto de potássio; NO_3^- , em água oxigenada, etc.

Outro exemplo, pouco comum, mas que pode acontecer com qualquer fabricante ou distribuidor, é ter-se no rótulo um produto e no frasco outro diferente. CANTARELLA et al. (1981) verificaram um tipo de contaminação do cloreto de potássio que deve merecer a máxima atenção em laboratórios que realizam a determinação do alumínio trocável. Algumas soluções deste sal neutro apresentavam, segundo sua origem, certo tamponamento e, como conseqüência, teores menores ou maiores de Al^{3+} para um mesmo solo, segundo a procedência do KCl usado. Os autores obtiveram os valores de Al^{3+} : 17,0; 21,8; 22,9 e 5,6 $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$ ao usar quatro lotes diferentes deste sal, e concluíram que esse tamponamento era devido à presença, principalmente, de carbonato de potássio.

Um caso pouco diferente dos citados é o do calcon, indicador usado na quantificação do cálcio através do EDTA. O calcon pode vir deteriorado do fornecedor ou, com o tempo, deteriorar-se no próprio laboratório. Esse fato ocorre, provavelmente, devido às condições e ao tempo de estocagem do indicador e a conseqüência é que há problemas na observação do ponto final da titulação com EDTA. É comum se obter, para alíquotas de um mesmo extrato, valores para cálcio maiores do que os para a soma de cálcio e magnésio, usando o indicador negro de eriocromo T. Fato semelhante a esse ocorre com o sulfato ferroso amoniacal que deve apresentar-se seco, de cor verde-clara e solto ou desagregado. Esse sal tende a deteriorar-se com o tempo, principalmente devido às condições e tempo de estocagem, adquirindo tom esverdeado cada vez mais claro, podendo chegar a verde-amarelado. O que se tem é a transformação do Fe^{2+} a Fe^{3+} e qualquer solução-padrão-estoque desse elemento, obtida a partir deste sal, deve ser padronizada.

Assim, devido à deterioração estar ligada também ao tempo de estocagem, não se faz compras muito grandes desses sais. Tais exemplos são apresentados apenas com o objetivo de alertar quanto à importância de se ficar atento também em relação a esse aspecto e manter um controle sistemático dos reagentes usados no laboratório para evitar surpresas. Quando um laboratório que apresenta resultados bons e consistentes e, de

repente começa a ter problemas, deve-se pesquisar a possibilidade de a causa estar associada aos reagentes. Essa pesquisa pode ser feita simplesmente pela substituição do frasco do reagente ou da sua marca ou, alternativamente, por testes qualitativos apropriados para determinar a presença de possíveis impurezas - responsáveis pelos erros nas determinações (VOGEL, 1981). Esse tipo de pesquisa será realizada segundo o interesse e as possibilidades de cada laboratório e não será detalhada neste livro.

O reflexo econômico está no fato de diferentes fabricantes, ao apresentarem garantia de rótulo, cobrarem pela qualidade do produto que certificaram, embora na verdade não haja uma correspondência exata entre preço e qualidade. Lamentavelmente, problemas sérios podem ocorrer caso não se tome o devido cuidado em termos de controle de qualidade (por exemplo realizar prova em branco), pois o uso de um reagente em um determinado procedimento, em que os contaminantes presentes não sejam interferentes, pode levar o laboratório a optar pelo emprego desse mesmo reagente em outros procedimentos nos quais os contaminantes sejam interferentes.

Os comentários feitos até aqui estão associados ao fabricante ou ao distribuidor e à estocagem. Contudo, a qualidade do reagente é afetada também por erros de manuseio no laboratório, e aí a responsabilidade é do analista. Os erros mais comuns que podem acontecer são: (a) durante o preparo de soluções, deixar o frasco contendo o produto destampado por tempo desnecessário, possibilitando sua contaminação por poeira ou gases; (b) ao se medir um volume de líquido, introduzir a pipeta no frasco; (c) usar béqueres, pipetas, buretas, etc., sujas ou mal lavadas; (d) devolver as sobras de reagentes ao frasco, etc. (ANDRADE, 1987). É interessante chamar a atenção para esses detalhes a fim de que sejam adotados os procedimentos corretos, ou seja, manter o frasco destampado o mínimo de tempo necessário, deixando sua tampa sobre um vidro de relógio ou entre os dedos do analista; não introduzir a pipeta dentro do frasco de reagente puro ou de soluções-padrão (transferir uma porção conveniente do líquido para um béquer e pipetar); manter limpos os materiais em uso, descartando eventuais sobras de reagentes já retirados do frasco, etc.

Esses cuidados, além de impedirem a deterioração dos produtos e das soluções reagentes, contribuem para evitar ou diminuir acidentes no laboratório. É preciso ainda mencionar a importância de se estocar apropriadamente uma solução preparada no laboratório e observar sempre sua integridade, antes do uso. Algumas soluções, por terem sido armazenadas conforme o recomendado e não estarem sujeitas à ação da luz ou do calor,

ou pela sua própria natureza, não permitem crescimento de microrganismos e têm um prazo de validade indefinido (ex.: soluções de Cr(VI)). Outras, por serem muito sensíveis a um ou mais agentes de deterioração, devem ser preparadas no dia de uso (ex.: soluções contendo ácido ascórbico). Ainda, certas soluções, como o acetato de cálcio, permitem com muita facilidade o crescimento de fungos, devendo ser descartadas tão logo seja notada qualquer alteração ou presença de corpos estranhos em seu interior.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, J.C. de. O papel dos erros determinados em análises químicas. *Química Nova*, São Paulo, v.10, p.159-165, 1987.
- AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. *Reagent Chemicals: American Chemical Society Specifications*. 1993. 8th edition. Washington : American Chemical Society, 806p.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. *Official Methods of Analysis of AOAC International*. 16th edition. Maryland : AOAC International, 1997. v.I e II.
- BACCAN, N.; ANDRADE, J.C. de; GODINHO, O.E.S.; BARONE, J.S. *Química analítica quantitativa elementar*. 2.ed., revista e ampliada. São Paulo : Edgard Blucher, 1985. 259p.
- BRUNO, T.J.; SVORONOS, P.D.N. *CRC Handbook of basic tables for chemical analysis*. Boca Raton : CRC Press, 1989. p.363-366.
- CANTARELLA, H.; DECHEN, A.R.; RAIJ, B. van. Influência da origem do cloreto de potássio em extrações de amostras de solos nos resultados de alumínio trocável. *Bragantia*, Campinas, v.40, p.189-192, 1981.
- CHRISTIAN, G.D. *Analytical Chemistry*. 5th edition. New York : John Wiley & Sons, 1994. 812p.
- CUSTÓDIO, R.; ANDRADE, J.C. de; AUGUSTO, F. O ajuste de funções matemáticas a dados experimentais. *Química Nova*, São Paulo, v.20, p.219-225, 1997.
- LENGA, E. L. (Ed.) *The Sigma-Aldrich Library of Chemical Safety Data*. Milwaukee : Sigma-Aldrich Chemical, 1985. 4098p.
- SKOOG, D.A.; WEST, F.; HOLLER, J. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 6th edition. Orlando : Saunders College Publishing, 1992. 892p.
- SMITH, B.W.; PARSONS, N.L. Preparation of standard solutions: Critically selected compounds. *Journal of Chemical Education*, Washington, DC, v.10, p.679-681, 1973.
- VOGEL, A. I. *Química analítica quantitativa*. São Paulo : Mestre Jou, 1981. 665p.

Capítulo 4

EQUIPAMENTOS PARA O MANUSEIO SIMULTÂNEO DE AMOSTRAS

José Antônio Quaggio

Instituto Agronômico, Centro de Solos e Recursos Agroambientais, Caixa Postal 28, 13001-970 Campinas (SP).

Bernardo van Raij

Embrapa Meio Ambiente, Caixa Postal 69, 13820-000 Jaguariúna (SP).

INTRODUÇÃO

Os laboratórios de rotina de análise de solo caracterizam-se como atividade dependente da economia de escala para serem viáveis como negócio de prestação de serviço. É indispensável a realização de grande número de amostras de solo, o qual requer a ajuda de aparelhos de automação para melhor aproveitar o tempo do analista, o que representa o componente principal do custo da realização da análise.

Os aparelhos de automação desempenham ainda papel importante na qualidade dos resultados obtidos dentro do laboratório. Quando um analista repete muitas vezes a mesma operação, muito comum em condições de rotina, as chances de erros aleatórios aumentam muito, em comparação com um sistema automatizado, através do qual, em uma única operação, são realizadas várias amostras. Os equipamentos de automação para laboratório de análise do solo foram introduzidos no Brasil, em 1965, através do projeto “International Soil Testing Project”, por convênio entre o Departamento de Solos da Universidade Estadual da Carolina do Norte - EUA e o Ministério da Agricultura. Esses equipamentos são basicamente pipetadores semi-automáticos, para onze amostras simultâneas, que empregam um conjunto de pipetas de vidro com diferentes capacidades e bomba de vácuo na transferência das soluções. Eles são empregados tanto para a retirada de alíquotas como também para dispensar volumes pré-definidos

de várias soluções. Laboratórios que realizam análises pelo extrator de Mehlich, utilizam esses equipamentos até hoje.

O Instituto Agronômico importou, em 1975, um conjunto de dispensadores e diluidores semi-automáticos desenvolvido pela equipe do Dr. Hunter, da Universidade Estadual da Carolina do Norte - EUA, na década de 70. Esses aparelhos apresentam uma série de vantagens sobre os pipetadores semi-automáticos a vácuo, anteriormente mencionados, desenvolvidos também pela mesma equipe, na década anterior.

O equipamento economiza espaço de bancada, pois ocupa mais o espaço vertical do que o horizontal, o que leva a melhor utilização do espaço útil do laboratório. Tem estrutura em esquadrias de alumínio montadas com chapas de acrílico. Possui sistemas de válvulas de vidro com interrupções de fluxo em dois sentidos. As válvulas são ligadas a seringas de vidro através de mangueiras de teflon e também aos frascos de soluções a serem dispensadas.

O sistema é muito prático e permite diferentes montagens, conforme o tipo de uso desejado. Existem dispensadores simples e triplo, usados para dispensar volumes iguais, reguláveis de acordo com o tamanho das seringas e regulagem do equipamento. Alterando-se as ligações das mangueiras entre as válvulas de fluxo e seringas é possível montar um diluidor-dispensador simultâneo, com grande flexibilidade, tanto para a retirada de alíquotas, como para dispensar soluções.

Equipamentos de automação do sistema IAC de análise de solo

Os métodos de análise de solo, com base em extrações com resinas trocadoras de íons, são conhecidos internacionalmente como trabalhosos e pouco adaptados às condições de laboratórios de rotina. O sistema IAC de análise de solo utiliza resinas de troca iônica, para a extração simultânea de fósforo, cálcio, magnésio e potássio. Para a introdução desse sistema em laboratórios de rotina, foi necessário desenvolver equipamentos para o manuseio simultâneo de amostras, sem os quais esses métodos seriam inviáveis para os laboratórios prestadores de serviço.

Pretende-se, neste capítulo, descrever sucintamente os principais equipamentos necessários para a automação de laboratórios que utilizam esse sistema. Alguns deles poderão ser úteis, também, para outros laboratórios de análise de solo. Esses equipamentos estão sendo produzidos em série, por empresas especializadas e já vêm sendo utilizados por mais de oitenta laboratórios em todo o País.

Carros para suportes de bandejas em laboratórios

Esses carros são construídos em perfis de alumínio, com cinco prateleiras e têm capacidade para 10 bandejas, ou 300 amostras de solos. São utilizados para transportar amostras e extratos. Já podem ser empregados na recepção e registro das amostras para evitar a colocação de terra no balcão de atendimento aos clientes. A utilização destes carros junto às mesas dos equipamentos eletrônicos de análise, dispensadores e diluidores reduz a necessidade de mais espaço nas bancadas de trabalho ou espaço horizontal, explorando melhor o espaço vertical dentro do laboratório.

Moinhos de solo

A análise de solo é feita a partir da terra fina seca em estufa (TFSE), em temperatura inferior a 40 °C. A secagem da amostra aumenta a tenacidade dos agregados de solo, tornando necessária a moagem de todo o material, para definição posterior da granulometria, através de peneira com 2,0 mm de abertura (Figura 4.1).



TIAGO T. GUITIERREZ

Figura 4.1. Moinho elétrico para moagem e definição da granulometria final da amostra de solo.

O moinho para solos é um equipamento indispensável para um laboratório de rotina. Em geral, é construído em aço inoxidável e desenhado para não quebrar pedras, agregados muito estáveis e resíduos que vêm com as amostras no campo. O tempo médio para triturar, misturar e peneirar é de 20 a 30 segundos. Essa operação é, também, muito importante para a homogeneização da amostra. É importante instalar o moinho de solo dentro de uma coifa, com exaustão de ar para fora da sala de preparo de amostras, para se evitar a inspiração excessiva de poeira pelo operador e também a contaminação de outras amostras pela poeira produzida durante o uso do moinho.

Bandejas para amostras

No manuseio simultâneo das amostras é importante manter boa organização dentro do laboratório para evitar trocas ou perdas que podem comprometer a identificação de amostras individuais. Assim, torna-se necessário acondicionar as amostras em caixinhas dentro de bandejas de onde as alíquotas ou volumes do solo são retiradas para análise com um medidor próprio, denominado cachimbo.

O Sistema IAC de Análise de Solo utiliza suportes de alumínio, com três bandejas de isopor, com 10 amostras cada. São necessários praticamente três tipos básicos de bandejas de isopor: bandejas para copos cônicos com tampa de rosca, de 80 mL (do tipo encontrado em farmácias para análises clínicas), bandejas para copos cilíndricos de forma alta, de 100 mL, com tampa do tipo “snapcap” e bandejas para copinhos cônicos, do tipo de café, para as análises de pH. É interessante identificar as bandejas com cores distintas para as diferentes determinações. Isso ajuda muito a reduzir as chances de contaminação de amostras em uma determinação, com reagentes usados em outras análises.

Mesa agitadora

A extração de nutrientes em solos com resinas trocadoras de íons é um processo dinâmico, que exige 16 horas de agitação, em rotação a 220 rpm (rotação por minuto). Essa rotação é muito importante, para promover a transferências dos elementos do solo para a resina, principalmente daqueles elementos com forte adsorção na matriz sólida do solo. A extração inicia-se no fim da tarde e termina na manhã do dia seguinte. Antes da extração, é necessário desagregar totalmente o solo, com a ajuda de bolas de “gude”, que funcionam como moinhos de bola. Essa desagregação é feita também na mesa agitadora (Figura 4.2).



Figura 4.2. Mesa agitadora com movimento circular-horizantal, com rotação mínima de 220 rpm. A fotografia mostra equipamento de bancada com capacidade de 240 frascos cilíndricos de 100 mL. Existe também equipamento com sistema de sustentação próprio.

A mesa agitadora usada neste sistema comporta 240 frascos. É importante que o equipamento tenha robustez suficiente para operar por período seguido de 16 horas, com uma massa em desbalanço que poderá atingir até 15 kg. Podem ser usados, também, agitadores do tipo vaivém ou recíproco, podendo neste caso, ter rotação bem menor. O que é imprescindível é o revolvimento contínuo da suspensão do solo com a resina e a desagregação prévia do solo.

Separador de resinas

O separador de resina foi desenvolvido para separar rapidamente a resina do solo, manuseando 10 amostras simultaneamente (Figura 4.3). Logo após a extração, os frascos contendo suspensão de solo desagregado e resinas são virados de forma que a suspensão seja transferida para um conjunto de peneiras de poliéster com 0,4 mm de abertura. Com auxílio de um jato de água destilada e desmineralizada, a resina é lavada para remoção das frações argila, limo e areia fina do solo. A fração areia grossa, que é inerte, fica geralmente retida na peneira junto com a resina. As peneiras são então viradas

sobre uma série de funis com frascos limpos por baixo. Utilizando-se um dispensador de 25 cm³, a resina é transferida para frascos de forma alta através do fluxo de 50 mL (2 x 25) de solução de NH₄Cl 0,8 mol L⁻¹ + HCl 0,2 mol L⁻¹. Esse extrato, após um contato de 30 minutos para permitir a saída de gás carbônico, é tampado e posto para agitar durante uma hora a 220 rpm. Após a agitação, a solução extratora está pronta para as determinações de P, Ca, Mg e K.

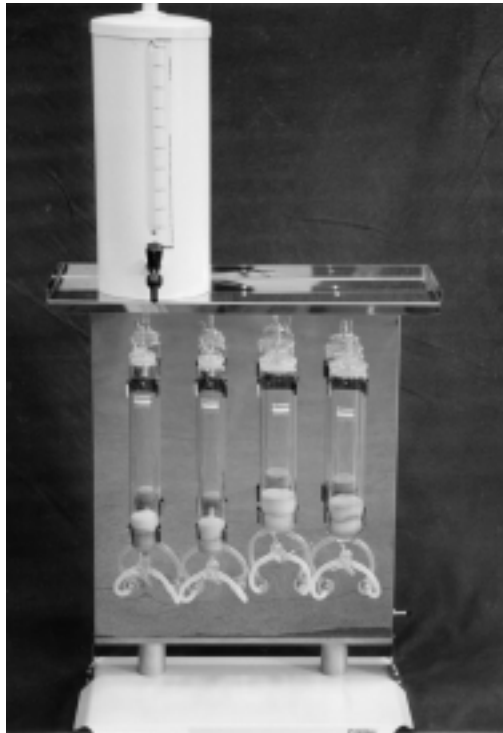


Figura 4.3. Aparelho separador de resina empregado para separar simultaneamente dez amostras de solo após a extração com a resina.

Painel de recuperação de resina

A técnica de utilização da resina requer um sistema composto por um conjunto de tubos de percolação, que permite a lavagem ou tratamento das resinas, com diversas soluções. O importante é que a lavagem da resina seja sempre feita com fluxo saturado de soluções, o que se consegue com o dreno de saída do líquido colocado sempre acima do nível da resina no tubo.

O painel de recuperação já é empregado desde o pré-condicionamento das resinas para colocá-las em uso. Diariamente, a resina é saturada com solução de bicarbonato de sódio e posteriormente recuperada com a solução ácida de cloreto de amônio para a remoção dos elementos extraídos do solo (Figura 4.4).



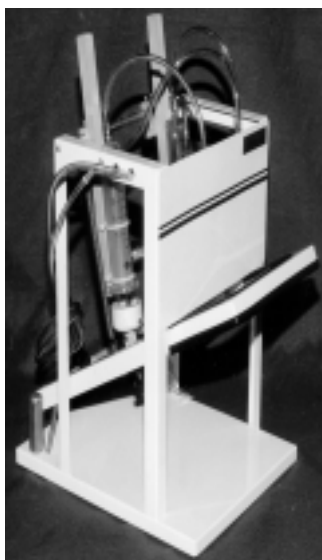
TIAGO T. GUITIERREZ

Figura 4.4. Painel de recuperação de resinas, usado no pré-condicionamento, na recuperação e no preparo diário da resina trocadora de íons.

Dispensadores e diluidores semi-automáticos

Esses equipamentos possuem sistemas de válvulas de vidro que permitem interromper o fluxo em dois sentidos. Essas válvulas, ligadas às seringas de vidro através de mangueiras de teflon, permitem diferentes montagens, conforme o tipo de uso desejado. Existem dispensadores simples e triplo, usados para dispensar volumes iguais, reguláveis de acordo com o tamanho das seringas e regulagem do equipamento. Ao se alterar as ligações das mangueiras entre as válvulas de fluxo e seringas é possível montar um diluidor-dispensador simultâneo, com grande flexibilidade, tanto para a retirada de alíquotas, como para dispensar soluções. É o caso, por exemplo, da determinação do P, na qual é necessária a retirada de uma alíquota de 4 mL do extrato de resina e a adição simultânea de 16 mL de solução de molibdato com ácido ascórbico.

É muito importante lembrar nesse tipo de montagem, que o volume da alíquota a ser diluída não pode ser superior a $2/3$ do volume interno da mangueira que liga a ponteira de retirada de alíquota até a seringa de sucção. Caso contrário, a alíquota entrará dentro da seringa e assim será uma fonte de contaminação para as amostras seguintes. É importante ainda, que a solução diluidora, que flui também pela mesma mangueira, lave-a internamente removendo os resíduos da solução anterior (Figura 4.5).



TIAGO T. GUITIERREZ

Figura 4.5. Dispensador-diluidor manual, capaz de dispensar volumes com ou sem a retirada simultânea de alíquotas.

Agitador de hélice

O agitador de hélice com capacidade de 30 provas é montado em armação de alumínio anodizado, bandeja de lavagem em PVC, com sistema de lavagem automática das hélices. É ideal para o processo de agitação nas determinações de pH, cuja principal vantagem sobre os modelos vaivém e circular horizontal, é que não exige o fechamento dos frascos. Ele permite ainda o uso de copos descartáveis de café para as medidas de pH.

Outros equipamentos de automação

Sistema de transferência de soluções para o espectrofotômetro

Acionado por um sistema a vácuo, em conexão com um frasco Kitassato, permite grande eficiência no sistema de transferência da solução a ser analisada para tubos de leitura do espectrofotômetro.

Suporte móvel para agitador de eletrodo de pH

Desenvolvido para permitir o manuseio do eletrodo até o frasco para a leitura de pH. Entre uma amostra e outra, é feita a lavagem do eletrodo num frasco ao lado da bandeja contendo as suspensões de solo para a leitura de pH.

Equipamento para titulação

Com ajuste automático de ponto zero com haste de agitação acoplada, permite reduções sensíveis no tempo gasto nesta operação.

Lavador de frascos pressurizado

Possui duas séries com bicos, sendo uma série conectada à rede de água comum e outra a um depósito de água destilada. O sistema de pressurização permite alta eficiência e grande rapidez no processo de lavagem dos frascos utilizados, sem a necessidade de sua remoção dos suportes.

Dosimato

Bureta digital que permite medidas precisas de volume com precisão de 0,01 mL, que aumenta muito a precisão das leituras. Como possui também o ajuste de zero automático, dá maior rapidez às titulações.

Pipetas automáticas

Aparelhos que permitem pipetar rapidamente alíquotas até 10 mL. Podem ser usados para retirar alíquotas para a determinação de cálcio, magnésio e potássio por espectrofotometria de absorção atômica.

Dispensadores

Dispositivos montados em cima de frascos, os quais permitem dispensar, com precisão, volumes variáveis de soluções.

Capítulo 5

INSTRUMENTAÇÃO BÁSICA E MEDIDAS ANALÍTICAS

João Carlos de Andrade

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Caixa Postal 6154, 13083-970 Campinas (SP).

Mônica Ferreira de Abreu

Instituto Agronômico, Centro de Solos e Recursos Agroambientais, Caixa Postal 28, 13001-970 Campinas (SP).

INTRODUÇÃO

Os métodos de análise são comumente classificados como clássicos, quando embasados em medidas de massa ou de volume, ou como instrumentais, quando requerem a medida de alguma propriedade física do sistema químico, como a condutividade e a absorção, emissão ou espalhamento de luz, dentre muitas outras.

A seleção de um procedimento de análise deve considerar a natureza do problema como um todo, o que requer pleno conhecimento sobre a precisão e exatidão requeridas, a disponibilidade de amostra, o intervalo de concentração a ser medido, os interferentes potenciais, as propriedades físicas e químicas da matriz e a quantidade de medidas a serem efetuadas.

É difícil a tarefa de escolher apropriadamente as técnicas de análise, pois requer uma clara compreensão dos problemas analíticos envolvidos e das reais capacidades das diferentes técnicas disponíveis. Na verdade, não existe uma técnica melhor que a outra, pois elas se complementam mutuamente e, por isso mesmo, as decisões em cada caso dependem de julgamentos sutis. Basicamente, a escolha final dependerá das habilidades do profissional encarregado da avaliação da situação analítica concreta. Entretanto, uma vez escolhido o método, deve-se assegurar a qualidade dos resultados.

Um laboratório de rotina deve ter capacidade suficiente para analisar um grande número de amostras em um espaço de tempo relativamente curto, com boa precisão e exatidão. Como cada amostra contém múltiplos elementos a serem determinados, torna-se absolutamente necessário um gerenciamento apropriado para se obter uma relação custo/benefício aceitável, sem o comprometimento da confiabilidade dos resultados.

Dentre os métodos instrumentais de análise disponíveis, os mais usados atualmente em laboratórios de análise de solo são a potenciometria, geralmente empregada para medidas de pH, e a espectrofotometria (JEFFERY et al., 1992; SKOOG et al., 1998). Os métodos espectrofotométricos mais empregados são os de absorção molecular na região do UV-Visível, os de absorção atômica e os de emissão atômica, notadamente a fotometria de emissão em chama e a espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido indutivamente, com detecção óptica, *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry - ICP-AES* (DEAN, 1960; WELZ, 1985; MONTASER e GOLIGHTY, 1992; PERKAMPUS, 1992 e SPARKS, 1996).

AS MEDIDAS DE pH

As medidas de pH são largamente utilizadas em laboratórios e estão relacionadas com a acidez ou alcalinidade de uma solução aquosa, em relação ao equilíbrio de dissociação da água,



ou simplesmente,



- *Quando o equilíbrio de dissociação da água é descrito pela equação simplificada pode-se pensar erroneamente que os “íons H^+ ” são “prótons livres”, o que é impossível. O mais correto é indicar a existência dos íons hidroxônio (H_3O^+), cuja concentração no equilíbrio deve ser descrita como $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Entretanto, considerando que a notação simplificada tem sido de uso geral, será empregado o termo “íons hidrogênio” e o símbolo $[\text{H}^+]$ no decorrer deste texto, levando-se em conta as ressalvas pertinentes.*

A escala de pH é definida por

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$$

em que a_{H^+} é a atividade dos íons hidrogênio na solução. Mas, sabe-se também que

$$a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+}[\text{H}^+]$$

em que γ_{H^+} é o coeficiente de atividade dos íons H^+ e $[\text{H}^+]$ é a concentração destes íons, no equilíbrio. Então,

$$\text{pH} = -\log \gamma_{\text{H}^+}[\text{H}^+]$$

Entretanto, como em água pura ou em soluções aquosas diluídas ($\cong 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ou menos) o valor de γ_{H^+} é muito próximo da unidade, pode-se escrever, com boa precisão que

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

A constante de equilíbrio da água é representada pela equação $K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ (ou mais rigorosamente, $K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$), e possui o valor de $1,00 \times 10^{-14}$ a 25°C . Desse modo, conclui-se que o pH da água pura deve ser 7,00 (ponto de neutralidade). A maior parte das leituras de pH em laboratório situa-se na faixa de 0 a 14, em que as soluções com $[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} < 7,00$) são ácidas e com $[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} > 7,00$) são básicas (ou alcalinas).

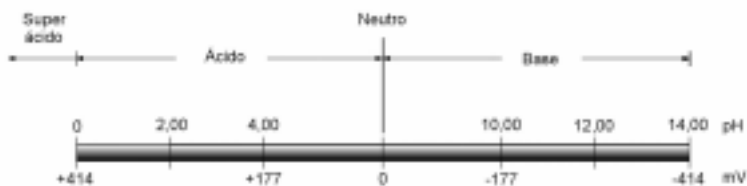


Figura 5.1. Representação gráfica da escala de pH.

As medidas de pH são efetuadas em potenciômetros ou, mais usualmente, em voltímetros eletrônicos com entrada de alta impedância. A medida é feita através de uma célula eletroquímica composta de dois eletrodos, um de referência e um indicador (sensível à espécie de interesse), imersos na solução amostra, na ausência de corrente elétrica ou sob correntes muito baixas. A necessidade básica desse sistema é que a medida da força eletromotriz (F.E.M.) seja feita com corrente elétrica praticamente nula e por isso é que voltímetros comuns não podem ser usados para este fim. Os potenciômetros e os voltímetros

eletrônicos com entrada de alta impedância permitem que as medidas sejam feitas na escala de milivolts (mV), em pX (-log da atividade do íon X), ou ainda em unidades de concentração, após a devida calibração. No caso da utilização desses equipamentos para a determinação da concentração de íons H^+ (mais rigorosamente, a atividade dos íons H^+), recebem a denominação específica de pHmetro.



Figura 5.2. Esquema usual do painel traseiro de um potenciômetro. As conexões dos eletrodos e os demais controles podem variar de acordo com o fabricante. Consulte o manual do seu equipamento.

Os eletrodos são componentes essenciais nas medidas de pH. As medidas potenciométricas sempre devem ser feitas com dois eletrodos, sendo um deles um eletrodo que tenha um potencial constante e estável em função do tempo, independentemente das propriedades da solução em que está imerso. Este eletrodo é denominado eletrodo de referência, o qual será sempre o fator de comparação do eletrodo indicador. Os dois eletrodos de referência mais empregados são o de calomelano saturado ($Hg/HgCl_2, KCl_{sat.}$) e o de $Ag/AgCl$ ($Ag/AgCl, KCl_{sat.}$). Tanto um como o outro responde à atividade do íon cloreto, de modo que é preciso manter a solução do eletrólito saturada com estes íons, para que os potenciais dos mesmos sejam constantes durante a medida. O eletrodo de $Ag/AgCl$ é mais usado porque apresenta algumas vantagens em relação ao de calomelano saturado, tais como sua maior faixa de operação em vista da variação da temperatura e sua construção mais simples.

O exemplo mais prático de eletrodo indicador é o eletrodo de vidro sensível ao íon H^+ , componente essencial nas medidas de pH (Figura 5.3). Esse eletrodo, na forma mais compacta de eletrodo combinado, é o mais

comumente usado. Consiste de um corpo de vidro selado, com uma membrana de vidro na forma de um bulbo na sua extremidade inferior (eletrodo indicador), e contendo internamente uma solução diluída ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) de HCl em contacto com um fio de prata recoberto com cloreto de prata, o qual funciona como uma referência interna. Essa referência interna do eletrodo indicador é que vai responder à variação de potencial da membrana, devido à variação na concentração (atividade) dos íons H^+ na solução de medida. Como a concentração de íons cloreto e de íons H^+ permanecem constantes, o potencial interno do eletrodo é mantido constante.

No eletrodo de vidro combinado, externamente ao corpo de vidro interno, tem-se outra câmara contendo uma solução de KCl (geralmente uma solução saturada), também saturada com cloreto de prata. Dentro desta câmara existe outro eletrodo prata-cloreto de prata (chamado de eletrodo de referência), mostrado esquematicamente na Figura 5.3b.

O mecanismo de funcionamento do eletrodo de vidro é o seguinte: como a solução de HCl, colocada no interior do bulbo de vidro, tem uma concentração de íons H^+ constante, a variação na concentração de H^+ da solução externa à membrana do eletrodo (ou seja, na solução a ser medida) é que provocará a variação de potencial na membrana de vidro. Tal interação

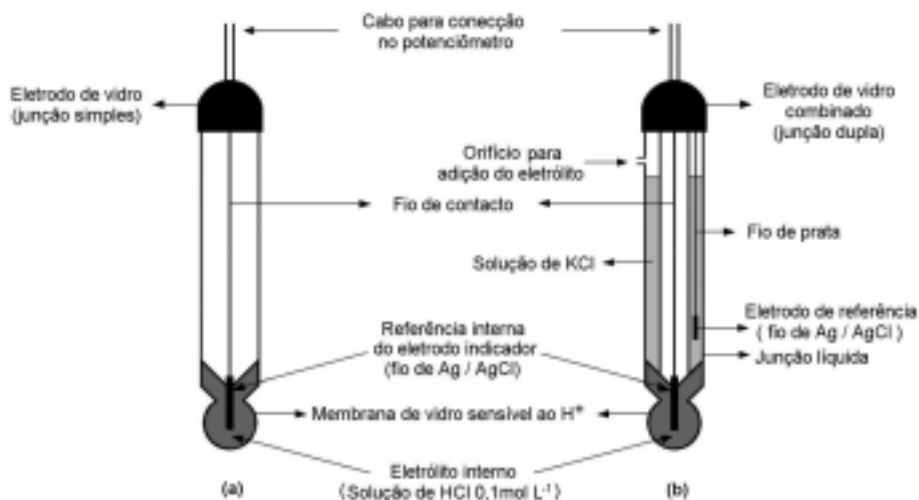


Figura 5.3. A anatomia dos eletrodos de pH. **(a)**: Eletrodo de vidro simples; **(b)**: Eletrodo de vidro combinado. Notar que o eletrodo de vidro simples deve ser utilizado em conjunto com um eletrodo de referência, colocado no mesmo recipiente de medida (ou em outro recipiente, mas conectado por uma ponte salina apropriada).

dos íons H^+ com essa membrana ocorre por processos de troca iônica. Assim, a variação de potencial na membrana de vidro estará diretamente relacionada à medida do pH da solução, visto que o eletrodo de referência tem potencial constante.

Esses eletrodos têm um desempenho muito bom quando operados no intervalo de pH entre 1 e 9 mas, dependendo da composição do vidro do eletrodo, tendem a dar valores de pH mais baixos quando empregados para medidas em soluções mais alcalinas - “erro de alcalinidade”. Também estão sujeitos ao chamado “erro ácido”, quando utilizados para medir valores de pH menores que um. Para maiores informações, verifique o manual do fabricante do seu equipamento.

O potencial desenvolvido no eletrodo de vidro (E) é uma função da atividade dos íons H^+ , definida pela equação de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{(2,3RT)}{F} \log a_{H^+}$$

em que E^0 é o potencial padrão, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta e F é a constante de Faraday. O fator $2,3 RT/F$ denomina-se potencial de Nernst, cujo valor é 59,16 mV a 25 °C. Dessa forma, pode-se escrever que:

$$E(\text{mV}) = \text{constante} + (2,3 RT/F) \log (a_{H^+})$$

ou ainda,

$$E(\text{mV}) = \text{constante} - (2,3 RT/F) \text{pH}$$

de modo que se as medidas forem efetuadas à temperatura de 25 °C, tem-se:

$$E(\text{mV}) = \text{constante} - 59,16 \text{pH}$$

ou seja, para cada unidade de pH nesta temperatura, o potencial varia de 59,16 mV.

Na potenciometria direta, o valor do pH é lido diretamente no visor do potenciômetro, mas a calibração apropriada do equipamento é essencial. A calibração do sistema é geralmente efetuada com dois (ou mais) pontos, usando-se o ponto zero e a sensibilidade do eletrodo. Não se recomenda a calibração com apenas um padrão, pois podem resultar erros apreciáveis.

A calibração do ponto zero e da sensibilidade do eletrodo deve ser feita para compensar alguns desvios dos valores ideais. No caso do eletrodo de vidro, uma solução-tampão com um valor de pH 7,000 corresponde ao ponto zero de potencial e é especificado como ponto zero da calibração. Na maioria

dos casos, soluções-tampão de pH ao redor de 4,000 ou 10,000 são recomendados para ajustar a sensibilidade, que deve ser de 59,16 mV por unidade de pH. É conveniente usar o tampão ácido para o ajuste da sensibilidade para medidas de pH em amostras ácidas e o tampão básico para medidas de pH em amostras alcalinas. Assim, como a faixa de pH dos solos brasileiros, em geral, não ultrapassa a oito, recomenda-se que os laboratórios dêem preferência ao uso de tampões de pH 4,000 e 7,000.

A calibração de um eletrodo de vidro combinado, usado para medir pH, pode ser realizada da seguinte maneira:

- lavar o eletrodo com água destilada e secar com um papel absorvente macio;
- mergulhar o eletrodo em um tampão fosfato (Tabela 5.1);
- ajustar o botão *slope* do potenciômetro para 100%, e selecione o equipamento para fazer leitura de pH. Espere por 10 a 15 minutos e ajuste o pH com auxílio do botão “E” para o valor do tampão utilizado. Repita essa operação, se necessário. O eletrodo de vidro deve ser mergulhado na solução de tal maneira que tanto o bulbo como a junção líquida fiquem imersos, mas tome cuidado para que a barra magnética não o toque, pois seu bulbo é extremamente frágil e pode se quebrar com este impacto;
- remover o eletrodo do tampão fosfato, lavar com água destilada e secar com papel macio;
- mergulhar o eletrodo agora em tampão de diidrogenofalato de potássio (bifalato de potássio - Tabela 5.1), espere estabilizar, e ajuste o pH somente com o botão *slope*, tomando os mesmos cuidados anteriores;
- remover o eletrodo do tampão, lavar, secar e efetuar a medida de pH da amostra.

A força iônica dos padrões utilizados na calibração deve ser a mais próxima possível à da amostra, mas o número de padrões a ser empregado na calibração varia de acordo com a precisão desejada.

Outro fator que deve ser cuidadosamente considerado é a temperatura, pois o potencial de Nernst é sensível a esta variável, de modo que se torna necessário realizar a sua compensação. A equação de Nernst determina que os valores da voltagem de saída dos eletrodos variam linearmente com o pH, mas a temperatura da solução determina o valor da inclinação da reta (Figura 5.4)

Tabela 5.1. Modo de preparação das soluções-tampão mais usadas para a calibração de eletrodos

pH do tampão	Modo de preparo ⁽¹⁾
4,008	Dissolver 10,21 g de hidrogenoftalato de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ - biftalato de potássio) em aproximadamente 800 mL de água e completar o volume a 1.000 mL. O sal deve ser secado por duas horas a 110-130 °C, antes de ser pesado. Esta solução se conserva por aproximadamente seis semanas.
7,413	Dissolver 1,179 g de diidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4) e 4,30 g de hidrogenofosfato de sódio (Na_2HPO_4) em cerca de 800 mL de água e completar o volume a 1.000 mL.
9,180	Dissolver 3,814 g de tetraborato de sódio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) em aproximadamente 800 mL de água e completar o volume a 1.000 mL.

⁽¹⁾ Usar água destilada ou desionizada de boa qualidade, livre de dióxido de carbono. O CO_2 dissolvido pode ser eliminado por ebulição, mas não esquecer de resfriar a água à temperatura ambiente antes do preparo das soluções. Se não houver menção em contrário, essas soluções se conservam até três meses. O ideal é que as medidas sejam realizadas a 25 ± 1 °C.

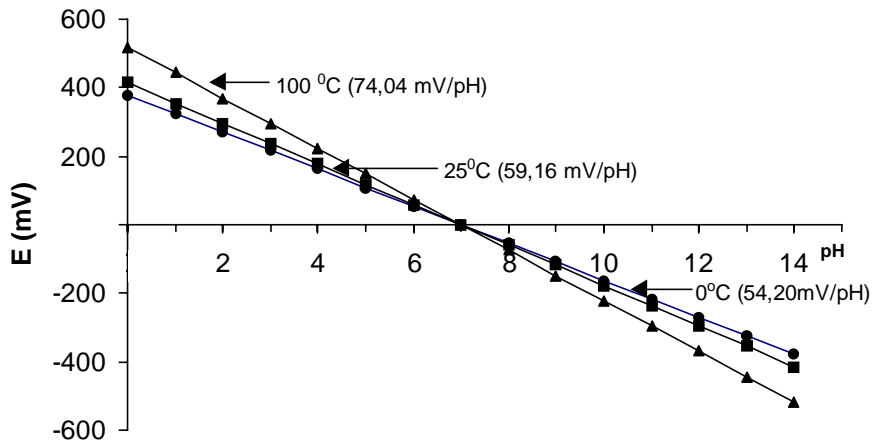


Figura 5.4. Resposta típica de um eletrodo de pH, em função da temperatura.

Os equipamentos mais modernos têm a opção da compensação automática de temperatura (*automatic temperature compensation* - ATC), desde que seja usado um eletrodo de vidro combinado com sensor de temperatura.

Nos casos em que não se tem um sensor de temperatura acoplado ou nos equipamentos mais antigos, a compensação deve ser feita manualmente, requerendo que o usuário entre com o valor de temperatura a ser considerado. Para outros detalhes, leia o manual de instruções do seu equipamento.

Os cuidados básicos que devem ser dispensados na operação e manutenção dos eletrodos de vidro são os seguintes:

Manuseio: Os eletrodos devem ser lavados com água destilada de boa qualidade, ou com água desionizada, após cada medida. Não esfregue o eletrodo, pois esta ação pode causar leituras errôneas, devido a cargas estáticas. Para remover o excesso de água, seque apenas a ponta do eletrodo com um lenço de papel macio.

Nível de eletrólito: Encher o eletrodo com a solução de eletrólito apropriada (geralmente KCl saturado), sempre que necessário, sem ultrapassar o nível do furo de enchimento. Deixar este furo sempre aberto, durante as medidas, para assegurar que a solução interna flua apropriadamente através da junção de referência.

Estocagem: Sempre mantenha o seu eletrodo de pH úmido. Recomenda-se a estocagem do eletrodo de pH em uma solução de KCl 3 mol L⁻¹. Se esta solução não estiver disponível no laboratório, use uma solução-tampão de pH 4 ou 7. Nunca estoque o seu eletrodo em água destilada ou desionizada, pois isto causará a lixiviação dos íons do eletrólito interno, através do bulbo de vidro, tornando-o inoperante. Se o eletrodo não tiver um protetor para seu bulbo, recomenda-se colocar um pedaço de algodão no fundo do recipiente de estocagem, para evitar o atrito direto deste com as paredes internas do recipiente. Após um certo período de estocagem, pode-se perceber a formação de cristais de KCl na parte exterior do corpo do eletrodo, a qual não interferirá nas medidas. Se isso for observado, simplesmente lave as paredes externas do eletrodo com água destilada ou desionizada e remova o excesso de água com lenço de papel macio.

Protetor de borracha: Muitos eletrodos são fornecidos com um protetor de borracha para o bulbo de vidro. Nesse caso, mantenha o seu eletrodo sempre estocado com o protetor, não esquecendo de preencher seu receptáculo com solução de KCl 3 mol L⁻¹, a fim de manter o eletrodo sempre umedecido.

MEDIDAS ESPECTROFOTOMÉTRICAS

A espectrometria é o ramo da ciência que trata da medida de espectros, enquanto a espectroscopia é o termo mais usado para significar a separação, a detecção e o registro de trocas de energia (picos de ressonância) envolvendo núcleos, átomos ou moléculas. Trocas de energia são fenômenos devido à emissão, absorção ou espalhamento da radiação eletromagnética ou de partículas (ex.: elétrons), já que estas também podem ser tratadas como ondas. A espectrofotometria (fotometria) mede basicamente a variação da intensidade dessas trocas de energia em um dado comprimento de onda fixo. Atualmente, os termos espectrometria (mais geral) e espectrofotometria (mais restrito) têm sido empregados indistintamente.

Espectro eletromagnético

Sabemos que a luz branca é constituída por vários componentes que podem ser separados quando se faz um feixe de luz branca passar através de um elemento dispersivo (ex.: prisma). Este é o mesmo fenômeno verificado na dispersão da luz solar por gotículas de água, provocando o aparecimento do arco-íris.

É fácil perceber deste modo que, se um líquido transparente se apresenta vermelho, é porque absorveu todos os outros componentes. Assim, se uma solução absorve o amarelo (580-595 nm), apresentará cor azul (435-480 nm). O amarelo, portanto, é a cor complementar do azul e vice-versa. De maneira geral, podemos dizer que a cor aparente de uma solução, ou de um objeto qualquer, é o complemento da cor absorvida. Isso é muito importante na colorimetria, em que a escolha dos filtros é fundamental para o procedimento de análise. No caso de um corpo opaco colorido o fenômeno é o mesmo, ou seja, haverá a absorção de certos componentes sendo refletidos os demais ou apenas um deles. Quando um material se apresenta incolor (meio transparente) ou branco (meio opaco), podemos dizer que não houve absorção de nenhum comprimento de onda da região do visível.

O mesmo fenômeno de absorção ocorre no ultravioleta e em outras regiões do espectro eletromagnético; o não aparecimento da cor se justifica pela não sensibilidade do olho humano a estes comprimentos de ondas. A relação existente entre a absorção de luz no visível e a cor da solução é mostrada na Tabela 5.2.

Entretanto, sabe-se que o espectro eletromagnético é muito mais amplo que o espectro visível e que a interação da radiação com a matéria ocorre em qualquer região do espectro eletromagnético, que se estende desde os

raios cósmicos ($\lambda \cong 10^{-9}$ nm) até as ondas de rádio ($\lambda > 1.000$ m). Como está associada uma energia, ao comprimento de onda da radiação diversos tipos de espectroscopias podem ser usadas para fornecer as informações analíticas. As medidas espectroscópicas usadas na rotina dos laboratórios de análise de solo são feitas nas regiões do ultravioleta e do visível, onde ocorrem as transições eletrônicas.

Tabela 5.2. A absorção da luz visível

Comprimento de onda	Cor absorvida	Cor observada (refletida ou transmitida)
nm		
< 380	ultravioleta	—
380 – 435	violeta	verde-amarelada
435 – 480	azul	amarela
480 – 490	azul-esverdeada	laranja
490 – 500	verde-azulada	vermelha
500 – 560	verde	púrpura
560 – 580	verde-amarelada	violeta
580 – 595	amarela	azul
595 – 650	laranja	azul-esverdeada
650 – 780	vermelha	verde-azulada
> 780	infravermelho próximo	—

Absorção e emissão de radiação

A radiação eletromagnética pode interagir com a matéria de diversas maneiras. Se a interação resultar na transferência de energia de um feixe de energia radiante para a matéria, o processo é chamado absorção. O processo inverso, no qual uma porção da energia interna da matéria é convertida em energia radiante, é chamado de emissão. Para explicar o processo de absorção é preciso considerar a natureza corpuscular da radiação, a qual estabelece que a energia dos fótons é quantizada,

$$E = h \nu$$

em que h é a constante de Plank ($h = 6.626 \times 10^{-34}$ J s) e ν é a frequência da radiação (s^{-1}).

A teoria quântica propõe que se houver ocorrência de colisões entre fótons e receptores (átomos, íons ou moléculas) existe uma probabilidade finita de que esta energia associada aos fótons possa ser transferida aos receptores em um processo descontínuo. Quando o processo de absorção ocorre, pode ser descrito como:



onde M^* é o receptor no estado excitado.

Os átomos de substâncias monoatômicas, na sua maioria, estão em um estado mais baixo de energia (chamado de estado fundamental). Esses átomos são capazes de absorver energia radiante somente através de aumento nas suas energias eletrônicas, isto é, elevando elétrons a orbitais de nível energético mais alto. Essas transições ocorrem somente se os fótons possuem exatamente a mesma quantidade de energia necessária à transição eletrônica. Caso contrário, isso não ocorre. Esse é o princípio básico da técnica de absorção atômica.

O estado de energia total de uma molécula inclui componentes eletrônicos, vibracionais e rotacionais, todos eles quantizados. Para cada nível eletrônico existem subníveis correspondentes aos estados vibracionais, que por sua vez, também apresentam subníveis rotacionais, de modo que a absorção de radiação por moléculas é um processo mais complexo que a absorção de radiação por átomos.

Por outro lado, sendo a interação matéria - energia um fenômeno reversível, as espécies que atingem um estado excitado podem emitir fótons de energias características, retornando ao estado fundamental. Da mesma maneira que, no caso da absorção, a emissão (ex. fluorescência) pode ser molecular ou atômica. Como a maioria das fontes de energia (arcos elétricos, chamas, plasmas, etc.) são suficientemente energéticos para quebrar as ligações químicas, os métodos analíticos de emissão mais usados são os atômicos.

Leis quantitativas dos processos de absorção

Em estudos quantitativos envolvendo absorção de radiação, o feixe de radiação é dirigido para uma amostra e a potência da radiação transmitida é medida. Determina-se a radiação absorvida pela amostra, comparando-se a potência radiante do feixe transmitido na ausência de espécies absorventes com a potência radiante transmitida na presença de espécies absorventes.

A potência radiante, P , de um feixe de radiação, em qualquer ponto do absorvedor, é definido como a velocidade do fluxo de fótons, através de um plano perpendicular à direção do fluxo. A unidade é o watt e a potência pode variar em direção e espaço.

A intensidade de radiação, I , é definida como a razão entre a potência radiante e o ângulo sólido de incidência. Quando a área iluminada, o ângulo sólido e o volume do absorvedor são pequenos, a potência da radiação pode ser tomada como a sua intensidade. Esse é o caso das medidas para fins analíticos.

- Um ângulo (θ) é definido como a divisão entre o comprimento do arco de uma circunferência (l) pelo raio (r) da mesma: $\theta = l/r$. Um ângulo é uma constante adimensional e mede o grau de abertura do arco na superfície da circunferência.
- Um ângulo sólido (Ω) é definido como a divisão entre uma área na superfície de uma esfera (A) pelo raio ao quadrado da mesma: $\Omega = A/r^2$. Um ângulo sólido também é uma constante adimensional e mede o grau de abertura da área na superfície de uma esfera.

Quando um feixe monocromático de radiação, com intensidade I_0 , incide sobre uma cubeta contendo uma solução, vários fenômenos ocorrem; deve-se obedecer, no entanto, a relação a seguir:

$$I_0 = I_r + I_e + I_a + I_t,$$

em que:

I_0 = intensidade do feixe incidente;

I_r = intensidade do feixe refletido, resultado das diferenças do índice de refração (η) entre o absorvedor e o ambiente;

I_e = intensidade do feixe espalhado, resultado de um meio não homogêneo (suspensão) e/ou de flutuações térmicas;

I_a = intensidade do feixe absorvido pelo meio e,

I_t = intensidade do feixe transmitido.

Em medidas analíticas convencionais, I_e é desprezível, porque o meio deve ser homogêneo (exceto em turbidimetria ou nefelometria) ou corrigido e I_r pode ser minimizado com o uso de medidas relativas e de cubetas com paredes homogêneas de pequena espessura e com faces paralelas. Pode-se então escrever que:

$$I_0 = I_a + I_t$$

As intensidades incidentes (I_0) e transmitida (I_t) podem ser medidas diretamente. Logo a parte absorvida (I_a) pode ser determinada como a diferença entre I_0 e I_t .

Dentre as primeiras investigações sobre a relação existente entre as intensidades de radiação incidente e transmitida destacam-se as experiências de Pierre Bouguer e de Johann Heindrich Lambert, realizadas respectivamente em 1729 e 1760 que, independentemente, fizeram verificações que podem ser enunciadas como leis fundamentais:

- a intensidade de luz monocromática transmitida por um corpo homogêneo é proporcional à intensidade de luz incidente, isto é, $I_t = k I_0$;
- a intensidade de luz monocromática transmitida decresce exponencialmente com o aumento da espessura da camada do corpo homogêneo.

Esta lei pode ser representada pela equação abaixo, que pode ser deduzida matematicamente de diversas maneiras (LYKOS, 1992):

$$I_t = I_0 e^{-k'b}$$

em que k' é chamado de coeficiente de absorção.

Por conveniência pode-se substituir k' por uma outra constante a' , que inclui o fator de conversão de logaritmo natural para decimal:

$$I_t = I_0 10^{-a'b}$$

Em 1852, August Beer estudou a influência da concentração de soluções coloridas sobre a transmissão de luz. A conclusão a que chegou foi de que o valor de a' para uma determinada substância é proporcional à sua concentração, isto é:

$$a' = a c$$

em que, c é a concentração e a é a absorvidade (independente da concentração).

A lei de Beer é análoga à lei de Bouguer-Lambert. Enquanto Bouguer e Lambert estudaram a variação na absorção de um feixe de luz, em vista da variação da espessura da camada absorvente, Beer fez o mesmo estudo no que se refere à concentração da solução, mantendo a espessura constante. Em ambos os casos, o resultado é o mesmo, pois quer se varie a concentração, quer a espessura da solução a ser atravessada pela luz, em essência, aumentamos ou diminuímos o número de partículas que interagem com a radiação.

Combinando-se essas equações, obtém-se a lei básica da espectrofotometria, ou seja, a Lei Bouguer-Lambert-Beer, mais conhecida como Lei de Beer:

$$I_t = I_0 10^{-acb}$$

Se a concentração c for expressa em mol por litro e a espessura em centímetros, a constante a (absortividade) toma o nome de absortividade molar, e o símbolo passa a ser ϵ (épsilon). A absortividade (a) é a mais usada quando não se conhece a natureza do material absorvente e, portanto, a sua massa molar. A absortividade molar (ϵ) é preferível quando se deseja comparar quantitativamente a absorção de várias substâncias.

Assim, pode-se escrever a equação acima como:

$$I_t = I_0 10^{-\epsilon c b}$$

A absortividade molar depende da substância, do comprimento de onda utilizado, da temperatura e do solvente. Analisando-se a equação, percebe-se facilmente que quanto maior o valor de ϵ , mais sensível é o método espectrofotométrico. Essa é a razão pela qual se procura trabalhar com uma radiação monocromática, correspondente ao máximo de absorção da espécie a ser determinada.

Transformando a equação acima:

$$I_t / I_0 = 10^{-\epsilon c b}$$

onde a relação I_t / I_0 chama-se transmitância e é representada pelo símbolo T . Logo:

$$T = 10^{-\epsilon c b}$$

Percebe-se que a relação entre T e c não é linear, o que tende a dificultar a comparação entre diferentes transmitâncias e as concentrações a elas associadas. No entanto, aplicando logaritmos, obtém-se:

$$\log I_0 / I_t = - \log T = \epsilon c b$$

A relação $\log (I_0 / I_t)$ é chamada de absorvância e seu símbolo é A . Assim, a Lei de Beer pode ser enunciada simplesmente como:

$$A = \epsilon b c$$

ou no caso de não se utilizar a concentração em mol L^{-1} :

$$A = a b c$$

Na Figura 5.5, percebe-se a relação linear entre a absorvância, A , e a concentração c . A sensibilidade do método é dada diretamente pelo coeficiente angular da reta de calibração. Outra característica da lei de Beer é a aditividade das absorvâncias, que nunca deve ser esquecida em medidas espectrofotométricas.

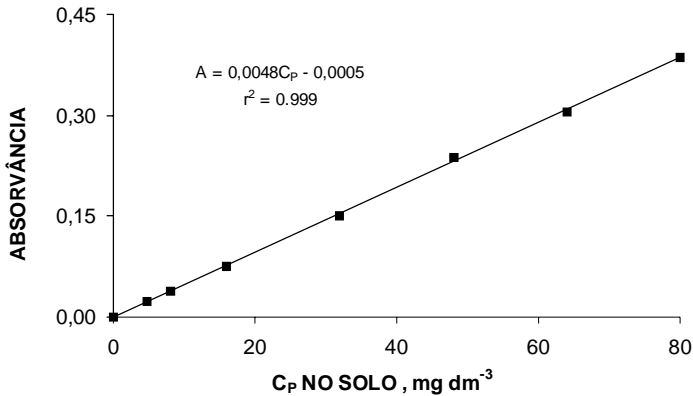


Figura 5.5. A representação gráfica da Lei de Beer. Reta padrão para a determinação espectrofotométrica de fósforo (na forma de fosfato) em solos, pelo método do azul de molibdênio. Dados obtidos em 660 nm, usando uma cela de vidro com espessura de 1 cm.

CONCEITOS BÁSICOS SOBRE A ESPECTROFOTOMETRIA NO UV-VISÍVEL

Além de ser válida apenas para radiação monocromática, a dedução da Lei de Beer também pressupõe que os centros absorventes atuem independentemente um dos outros, isto é, que não existam interações recíprocas desses centros nem interações com outros íons e moléculas presentes. Desta forma, a Lei de Beer somente pode ser aplicada corretamente a soluções diluídas, geralmente com concentrações menores que $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Em altas concentrações, a distância média entre os centros absorventes é diminuída, a ponto de afetar a distribuição de cargas dos seus vizinhos e alterar a eficiência da absorção. O mesmo efeito pode ser observado em soluções contendo baixas concentrações do absorvedor, mas altas concentrações de outras espécies, como eletrólitos. A proximidade dos íons altera o valor de ϵ do absorvedor por interações eletrostáticas, mas esse efeito pode ser diminuído.

A absorvidade (a ou ϵ) depende do índice de refração do meio, n , de modo que a Lei de Beer também é afetada por esse parâmetro, mas geralmente este efeito não é apreciável para concentrações menores que $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Desvios aparentes da Lei de Beer podem ainda ser observados a partir de fenômenos químicos inerentes ao sistema ou sob a ação de efeitos físicos. Os fenômenos químicos mais comuns envolvidos são:

Dissociação ou Associação: pode deslocar o espectro da espécie absorvente, gerando o efeito batocrômico (deslocamento para λ maiores) ou o efeito ipsocrômico (deslocamento para λ menores). Muitas vezes, em sistemas em equilíbrio, pode-se medir a absorvância em um ponto isoabsortivo, chamado isobéstico. Neste comprimento de onda, todas as espécies absorventes do mesmo cromóforo têm a mesma absortividade, de modo que a lei de Beer não é afetada pelo equilíbrio.

Solvólise: a mudança de solvente (polar para não polar e vice-versa) pode causar deslocamentos de espectros (máximos de absorção).

Formação de complexos: também pode provocar deslocamentos de espectros.

Temperatura: geralmente a variação máxima permitida é de ± 5 °C.

Efeitos de luz incidente: pode induzir dissociações, associações e reações fotoquímicas de decomposição ou polimerização, principalmente sob a ação da radiação UV.

Emissão secundária de radiação: associadas aos fenômenos de fluorescência e fosforescência, que não serão discutidas aqui.

Espalhamento de radiação: geralmente causados pela presença indesejável de substâncias em suspensão. Tal situação pode ser usada para medidas quantitativas sob condições especiais (turbidimetria e nefelometria).

Os fatores físicos mais comuns, que também podem influir nas medidas são:

Abertura da fenda do monocromador: está relacionada com a intensidade da radiação incidente e é um parâmetro importante em espectroscopia atômica (absorção ou emissão), porque, neste caso, as bandas são muito estreitas (linhas atômicas). Em espectroscopia molecular, se for muito grande, deixará passar uma banda de radiação muito larga, acentuando os desvios das medidas.

Luz espúria: resultado do espalhamento e reflexões das várias superfícies do monocromador. Difere grandemente dos comprimentos de onda da banda de radiação selecionada e pode ainda não ter passado pelo absorvedor (amostra). Se esta luz atingir o detector, tem-se uma medida aparentemente menor da absorvância.

A estrita aderência à Lei de Beer é observada apenas quando uma radiação monocromática (λ único e constante) é utilizada. Essa dependência mostra seu caráter limitado, já que na prática isola-se apenas uma banda de radiação,

composta por diversos comprimentos de onda, implicando desvios. Experimentalmente, resolve-se este problema efetuando as medidas em uma região de máximo da banda de absorção, onde o valor de ϵ não varia significativamente e torna os desvios desprezíveis.

Espectrofotômetros e colorímetros

Em geral os colorímetros são equipamentos mais simples, operando na região do visível e que, normalmente, usam filtros para seleção de uma faixa de comprimentos de onda da radiação incidente. Os espectrofotômetros diferem dos colorímetros por operarem através do uso de elementos dispersivos de radiação (monocromadores, construídos com prismas ou grades de difração), o que permite uma separação mais eficiente das faixas de comprimentos de onda. Com aparelhos desse tipo pode-se geralmente obter espectros da solução absorvedora, desde a região do UV até à região do infravermelho próximo.

Os componentes básicos dos colorímetros e espectrofotômetros, esquematizados na Figura 5.6, são a fonte de energia radiante, o sistema de seleção de comprimento de onda, os detectores de radiação e os sistemas de medidas.

A sensibilidade dos equipamentos é determinada pelo sistema de seleção de comprimento de ondas e pelo sistema de detecção. Os filtros mais comuns selecionam bandas de comprimento de onda mais largas do que os prismas ou grades de difração. Para certas espécies químicas, cuja absorção ocorre em picos estreitos, a sensibilidade é maior nos espectrofotômetros com monocromadores de alta resolução ou em colorímetros equipados com filtros de interferência. Para outras espécies, cujos espectros de absorção são mais amplos, a utilização de colorímetros com filtros é perfeitamente viável.

A qualidade e o custo dos colorímetros e espectrofotômetros dependem do tipo e qualidade de seus componentes. A aquisição desses equipamentos deve-se basear sempre em conhecimento prévio das características de cada um deles e, se possível, na consulta a pessoas que já possuam o aparelho.

Os sistemas de leitura do tipo analógico estão em desuso. Nos aparelhos mais modernos as medidas são feitas com sistemas de leitura digital, com possibilidade de uso de escalas de transmitância (%T), absorvância ou concentração.

Procedimentos gerais para a calibração de um espectrofotômetro, para medidas usuais de concentração: quando são usados aparelhos de feixe simples, o procedimento consiste em ajustar o nível de 100% de transmitância (zero de absorvância) do equipamento com uma cubeta contendo todos os componentes da solução a ser medida, menos a substância de interesse

(branco), e o nível 0% de transmitância com o obturador do aparelho fechado. As demais medidas serão feitas em relação ao branco, substituindo-o pelas amostras. Para equipamentos de duplo feixe, a radiação proveniente do monocromador é igualmente dividida em dois feixes, que incidem em dois compartimentos, o de referência e o da amostra. O ajuste inicial é feito colocando-se o “branco” nos dois compartimentos e regulando-se o aparelho para absorvância zero, e as leituras são feitas substituindo-se o “branco” do compartimento da amostra pelas amostras a serem medidas. O usuário deverá ler atentamente o manual do seu equipamento para se informar sobre os demais detalhes operacionais.

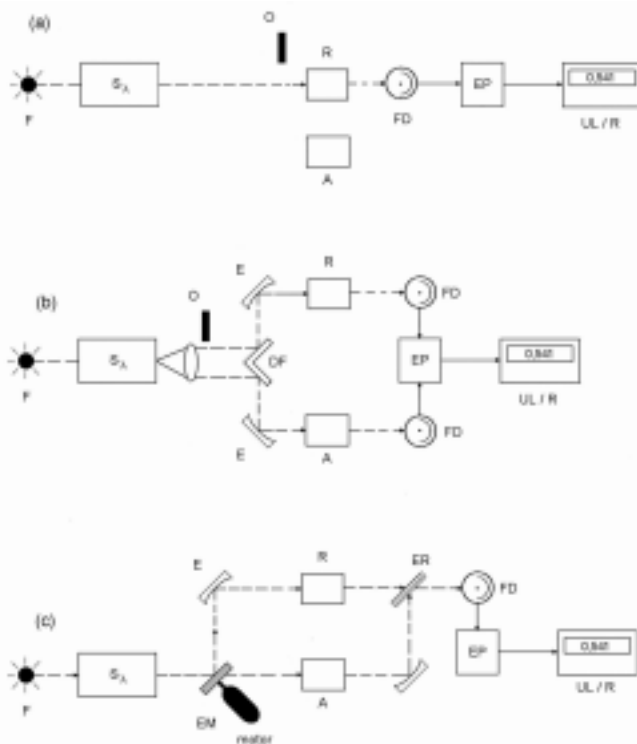


Figura 5.6. Diagrama de blocos dos tipos mais comuns de espectrofotômetros UV-Vis.

(a) Feixe simples; (b) Feixe duplo, monocanal, com separação espacial dos feixes; (c) Feixe duplo, com alternância entre dois canais. **F**: fonte de radiação; **S_λ**: seletor de comprimento de onda (monocromador); **O**: obturador; **R**: cela de referência; **A**: cela da amostra; **FD**: fotodetector; **EP**: eletrônica para o processamento do sinal; **EM**: espelho modulador (chopper); **E**: espelho; **ER**: espelho reticulado (recombinador de feixe); **DF**: desfibrador de feixe; **UL/R**: unidade de leitura e registro (analógica ou digital).

Cuidados Experimentais

As curvas-padrão usadas na colorimetria ou espectrofotometria devem, em última análise, relacionar sempre a absorvância como uma variável dependente da concentração. Portanto, se a leitura for obtida em transmitância deve-se primeiro efetuar a conversão para absorvância.

A faixa entre 15% e 65% T, que corresponde aproximadamente ao intervalo de absorvância entre 0,200 e 0,800, é a que apresenta o menor erro relativo da concentração em vista de um erro fotométrico absoluto constante. Dessa forma, é importante que as concentrações dos extratos sejam adequadas, de modo a se obter leituras dentro desses limites. Contudo, em análise de solo, devido à ampla faixa em que ocorrem resultados, isso normalmente não é feito, exceto no caso de resultados muito altos, que exigem diluição.

Como os métodos de análise quantitativos devem considerar a precisão e a exatidão dos resultados, além dos cuidados usuais a serem tomados no preparo das amostras e nas medidas da absorvância propriamente dita (ex.: evitar a presença de bolhas de ar, sujeiras e riscos nas celas de leitura, etc.), a aplicação de um método espectrofotométrico deve ainda levar em conta dois outros parâmetros:

Escolha do comprimento de onda: é um parâmetro importante. Geralmente deve ser posicionado na região de máxima absorção e o mais longe possível do máximo de absorção de outras espécies (ex.: o agente complexante), já que as absorvâncias são aditivas. Cada procedimento deve ser estudado separadamente.

Interferentes: qualquer espécie, além daquela de interesse, que provoque um aumento ou diminuição de absorção de luz, é um interferente. Nesses casos, devem ser usados procedimentos de separação para diminuir ou eliminar seus efeitos, tais como a cromatografia, a extração com solventes, etc.

Quando a espécie a ser medida é formada por reações químicas, outros fatores devem também ser observados:

pH: tem um papel importante na formação de complexos. Caso exista um ponto isoabsortivo do sistema, independente do pH, esse ponto deve ser preferencialmente usado na medida da absorvância.

Concentração dos reagentes: é ditada pela composição da(s) espécie(s) absorvente(s). Excesso ou falta de reagente pode influenciar na sensibilidade do método ou causar desvios na Lei de Beer.

Tempo: depende basicamente da cinética do sistema químico (s, min, h, etc.).

Temperatura: deve ser constante e também depende do sistema químico. Temperaturas mais altas podem resultar em decomposição ou em uma cinética mais rápida.

Ordem de mistura: a ordem de adição dos reagentes deve sempre ser obedecida, porque pode alterar o resultado da medida (ex.: a cor não se desenvolve totalmente).

Estabilidade química: se a espécie absorvente não for estável, deve-se montar um esquema que permita medidas rápidas. Se a espécie for fotossensível, a medida deve também ser rápida ou adicionar um estabilizante para evitar sua decomposição.

Mascaramento: as reações para fins espectrofotométricos, em geral, não são específicas e poucas são seletivas, de modo que o mascaramento de interferentes é quase sempre inevitável, quando não são totalmente eliminados por processos de separação.

Solvente: a escolha do solvente pode ser decisiva em medidas espectrofotométricas, pois muitos compostos apresentam valores da absorvidade molar (ϵ) maiores em solventes orgânicos, quase sempre com um deslocamento do máximo de absorção. Por outro lado, quando solventes voláteis são usados como meio, devem-se tomar cuidados adicionais para evitar flutuações das medidas por evaporação do solvente. Celas espectrofotométricas com tampas e o controle da temperatura são os cuidados mais imediatos a serem tomados.

Concentrações de sais: a força iônica do meio pode alterar o espectro de absorção de um composto, através da formação de complexos ou por associação iônica.

Espalhamento de radiação para fins analíticos

Pequenas quantidades de alguns compostos pouco solúveis podem produzir suspensões mais ou menos estáveis. Quando a luz passa através de um meio com matéria em suspensão, a dissipação da energia radiante pode ocorrer por absorção e/ou refração, ao passo que a intensidade restante se houver, é transmitida ao detector. Uma determinação turbidimétrica consiste então em medir a intensidade de luz transmitida, em vista da concentração da fase dispersa.

Por outro lado, uma análise nefelométrica, mais sensível que a turbidimétrica, é feita observando-se a suspensão em um ângulo reto em relação ao feixe de radiação incidente. O sistema parece opalescente, por causa da reflexão da luz pelas partículas em suspensão (efeito Tyndall), sendo mais usadas em medidas envolvendo suspensões mais diluídas.

Tanto para a turbidimetria como para a nefelometria, as relações entre as concentrações e as propriedades ópticas do meio são semi-empíricas e não obedecem à Lei de Beer.

Essas técnicas estão baseadas no espalhamento da radiação chamado de espalhamento Rayleigh, em que não ocorre modificação do comprimento de onda da radiação incidente. Uma análise mais detalhada da equação abaixo:

$$I_e = \frac{8\pi^4\alpha^2(1+\cos^2\theta)I_0}{\lambda^4r^2}$$

em que:

I_e = intensidade da luz espalhada; I_0 = intensidade da luz incidente; α = polaridade (varia com o volume da partícula); θ = ângulo entre o feixe incidente e o feixe espalhado; r = distância do centro espalhado ao detetor e λ = comprimento de onda no vácuo, mostra que este espalhamento ocorrerá com maior eficiência se as partículas apresentarem dimensões da ordem de grandeza (ou menores) que o comprimento de onda incidente, e se estiverem distribuídas em um meio com índice de refração diferente.

Como conseqüência, observa-se a maior sensibilidade neste tipo de determinação, quando se usa comprimentos de onda menores. Por isso, na prática utiliza-se a luz azul (ou filtro azul) nesses tipos de determinações. Esse fenômeno ocorre também no UV. Comprimentos de onda maiores podem ser usados, mas a eficiência do espalhamento é bastante reduzida.

Para que as medidas de concentração envolvendo espalhamento de luz possam ser confiáveis e reprodutíveis, as suspensões devem ser razoavelmente estáveis e uniformes, de modo que alguns cuidados experimentais são necessários:

- controle da concentração de íons que se combinam para formar o precipitado;
- controle do modo, da ordem e da velocidade de adição do agente precipitante;
- controle da temperatura;
- controle das quantidades de outras substâncias presentes, especialmente os colóides protetores, que estabilizam a suspensão (gelatina, goma arábica, dextrina, álcool polivinílico, etc.) (FACCHIN et al., 1994).

ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

O fundamento da técnica de absorção atômica é a medida da intensidade da radiação absorvida por átomos de um elemento no estado fundamental em altas temperaturas, no comprimento de onda da linha de ressonância (WALSH, 1955). Essa é uma técnica que obedece à Lei de Beer, sendo comprovadamente aceita para a determinação direta de metais e indireta de ânions. A seletividade é uma das suas principais vantagens.

A sua aplicação não se restringe apenas a soluções aquosas e, em alguns casos, o emprego de solventes orgânicos puros ou misturados com água é bastante vantajoso.

Além disso, essa técnica permite que as medidas sejam efetuadas diretamente na solução, após a abertura da amostra, o que elimina etapas preliminares demoradas como separações químicas dos constituintes, e melhora a confiabilidade do procedimento.

As montagens básicas de um espectrofotômetro de absorção atômica são mostradas na Figura 5.7 e o seu funcionamento correto depende de:

- uma fonte estável de luz, emitindo linhas de ressonância do elemento a ser determinado;
- um dispositivo onde possa ser gerado o vapor atômico (atomi-zação da amostra). Geralmente, é uma chama ou um dispositivo eletrotérmico;
- um monocromador para isolar uma linha de ressonância apropriada;
- um elemento de detecção (fotomultiplicadora) para medir a intensidade da energia luminosa e dispositivos para a amplifi-cação e registro do sinal.

Os equipamentos com feixe duplo são mais estáveis porque evitam os erros causados pela falta de aquecimento adequado da lâmpada ou por flutuações de corrente, pela temperatura ambiente e pelo tempo de operação. Por outro lado, há necessidade de um sistema óptico melhor, uma eletrônica mais complexa, sendo, portanto, equipamentos mais caros. A maioria das análises, entretanto, pode ser feita em equipamentos de feixe simples.

A fonte de radiação mais comumente empregada em espectrofotometria de absorção atômica é a lâmpada de cátodo oco (LCO), cujo esquema é mostrado na Figura 5.8.

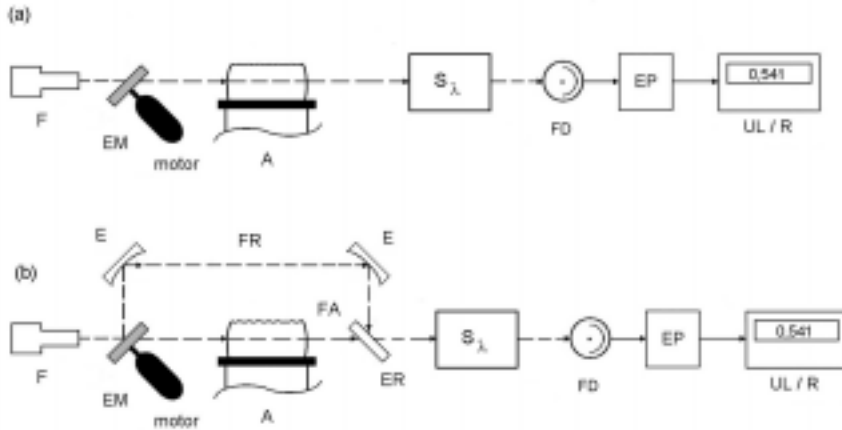


Figura 5.7. Diagrama de blocos dos espectrofotômetros de absorção atômica. **(a)** Feixe simples; **(b)** Feixe duplo. **F:** fonte de radiação (lâmpada de cátodo oco ou EDL - ver texto); **EM:** espelho modulador (chopper); **A:** atomizador (chama ou forno de grafite); **E:** espelho; **FR:** feixe de referência; **FA:** feixe da amostra; **S_λ :** seletor de comprimento de onda (monocromador); **ER:** espelho reticulado (recombinador de feixe); **FD:** fotodetector; **EP:** eletrônica para o processamento do sinal; **UL/R:** unidade de leitura e registro (analógica ou digital).

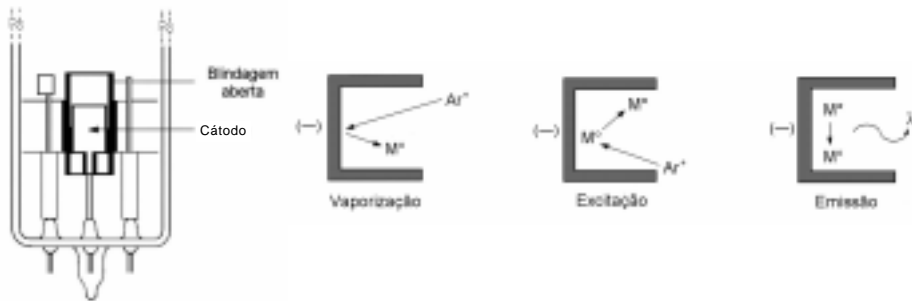


Figura 5.8. Lâmpada de cátodo oco. Perfil da montagem básica e esquema de funcionamento do cátodo.

O filamento anódico e o cátodo oco, feitos com o mesmo metal a ser determinado (em alto grau de pureza, ou por sua deposição sobre uma base inerte), são montados próximos um do outro em um tubo de vidro. Este tubo é fechado com uma janela de quartzo fundido e preenchido com neônio ou argônio sob baixa pressão. Quando uma diferença de potencial de 300 a 500V é aplicada entre os eletrodos, uma corrente de 3 a 50 mA é estabelecida, causando ionização do gás no ânodo. Os íons deste gás colidem com o cátodo, em alta velocidade, causando a vaporização de uma parte do metal. A nuvem atômica contém a maioria dos átomos no estado fundamental, mas parte deles são excitados por colisões com íons rápidos, de acordo com os diagramas de energia de cada elemento. Estes átomos excitados, ao decaírem novamente ao estado fundamental, emitem as linhas atômicas características do elemento. Geralmente, as lâmpadas de cátodo oco são monoelementares, mas as multielementares são também disponíveis. Outros tipos de lâmpadas, chamadas lâmpadas de descarga sem eletrodos (*electrodeless discharge lamp* - EDL), ativadas por radiofrequência, também podem ser usadas.

Há diferentes técnicas para a introdução de amostras líquidas, gasosas e sólidas. As amostras gasosas podem ser introduzidas diretamente ou através de cromatografia gasosa. A atomização direta das amostras sólidas ainda não é muito usada, apesar dos recentes avanços em tecnologias como a vaporização a Laser, pois a quantidade de amostra vaporizada é muito pequena e nem sempre representativa. Normalmente, as amostras sólidas são passadas por processos de dissolução, digestão ou extração e, então, introduzidas em solução, como um líquido.

Desde o início, a atomização em espectroscopia atômica é efetuada por nebulização da amostra no atomizador (chama), sendo uma das etapas mais críticas, pois se a amostra não for atomizada adequadamente não será possível proceder a sua análise.

O nebulizador tipo “premix” é universalmente usado em absorção atômica com chama. Por este processo, a amostra é aspirada pela queda de pressão causada pelo fluxo do gás oxidante (ar ou N_2O) em alta velocidade em um orifício capilar (efeito Venturi) e introduzida em uma câmara contendo obstáculos (*flow spoilers* e pérola de impacto). Isso permite que apenas a névoa mais fina, no máximo 10% da amostra aspirada, atinja a chama, eliminando o restante pelo dreno. As vantagens do nebulizador “Premix” (Figura 5.9) são:

- a nebulização pode ser controlada separadamente e gotículas uniformes são introduzidas na chama. Isso provoca menor espalhamento de luz;

- menos solvente chega à chama, implicando menor distúrbio;
- a chama é mais homogênea e a dependência da altura de observação não é tão crítica;
- as incrustações são reduzidas porque gotículas grandes são eliminadas *a priori*;
- como a turbulência é menor, diminui o efeito sobre o nível de ruído e a chama é mais “estática”;
- o caminho de absorção é alongado.

As desvantagens são:

- volumes relativamente grandes de mistura combustível-oxidante são utilizados, de modo que apenas chamas de baixa velocidade de queima podem ser usadas em condições normais, com baixo risco de explosão;
- pode ocorrer efeito de memória se quantidades relativamente grandes de sólido forem aspiradas;
- o queimador e a câmara são de difícil limpeza;
- alguns segundos são necessários entre o início da nebulização e a obtenção de uma chama em estado estacionário;
- quando uma mistura de solventes é introduzida, os mais voláteis são seletivamente evaporados;
- mais de 90% da amostra é drenada (mas a porção que atinge a chama é eficientemente atomizada).

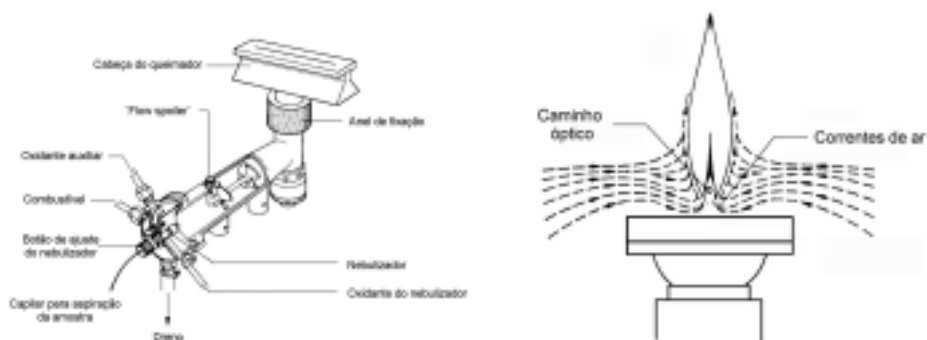


Figura 5.9. Nebulizador de fluxo laminar do tipo “Premix”: Esquema básico do queimador desenvolvido pela Perkin Elmer (adaptado de BEATY, 1978 - p.19). No detalhe, as correntes de ar que dão forma à chama. Consulte o manual de instruções do seu aparelho.

Outro recurso é o sistema de nebulização ultrassônico, que tem uma eficiência de nebulização bem maior que o pneumático, mas seu custo e os efeitos de memória produzidos por algumas matrizes limitam seu uso. Este sistema será mencionado novamente, mais adiante, quando da apresentação da técnica ICP-AES.

O absorvedor na espectrofotometria de absorção atômica é a região da chama, onde ocorre o processo de atomização, cujas etapas são mostradas na Figura 5.10. A temperatura da chama, um dos fatores que determina o grau de atomização de cada elemento, depende da composição entre combustível e comburente, conforme mostra a Tabela 5.3.

Geralmente, os equipamentos de absorção atômica são projetados para usar um queimador de 10 cm para as chamas mais frias e de 5 cm para as chamas mais quentes, que usam N_2O como gás oxidante. Mesmo sendo grandemente usado em rotina, o sistema de nebulizador-chama apresenta algumas desvantagens:

- a diluição da amostra na mistura gasosa, causada pela baixa eficiência da nebulização;
- a não-homogeneidade da chama, já que a homogeneidade é uma condição para a aplicação da Lei de Beer;
- a ocorrência de reações entre os átomos e compostos reativos componentes da chama, diminuindo o número de átomos livres;
- as temperaturas das chamas fixas dentro de certos intervalos, que só podem ser mudados utilizando-se outras misturas de gases.

Tabela 5.3. Temperaturas aproximadas de algumas chamas

Gás combustível	Gás oxidante	Temperaturas (°C)
Butano	Ar comprimido	1.700-1.900
H_2 (hidrogênio)	Ar comprimido	2.000-2.100
H_2 (hidrogênio)	Oxigênio	2.550-2.700
C_2H_2 (acetileno)	Ar comprimido	2.100-2.400
C_2H_2 (acetileno)	Oxigênio	3.050-3.150
C_2H_2 (acetileno)	N_2O (óxido nitroso)	2.600-2.800

Adaptado de DEAN, 1960 - p.17; ROBINSON, 1996 - p.112 e 231.

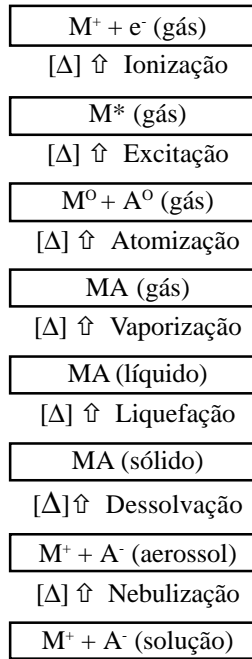


Figura 5.10. Etapas do processo de atomização em espectroscopia atômica.

Para se evitar totalmente as desvantagens do uso de chamas, foi idealizado um sistema eletrotérmico de atomização, chamado forno de grafite (MINOIA e CAROLI, 1992). Basicamente este dispositivo consiste de um pequeno tubo de grafite ($l = 25-50$ mm; $\Phi = 5-10$ mm), fixado no caminho óptico do aparelho por dois contatos elétricos (Figura 5.11).

A amostra (μL da solução ou mg de sólido) é introduzida por um pequeno orifício na parede do tubo e o sistema é então aquecido resistivamente até próximo de 3.000 °C, em três estágios:

Secagem: aquecimento suficiente para a evaporação do solvente.

Queima: aquecimento suficiente para a decomposição e evaporação de substâncias contidas na matriz.

Atomização: elevação rápida da temperatura a um nível em que o elemento de interesse é vaporizado no estado atômico.

Os tempos, as temperaturas e a velocidade de aquecimento (rampas) devem ser estabelecidos experimentalmente para cada tipo de amostra, em função da matriz.

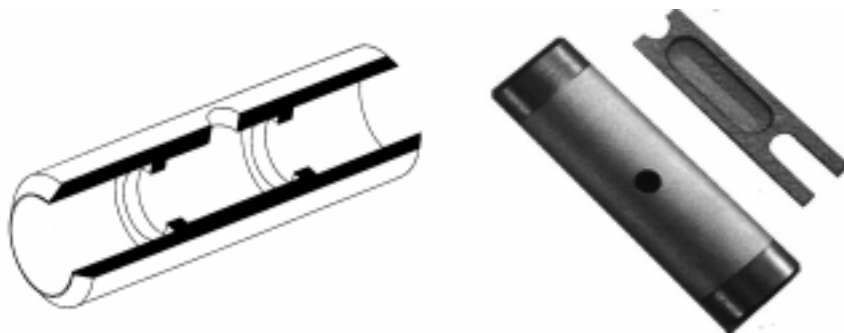


Figura 5.11. Esquema de um tubo de grafite e sua imagem real, incluindo a plataforma. Esta plataforma, também de grafite, é inserida dentro do tubo e tem como função principal o retardamento do processo de atomização, que atua reduzindo ou eliminando as interferências químicas mais comuns.

A técnica do forno de grafite é especialmente útil para amostras muito pequenas e para determinação de concentrações muito baixas. A maior desvantagem no uso deste tipo de atomizador está no custo operacional, principalmente ao que se refere aos tubos de grafite e na necessidade do uso de corretores de fundo mais sofisticados, mencionados mais adiante.

As linhas atômicas características de cada elemento, geradas pelas lâmpadas de cátodo oco, são, na verdade, bandas de comprimento de onda muito estreitas (Figura 5.12), que precisam ser eficientemente isoladas para que o fenômeno de absorção atômica possa ser usado analiticamente.

O isolamento dessas linhas atômicas é feito no monocromador, que usa geralmente uma grade de difração como elemento de dispersão da radiação. A eficiência de dispersão de um monocromador é uma função direta da sua geometria e do número de ranhuras da grade de difração, sendo a montagem Czerny-Turner uma das mais empregadas em espectroscopia óptica (Figura 5.13).

As interferências em medidas espectrofotométricas de absorção atômica são todos os fatores que de um modo ou de outro afetam a quantidade de átomos no atomizador ou a absorção da radiação. Essas interferências podem ser espectrais e não espectrais.

As interferências espectrais ocorrem quando a radiação emitida pela fonte (ex: lâmpada de cátodo oco) ou absorvida pela população de átomos do elemento no atomizador não é suficientemente separada de outras radiações detectadas pelo instrumento. A ocorrência das interferências espectrais depende

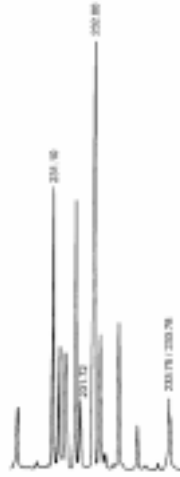


Figura 5.12. Espectro de emissão típico de uma lâmpada de cátodo oco de níquel. As duas linhas mais intensas são as mais usadas em medidas analíticas.

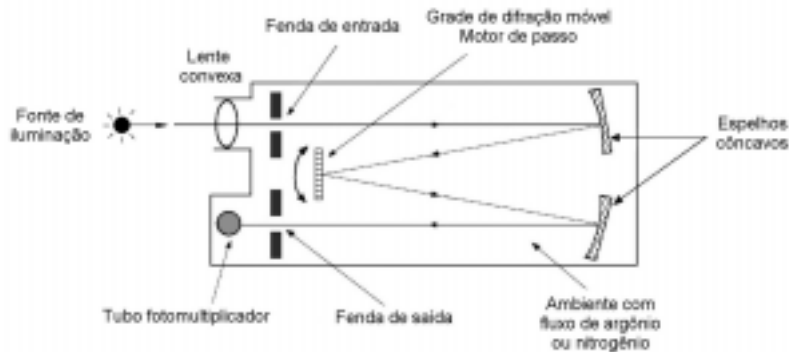


Figura 5.13. Esquema de um monocromador Czerny-Turner.

em parte da qualidade do monocromador e podem ser causadas pela absorção de radiação por sobreposição de bandas moleculares (chamada de absorção molecular de fundo) ou sobreposição de linhas atômicas, um fenômeno muito raro. Além disso, o espalhamento da radiação emitida pela fonte, causado por partículas ou gotículas presentes no atomizador (chama ou forno) não deve ser esquecido. Isso causa a reflexão da radiação, o que equivale à medida de uma absorção aparente. Como mencionado nas considerações sobre turbidimetria e nefelometria, tal efeito é mais significativo em comprimentos de onda mais curtos.

A absorção molecular de fundo e as interferências causadas por espalhamento, por não serem específicas a um determinado comprimento de onda, são chamadas de absorção não específica. Esse tipo de fenômeno é muito mais sério na atomização eletrotérmica que em chama, porque a vaporização no forno de grafite sofre uma diluição gasosa muito menor, o que evidencia o efeito. Assim, o emprego da técnica de forno de grafite deve sempre ser associada ao emprego do corretor de fundo. Vários sistemas foram desenvolvidos para corrigir a absorção de fundo, dos quais o arco de deutério, o sistema de Smith-Heitfje e o efeito Zeeman são os mais conhecidos e usados (VAN LOON, 1980; SOTERA e KAHN, 1982; WELZ, 1985; SKOOG et al., 1998). Estes sistemas não serão tratados neste livro, mas os interessados podem consultar a literatura básica em absorção atômica e as referências mencionadas acima para informações adicionais.

As interferências não espectrais estão relacionadas diretamente com a amostra nebulizada e podem ser causadas por fenômenos de transporte, ou seja, todos os fatores que podem afetar a quantidade de amostra na chama, por interferências químicas, resultantes de vários processos químicos que ocorrem durante a atomização e alteram a absorção de um elemento, e por interações na fase vapor, as quais afetam o grau de dissociação (definido aqui como a formação de átomos neutros a partir de moléculas livres), de ionização e de excitação do elemento na fase vapor.

Os fenômenos de transporte mais importantes estão relacionados com a diferença de viscosidade e, portanto, com a temperatura da solução e com a diferença de tensão superficial entre as amostras e os padrões (conteúdo salino, acidez, presença de compostos orgânicos, etc.). Esse tipo de interferência pode ser minimizado cuidando-se para que a composição e a temperatura dos padrões sejam as mais próximas possíveis das amostras.

As interferências químicas geralmente ocorrem quando um elemento a ser determinado reage com uma espécie (interferente) gerando um novo composto, mais estável termicamente do que os óxidos presentes na chama. É o caso da formação de fosfatos, silicatos e sulfatos de cálcio e magnésio ou a de óxidos mistos como $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Resultados falsos, menores que os esperados, são obtidos quando ocorre esse tipo de interferência. Por exemplo, o sinal de cálcio cai linearmente quando quantidades crescentes de alumínio (Al^{3+}) são adicionadas a uma amostra contendo este metal, até que a razão Ca/Al seja 1:2, correspondente à formação do composto $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Depois que essa razão é atingida o sinal se estabiliza, mas a sensibilidade da determinação é menor. Tais interferências podem ser suprimidas por separação prévia do agente interferente,

com o uso de uma chama mais quente, efetuando-se as medidas em regiões mais altas da chama, com a adição de outros elementos para liberar o metal de interesse (ex. adição de La^{3+} ou Sr^{2+} na determinação de cálcio na presença de fosfato ou sulfato) e pela adição de um agente complexante para impedir que o elemento de interesse forme compostos de difícil dissociação térmica.

As interações na fase vapor ocorrem quando os elementos reagem no interior da chama formando principalmente óxidos (e hidróxidos) que se dissociam e atingem um estado de equilíbrio, que gera uma distribuição estável da população de átomos, desde que a razão combustível-oxidante e a velocidade de nebulização permaneçam constantes. Assim, variações na composição da amostra, por adição de sais, de ácidos ou de compostos orgânicos, provocarão mudanças na composição da chama, que afetarão a dissociação, resultando no deslocamento do equilíbrio na fase gasosa no sentido da não-dissociação.

A quantidade de átomos livres no estado fundamental pode também ser afetada por efeitos de ionização na chama. Esses efeitos não são significativos para chamas que usam o ar, mas tornam-se importantes quando oxigênio ou óxido nítrico são empregados como agente oxidante. Nesses casos, existe uma concentração significativa de elétrons livres, como consequência do equilíbrio,



que diminui a quantidade de átomos no estado fundamental na chama. Entretanto, a interferência por ionização pode ser facilmente contornada adicionando-se quantidades relativamente grandes dos chamados tampões de ionização (sais de elementos facilmente ionizáveis, como Cs, Li, K e Na) às amostras e aos padrões. O uso de um elemento com baixo potencial de ionização forneceria grande quantidade de elétrons à chama, deslocando o equilíbrio no sentido da formação de átomos neutros.

Outro tipo de interferência na fase vapor está relacionada com o equilíbrio envolvendo os estados excitados e fundamental do elemento de interesse. Deslocamentos deste equilíbrio estão relacionados às variações na temperatura da chama. Esse tipo de interferência afeta principalmente as técnicas de emissão, pois a quantidade de átomos excitados é muito baixa em absorção atômica.

Essas interferências não espectrais afetam também as medidas de absorção atômica envolvendo atomização eletrotérmica, mas de modo diferente, já que não se tem chama no processo. Sendo ainda dependentes da tensão superficial e da viscosidade da solução, os fenômenos de transporte envolvidos com a técnica de atomização eletrotérmica são diferentes, pois apenas uma

pequena amostra (geralmente cerca de 20 μL) é introduzida diretamente no atomizador eletrotérmico. A questão aqui é o modo como a amostra é introduzida pois, ao contrário da técnica com chama, são obtidos sinais transientes. Assim, como a altura e a forma do sinal dependem parcialmente do posicionamento da gota de amostra no forno de grafite, o uso de um sistema de injeção automático é preferível à pipetagem manual da amostra.

As interferências químicas também são diferentes neste tipo de atomização, pois, ao contrário da chama, em que são formados principalmente óxidos, a maioria dos produtos reacionais formados pela atomização eletrotérmica são carbetos, muitos dos quais termoestáveis. Para vários elementos, um aquecimento à temperatura de atomização sem amostra (ciclo de limpeza) pode resolver o problema. Sem este ciclo de limpeza, os picos do sinal tornam-se largos e podem apresentar caudas.

Muitos outros problemas podem decorrer desse efeito, mas podem ser minimizados com o uso de tubos de grafite com superfícies pirolíticas. Além disso, a superfície interna do tubo de grafite também muda com a repetida exposição a altas temperaturas. A estrutura rômbrica original do grafite transforma-se gradualmente na estrutura hexagonal e poros e ranhuras aparecem, aumentando a superfície interna.

As interferências por dissociação e ionização na fase vapor também ocorrem na atomização eletrotérmica. Poucos dados existem sobre as interferências provocadas pelos equilíbrios de ionização, porque dificilmente a atomização eletrotérmica seria usada para a determinação de elementos facilmente ionizáveis. Por outro lado, as interferências por dissociação são causadas principalmente pelos elementos cloro e enxofre, que diminuem o sinal ao formarem cloretos e sulfatos estáveis. O grau de interferência é relativo e dependerá das pressões parciais de todos os componentes envolvidos no equilíbrio na fase vapor.

Todos os tipos de interferências mencionados, tanto para a atomização em chama como a atomização eletrotérmica, podem ocorrer simultaneamente, tornando o problema analítico ainda mais complexo. No entanto, apesar de sua importância, os detalhes das técnicas de eliminação das interferências em espectrofotometria de absorção atômica para fins analíticos não serão discutidas em detalhes neste texto. Os interessados devem procurar a literatura especializada no assunto (VAN LOON, 1980; WELZ, 1985; MINOIA e CAROLI, 1992; ROBINSON, 1996; SKOOG et al., 1998) e buscar outros detalhes operacionais nos manuais fornecidos juntamente com os equipamentos.

ESPECTROFOTOMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA

A espectrofotometria de emissão atômica está baseada na emissão da radiação eletromagnética por átomos livres no estado excitado. Os comprimentos de onda emitidos são característicos para cada elemento e suas intensidades são proporcionais à concentração do elemento da amostra, de modo que determinações quantitativas usando este fenômeno são perfeitamente possíveis.

Quando uma quantidade suficiente de energia é fornecida a uma substância, seus átomos podem ser elevados do estado fundamental a um estado excitado, de energia mais alta. Quando isso ocorre, a razão entre número de átomos no estado excitado e no estado fundamental é determinada pela lei de distribuição de Boltzmann.

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1}{g_0} \exp(-\Delta E/kT)$$

em que:

N_0 , N_1 = número de átomos no estado fundamental e no primeiro estado excitado respectivamente;

g_0 , g_1 = pesos estatísticos do estado fundamental e do primeiro estado excitado respectivamente;

ΔE = energia de excitação (diferença de energia entre os estado excitado e o estado fundamental);

k = constante de Boltzmann ($1,380662 \times 10^{-23}$ J K⁻¹);

T = temperatura (K).

As medidas de emissão (e de absorção) atômica em chama envolve processos de atomização a temperaturas inferiores a 3.000 °C, de modo que a maioria dos átomos está no estado fundamental e as quantidades no estado excitado são muito pequenas, como demonstra a Tabela 5.4.

A relação entre a intensidade da luz emitida e o número de átomos no estado excitado pode ser descrita por:

$$I = iN_1$$

em que:

I = intensidade da radiação observada;

i = intensidade da radiação emitida por um átomo no estado excitado;

N_1 = número de átomos no estado excitado.

A combinação dessas equações resulta em:

$$I = iN_0 \frac{g_1}{g_0} \exp(-\Delta E/kT) = N_0 k'$$

em que: k' é uma constante de proporcionalidade global.

Supondo que exista uma relação linear entre concentração de um elemento na solução da amostra e o número de átomos no estado fundamental na chama e que $N_1 \ll N_0$, pode-se pensar na existência de uma relação linear entre a intensidade e a concentração de elemento na amostra, para qualquer intervalo de concentração. Na prática, isso não acontece porque parte da radiação emitida pode ser absorvida por átomos do elemento no estado fundamental (fenômeno da auto-absorção) existentes na chama, causando um desvio da linearidade, especialmente em concentrações mais altas.

Tabela 5.4. Porcentagem de átomos no estado excitado em várias temperaturas

Elemento	Linha nm	g_1/g_0	$(N_1/N_0) \times 100$		
			2.000 K	3.000 K	4.000 K
Césio	851,1	2	0,04	0,72	2,98
Sódio	589,0	2	1×10^{-3}	0,06	0,44
Cálcio	422,7	3	1×10^{-5}	4×10^{-3}	0,06
Zinco	213,9	3	7×10^{-13}	6×10^{-8}	1×10^{-5}

Adaptado de ROBINSON, 1996 - p.25.

Espectrofotometria de emissão em chama (FES)

Um dos métodos clássicos de detecção ou de determinação de elementos tem sido a observação de emissões radiativas de átomos em uma chama. Quando os processos de atomização, excitação e emissão ocorrem em uma chama, o método de análise é conhecido como espectrofotometria de emissão em chama, ou simplesmente fotometria de chama (DEAN, 1960). Em princípio, exceto pela lâmpada de cátodo oco, o mesmo equipamento pode ser usado tanto para absorção como para emissão atômica. Além disso, como no caso descrito para a técnica de absorção atômica, também nesse caso a solução da amostra é atomizada numa chama, mas o queimador é menor para evitar

os já mencionados fenômenos de auto-absorção. Geralmente, essa técnica emprega uma unidade nebulizador-queimador do tipo consumo total, mais compacta. As chamas mais utilizadas estão descritas na Tabela 5.3.

Alguns fotômetros de chama mais comuns são projetados para operar com mistura ar-butano (gás de cozinha), que atinge temperaturas próximas daquelas obtidas pela mistura ar-propano. Os aparelhos disponíveis no mercado brasileiro são mais apropriados para o uso de chama de ar-butano. Para os detalhes operacionais, leia o manual de instruções que acompanha seu equipamento.

Como a quantidade de átomos excitados é dependente da temperatura da chama, o uso apropriado dos gases é muito importante. A determinação de metais como K, Na e Li não necessita altas temperaturas, de modo que uma chama de ar-butano, com temperatura de cerca de 1.900 °C, é suficiente para essas determinações. Já a determinação de Ca, por exemplo, necessita uma chama com temperatura em torno de 2.800 °C. O uso de chamas com altas temperaturas exige que os equipamentos tenham queimadores apropriados e controladores de fluxo de gases muito eficientes. Por tais razões, associadas aos custos operacionais favoráveis, é desejável que os laboratórios de análise de solos tenham um fotômetro de chama disponível para a determinação de sódio e de potássio.

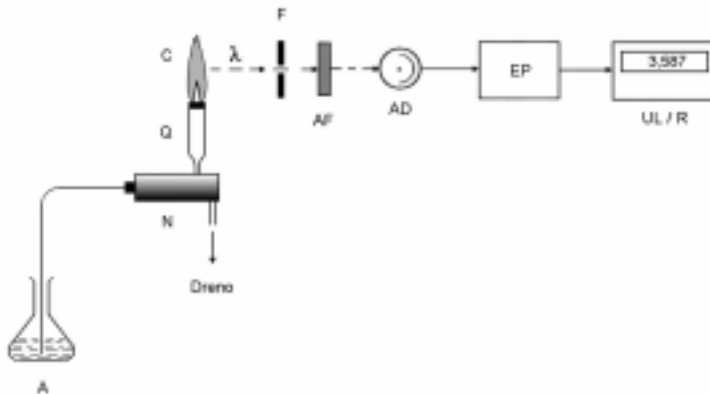


Figura 5.14. Diagrama de blocos de um fotômetro de emissão atômica. **A**: amostra (aspirada); **N**: nebulizador; **Q**: queimador; **C**: chama; λ : linhas de emissão atômica; **F**: fenda; **AF**: arranjo de filtros ópticos; **AD**: arranjo de fotodetectores; **EP**: eletrônica para o processamento do sinal; **UL/R**: unidade de leitura e registro (analógica ou digital). Os equipamentos mais comuns usam filtros para selecionar os comprimentos de onda, mas pode-se também empregar monocromadores, apesar do maior custo.

Sendo o instrumental analítico e o processo de nebulização-atomização os mesmos entre as técnicas de absorção e emissão atômica em chama, deve-se esperar que os tipos de interferência também sejam essencialmente os mesmos.

Como mencionado, a presença de moléculas emissoras na chama (fundo, *background*) ou quaisquer processos que possam afetar o número de átomos emissores na chama causarão interferências. De fato, todos os tipos de interferências discutidos anteriormente para absorção atômica em chama, bem como os procedimentos para evitá-las, são aplicáveis à fotometria de chama.

No entanto, deve-se ressaltar que as interferências espectrais são muito mais importantes na emissão atômica em chama que na absorção em chama. Isto ocorre porque as linhas atômicas e as bandas moleculares se sobrepõem em muitos casos.

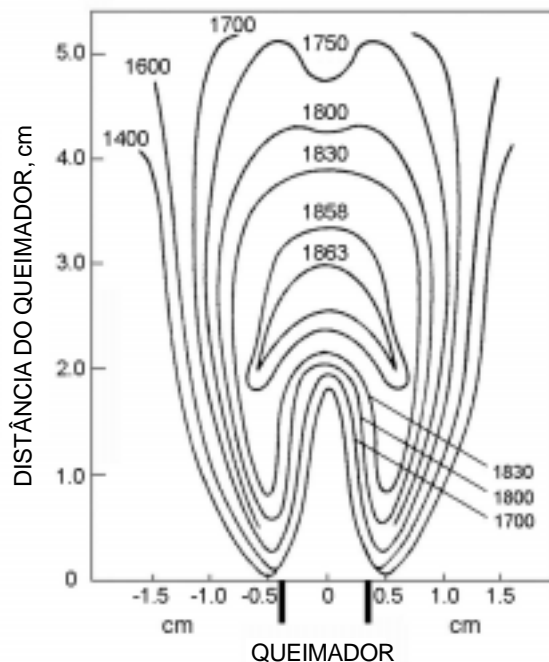


Figura 5.15. A distribuição espacial da temperatura de uma chama usada em fotometria de chama. As temperaturas estão mostradas em graus Celcius, segundo LEWIS e von ELBE, 1943 (Adaptado de DEAN, 1960, p. 23).

Além disso, como os sistemas ópticos nos fotômetros de chama comerciais são geralmente menos sofisticados, podem não ter seletividade suficiente para separar as linhas atômicas de elementos diferentes. Nesses casos, as interferências só podem ser eliminadas por:

- medidas em outro comprimento de onda, nem sempre possível;
- remoção do interferente da solução da amostra;
- supressão da emissão interferente: por exemplo, na determinação de sódio, elimina-se a interferência do cálcio pela adição do Al^{3+} , que transforma o cálcio em um composto termoestável.

Plasmas

A discussão acima mostra que as chamas obtidas por combustão constituem-se em um meio muito simples de conversão de substâncias inorgânicas em solução em átomos livres.

No entanto, esse tipo de chama cria uma região onde ocorrem reações químicas violentas e, mesmo sendo prático, não é o meio mais adequado à conversão da amostra em átomos. Isso levou os pesquisadores a buscarem chamas geradas eletricamente que apresentem temperaturas mais altas e ambientes menos reativos quimicamente. Um dos grandes avanços desta técnica, foi o desenvolvimento das fontes de excitação usando plasmas. O plasma é, por definição, a parte de uma descarga gasosa em que o gás se apresenta parcialmente ionizado, mas em um estado eletricamente neutro. Assim, um plasma é qualquer sistema em alta temperatura (ex.: chama, tocha de alta frequência, forno aquecido eletricamente, etc.) caracterizado pelo seu grau de ionização. As chamas produzidas por combustão situam-se no limite inferior do intervalo de temperatura e, portanto, constituem-se em plasmas com baixo grau de ionização. O termo plasma vem do grego, significando moldar, dar forma. Foi sugerido por Langmuir, em 1928, pela maneira na qual a coluna positiva de uma descarga tendia a se moldar dentro de um tubo. Algumas vezes, o plasma é considerado por muitos como o quarto estado da matéria (MOORE, 1989).

Três fontes de potência têm sido empregadas para a formação de plasmas de uso comum em análises químicas: a de corrente contínua, a de radiofrequência e a de microonda. Destas, a mais comum é a de radiofrequência, e o plasma de argônio acoplado indutivamente (*Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry* - ICP-AES ou, simplesmente, ICP) é, sem dúvida, a fonte de excitação mais efetiva para fins analíticos. Desde o seu

surgimento, em meados de 1960, tem crescido muito em popularidade e, apesar do seu custo relativamente alto, tem sido empregado em praticamente todas as áreas da química analítica. Esse sucesso deve-se provavelmente à capacidade multielementar desta técnica.

Sistema ICP-AES

A Figura 5.16, mostra que o instrumental para um ICP-AES consiste basicamente de uma fonte de excitação de alta frequência (gerador de radio-freqüência), de um sistema para introdução da amostra (nebulizador e câmara de *spray*), de uma tocha (plasma), de um sistema de gases, de um sistema óptico de detecção e de um sistema computacional para controle do equipamento e gerenciamento dos dados. Esse instrumento pode ainda requerer outros aparelhos de suporte, como amostrador e bombas peristáltica e de refrigeração.

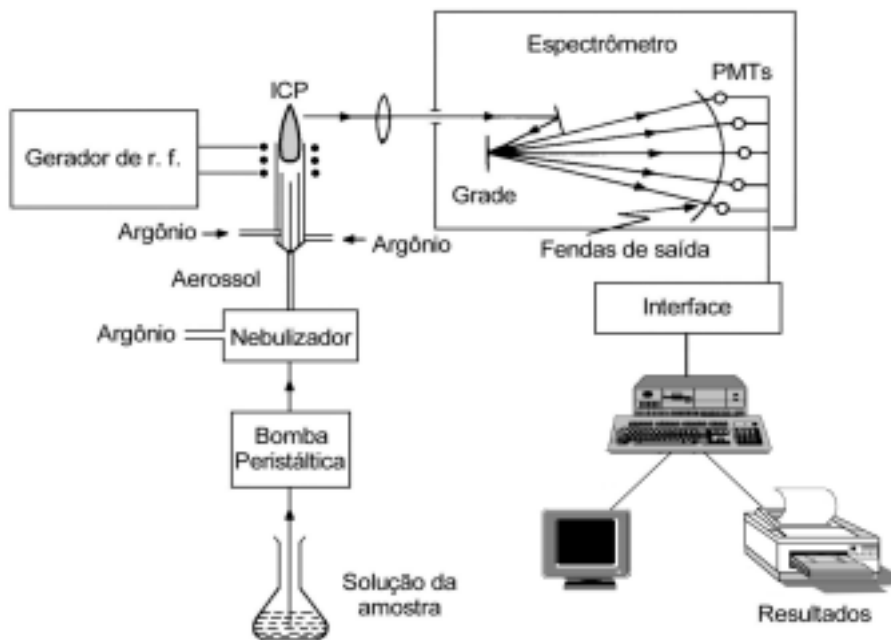


Figura 5.16. Esquema básico de um espectrômetro de emissão atômica simultâneo (Adaptado de MOORE, 1989 - p.115).

O plasma acoplado indutivamente (ICP) é gerado pelo aquecimento indutivo de um gás, a pressão atmosférica, em geral, o argônio, que flui através de um conjunto de tubos concêntricos, de quartzo e envoltos por condutores de cobre conectados a um gerador de radiofrequência. Em geral, esse gerador produz uma potência até de 20 kW e frequências variáveis de 2 a 80 MHz.

Os osciladores ou geradores de rádiofrequência podem ser de dois tipos: o de frequência flutuante (*free-running*) e o de frequência fixa (*crystal controlled*). O de frequência fixa tradicionalmente utiliza a radiofrequência em 27,12 MHz ou em 40,68 MHz, sendo esta última preferida pela diminuição significativa das emissões de fundo, principalmente entre os comprimentos de onda de 170 a 300 nm. Tais frequências são analiticamente favoráveis e aprovadas pela Comissão Federal de Comunicações dos Estados Unidos da América (NOBLE, 1994). Nos geradores do tipo *free running*, a frequência é sintonizada para um apropriado casamento de impedância e eficiente transferência de potência da bobina (espira) para o plasma.

A exata influência da frequência na determinação das propriedades e comportamento do plasma tem sido rigorosamente estudada e sabe-se que a frequência influencia a temperatura de excitação e ionização, a densidade eletrônica, a magnitude e a estabilidade do sinal de fundo.

As correntes de alta frequência que fluem pelos condutores de cobre geram campos magnéticos oscilantes, cujas linhas de força são orientadas axialmente no interior dos tubos de quartzo e obedecem a um caminho elíptico externo aos condutores de cobre, conforme a Figura 5.17. Os campos magnéticos axiais induzidos, por sua vez, forçam os elétrons e íons produzidos por uma descarga de radiofrequência (Tesla) a fluírem em trajetórias anulares dentro do tubo de quartzo, que são as correntes de Foucault (I).

Os elétrons e íons em alta velocidade, que passam através do campo oscilante, fluem em alta velocidade dentro do tubo de quartzo. Os elétrons e íons são acelerados e a energia é transferida dessas partículas para outros átomos através de colisões. Como o plasma está sob pressão atmosférica e o caminho médio das partículas é curto, a velocidade de colisão é alta, causando um alto grau de excitação e conseqüentemente um aquecimento e ionização, tornando-o auto-sustentável. O plasma é iniciado por uma faísca de alta energia através do gás, produzindo íons e elétrons, tornando o gás ionizado, e, portanto, um condutor elétrico (Figura 5.18). O aquecimento posterior do plasma e a manutenção dessas temperaturas são obtidos por aquecimento indutivo.

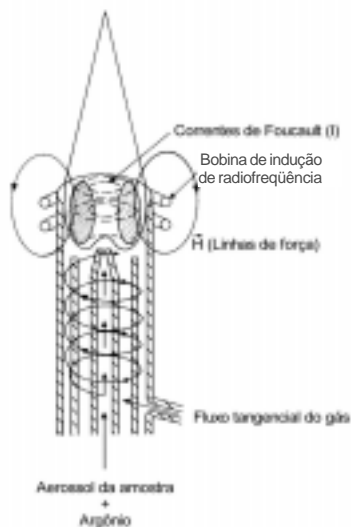


Figura 5.17. Tocha do plasma (FASSEL, 1978).

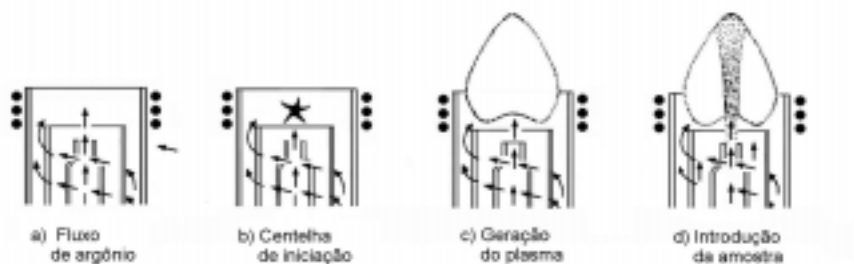


Figura 5.18. Etapas de geração do plasma induzido de argônio, mostrando os fluxos de gás e a introdução da amostra na zona de excitação (NOVOZAMSKY e van der LEE, 1986 - p.63).

A escolha do gás argônio se deve a vários fatores, como sua facilidade de ionização, por ser um bom condutor elétrico e ter custo razoável. As partículas neste caso, que transferem a energia aos átomos provenientes da solução, são os íons (Ar^+ , Ar^{2+}) os átomos excitados de Ar (Ar^*) e os elétrons. Como o campo magnético não penetra no plasma uniformemente, o fluxo da corrente fica maior na periferia do plasma e isso produz um gradiente de temperatura, cuja distribuição é esquematizada na Figura 5.19.

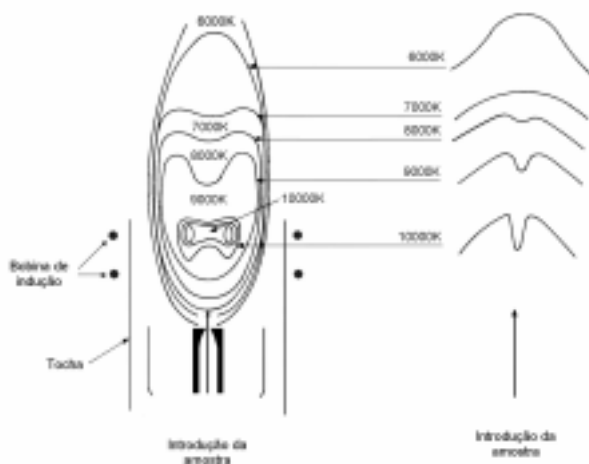


Figura 5.19. Esquema da distribuição de temperatura em um plasma (Adaptado de Fassel, 1978).

Pelo fato de a temperatura do plasma formado ser alta, variando de 6.000 a 10.000 K, deve haver um fluxo de gás suficiente para isolar o plasma da tocha (feita em quartzo), evitando a sua fusão. Normalmente, o plasma é isolado termicamente das paredes por um fluxo alto de argônio (denominado de gás externo) que, introduzido tangencialmente, produz um fluxo em espirais entre os tubos de quartzo interno e externo. Este fluxo permite isolar termicamente e estabilizar o plasma. Outro fluxo de argônio é introduzido perpendicularmente à tocha, entre o tubo interno e o injetor, designado como gás intermediário ou auxiliar. Há ainda o fluxo de gás carregador do aerossol produzido, o qual transporta a amostra até o plasma pelo tubo injetor.

Devido às suas características e propriedades, a descarga produzida por um ICP é também considerada como uma fonte de excitação universal. Um exemplo é a aplicação comercial do ICP como fonte de íons para a espectrometria de massa, que deu origem à técnica chamada ICP-MS, ainda cara e pouco empregada em análises de rotina de solos e plantas.

As principais vantagens no uso do ICP-AES são:

- possibilidade de análise multielementar;
- excelente fonte de emissão atômica, por apresentar linhas opticamente estreita e relativamente livre de interferências, próprias das altas temperaturas da tocha;

- apresenta curvas de calibração lineares com até seis ordens de grandeza;
- adequação para determinações em diferentes faixas de concentração (de ng L^{-1} a mg.L^{-1});
- apresenta limites de detecção geralmente baixos, podendo, chegar a ng L^{-1} ;
- mostra boa precisão e exatidão, com desvio-padrão relativo na faixa de 1%;
- ser utilizada, em princípio, para todos os elementos. Entretanto, na prática, apenas cerca de 70 elementos podem ser determinados;
- possibilita a medida das concentrações de elementos difíceis de serem determinados por absorção atômica, tais como B, S, P, La, Ce, Ti, Ta, V e Zr;
- alta estabilidade do plasma (pouco ruído e emissão de fundo).

Suas poucas desvantagens podem ser enumeradas como:

- as amostras devem estar preferencialmente em solução;
- os efeitos de interferência devem ser levados em consideração;
- as curvas de calibração com mais de 10 elementos são geralmente difíceis de serem obtidas;
- alto custo inicial.

Sistemas ópticos e de detecção do espectrômetro ICP

A radiação emitida por um ICP necessita de um sistema óptico para provocar a dispersão da luz e de um sistema de detecção para gerar os sinais. Há basicamente dois tipos de equipamentos: um para medida seqüencial e outro para medida simultânea, e dentre esses há uma grande variedade de montagens ópticas disponíveis no mercado. A opção por um deles deverá ser feita com base nas necessidades analíticas, como será discutido posteriormente.

Pelo fato de a interferência espectral ser uma das principais limitações do espectrômetro de emissão atômica, fica evidente a necessidade de se utilizar um sistema em que haja melhor resolução espectral possível, evitando-se as sobreposições e interferências espectrais. O desenvolvimento das grades

de difração provocou um impacto marcante no campo da espectroscopia. Atualmente, as grades de difração holográficas, produzidas com sofisticada engenharia, torna-as livre de imperfeições, normalmente encontradas em grades comuns (*ruled grades*). Essas grades podem ter até 6.000 ranhuras por milímetro, o que possibilita eliminar ou reduzir drasticamente as linhas fantasmas (*ghosts*) e as interferências por luz espúria (*stray light*).

O equipamento do tipo simultâneo apresenta um número fixo de linhas espectrais pré-selecionadas, podendo variar de 20 a 60 canais analíticos. Essa configuração permite uma medida mais rápida em uma análise multielementar, fazendo-se as medidas com tempo de integração variando de 2 a 10 segundos, mas não é possível alterar o comprimento de onda fixado. Dessa forma, deverá haver muita cautela com relação à escolha das linhas espectrais, para que não haja sobreposições e interferências entre os elementos e também deve-se levar em consideração as matrizes estudadas.

A configuração óptica empregada normalmente em um sistema simultâneo é a montagem Paschen-Runge (Figura 5.20), com uma fenda de entrada, uma grade côncava e fendas de saída, montadas sob a geometria de um círculo de Rowland com as respectivas fotomultiplicadoras para cada elemento.

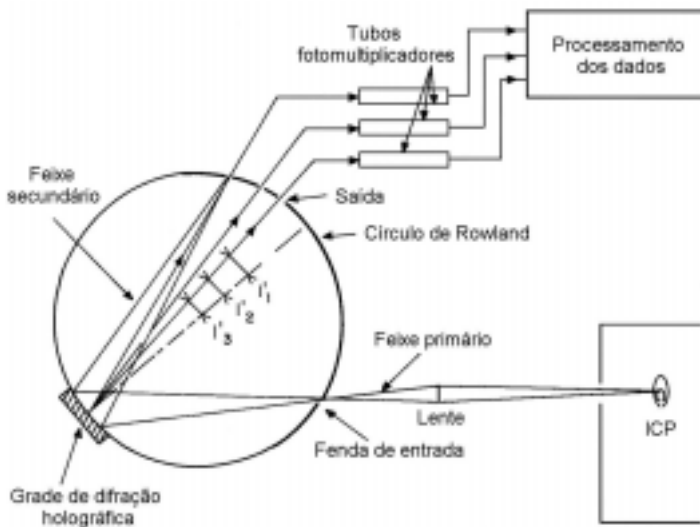


Figura 5.20. A montagem Paschen-Runge.

Este sistema óptico é conhecido como policromador. A radiação proveniente da grade passa por fendas fixas, é refletida por espelhos e transportada até os tubos fotomultiplicadores. As fendas são ajustadas pelo fabricante para transmitir as linhas dos elementos escolhidos pelo usuário. Os sinais que chegam à fotomultiplicadora alimentam circuitos eletrônicos que os integram e os convertem em medidas de concentração. A fenda de entrada pode ser movida tangencialmente ao círculo de Rowland por um motor de passo. Isso permite uma varredura de picos que fornecem informações sobre a correção de fundo. Alguns modelos de ICP simultâneo, como o Jobin Yvon JY 50P, em uso em nosso laboratório, oferecem ainda um sistema fino de varredura ao redor do comprimento de onda fixado, de cerca de 3 nm. Esse sistema permite buscar outras linhas espectrais menos sensíveis, mas sem problemas de interferência de outros elementos.

Existem ainda equipamentos que usam grade de dispersão espectral em duas dimensões e dispositivos de detecção do tipo de um arranjo de diodos. Tais sistemas podem apresentar vantagens sobre os policromadores com fendas de saída fixas, mas na prática ainda requerem tempos de integração maiores para melhor precisão. Até o momento, os tempos de análise são comparáveis ou maiores que os espectrômetros de leitura direta convencionais. Por outro lado, o sistema seqüencial, embasado no uso de um monocromador de varredura, apresenta maior flexibilidade. Neste caso, a determinação multielementar é mais lenta, mas com versatilidade de se poder escolher a linha espectral para cada elemento.

A montagem Czerny-Turner (Figura 5.13) é a mais freqüentemente usada para os monocromadores de varredura e a mais empregada em aparelhos ICP do tipo seqüencial. Nessa montagem, a grade é plana e móvel e seu movimento, feito por um motor de passo, em que cada passo geralmente corresponde a 0,007 nm. Normalmente, são utilizadas duas grades, uma para a região de 175 a 460 nm e outra para a de 460 a 900 nm.

Tanto um equipamento simultâneo quanto um seqüencial, ou mesmo a combinação de ambos, necessitarão do uso de computadores para automatizar todos os procedimentos necessários para realização das medidas.

No caso específico de análise de plantas e solos, em que se trabalha com grande quantidade de amostras similares e com elementos bem definidos a serem determinados, a preferência por um equipamento simultâneo é quase imediata. Esses equipamentos não podem operar em comprimentos de onda abaixo de 170 nm, devido à absorção da radiação pelas partes ópticas construídas em sílica. Na região de 170 a 200 nm (região do ultravioleta longínquo), o monocromador deve ser mantido sob vácuo ou em ambiente sob fluxo de

argônio ou de nitrogênio (purga), para remover o oxigênio do sistema óptico, que absorve nessa faixa de comprimento de onda. O sistema que usa fluxo de gás inerte (nitrogênio ou argônio) parece ser mais versátil e eficiente. Com a possibilidade de se trabalhar nesta região do espectro, aumentou-se a versatilidade da técnica ICP-AES, pois elementos como o enxofre, o nitrogênio, o fósforo e o boro, que apresentam linhas abaixo de 200 nm, podem agora ser facilmente determinados.

Para a detecção são geralmente usados tubos fotomultiplicadores ou arranjos de fotodiodos. Os tubos fotomultiplicadores, bastante sensíveis, são considerados um excelente sistema de detecção para ICP-AES.

Sistemas de introdução da amostra

Uma das etapas críticas da técnica de espectrometria de emissão atômica é a introdução da amostra (BROWNER e BOORN, 1984), pois se ela não alcançar o plasma não será possível analisá-la. Como no caso da técnica de absorção atômica, o aerossol é gerado em um nebulizador e introduzido em uma câmara de aerossol (*spray*), para selecionar e uniformizar as gotículas, sendo então injetado no interior do plasma, para atomização e excitação.

As diferentes características da solução da amostra como a viscosidade e os teores de ácidos, de sais e de sólidos, são propriedades que também afetam sensivelmente o desempenho da nebulização. Dessa forma, a opção por um determinado tipo de nebulizador deve ser sempre baseada nas características particulares da matriz e do método de abertura ou de extração das amostras. Notar que as etapas de condução da amostra (líquida ou sólida) até a região do plasma, onde ocorrem os processos de emissão, são essencialmente as mesmas descritas anteriormente para o processo de absorção atômica (vide também a Figura 5.10).

Os critérios para o bom desempenho de um sistema de introdução da amostra em um plasma do tipo ICP são os seguintes:

- o aerossol deve ser fino, com partículas uniformes e menores que 10 μm ;
- a vazão do gás de arraste deve ser suficiente para um transporte estável da amostra;
- os processos que envolvem a dessolvatação, vaporização e atomização no plasma devem ser rápidos.

Os nebulizadores mais comumente empregados em espectrometria de emissão atômica são os pneumáticos e os ultrassônicos.

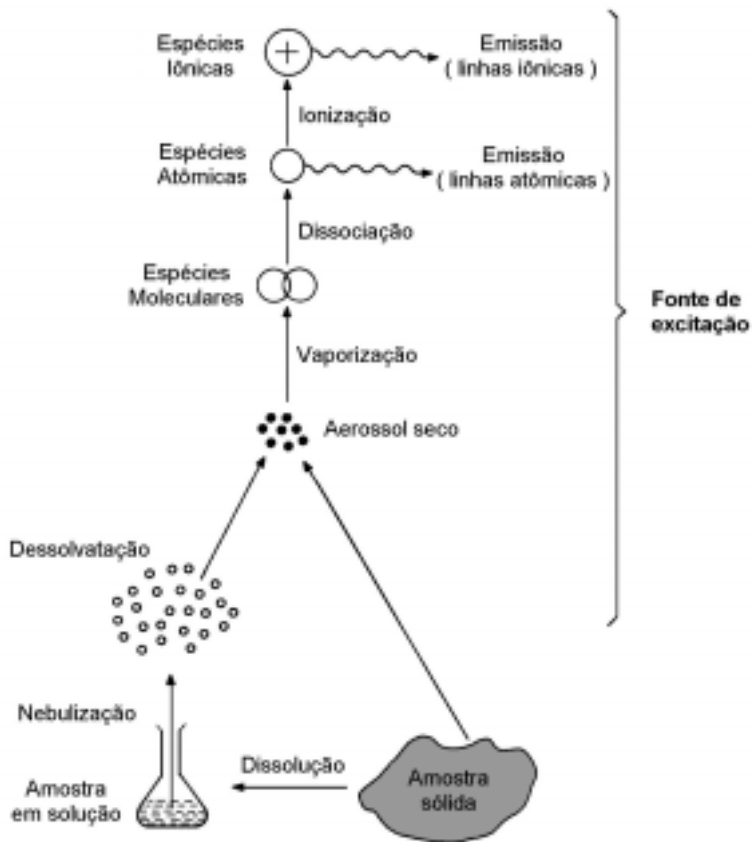


Figura 5.21. Etapas de atomização da amostra em um ICP-AES (Adaptado de MOORE, 1989 - p.4).

Em um nebulizador ultrassônico a solução da amostra é bombeada sobre um transdutor piezoelétrico que produz uma vibração gerando o aerossol, cujas partículas formadas são menores que 10 μm .

A proporção de aerossol gerado em nebulizador ultrassônico é maior que em um pneumático e a sensibilidade alcança valores até quatro vezes maiores. Esses fatos levam a limites de detecção muito menores que os normalmente observados, mas a falta de estabilidade, a grande variabilidade a pequenas alterações nos parâmetros de operação, os problemas como efeitos de memória e o alto custo fazem que o uso deste tipo de nebulizador seja impraticável para rotina.

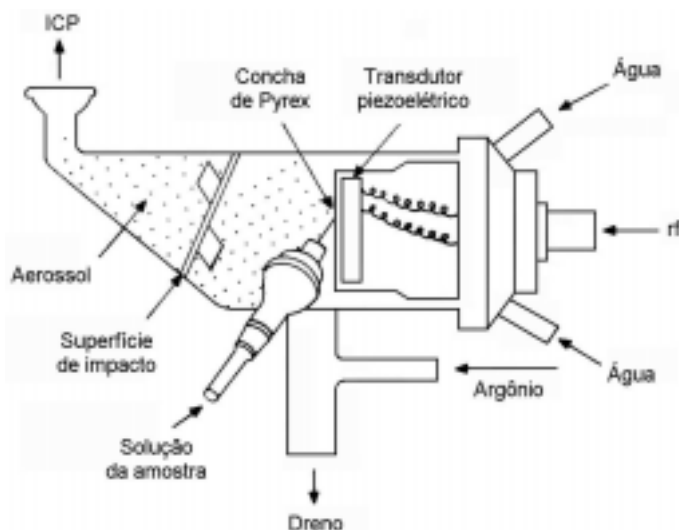


Figura 5.22. Esquema de um nebulizador ultrassônico.

Os nebulizadores pneumáticos são classificados, de um modo geral, em três tipos: o concêntrico, o de fluxo-cruzado (*cross-flow*) e o Babington (SHARP, 1988a). O nebulizador concêntrico de vidro, comercialmente conhecido como Meinhard, e o nebulizador *cross-flow* são atualmente os mais utilizados em ICP-AES. O nebulizador Meinhard consiste em um corpo externo de vidro, no qual flui o gás de arraste, e um capilar interno onde passa a solução da amostra. O aerossol é formado na extremidade, onde o gás flui a uma velocidade supersônica e consegue romper a solução no capilar pelo princípio de Bernouille, produzindo pequenas gotículas na interface gás-solução da amostra.

O desenho do nebulizador *cross-flow*, descrito na Figura 5.23, como o próprio nome diz, trata-se de um fluxo de solução de amostra e um fluxo do gás carregador que se cruzam em um ângulo de 90°, e o aerossol é então produzido. Embora esse modelo seja mais tolerante a soluções salinas, quantidades superiores a 1% m/v de teor salino podem causar entupimentos, reduzindo a quantidade de aerossol produzida. Esse nebulizador pode ser encontrado em diferentes formas (ajustável ou fixo) e diferentes materiais (metal ou vidro).

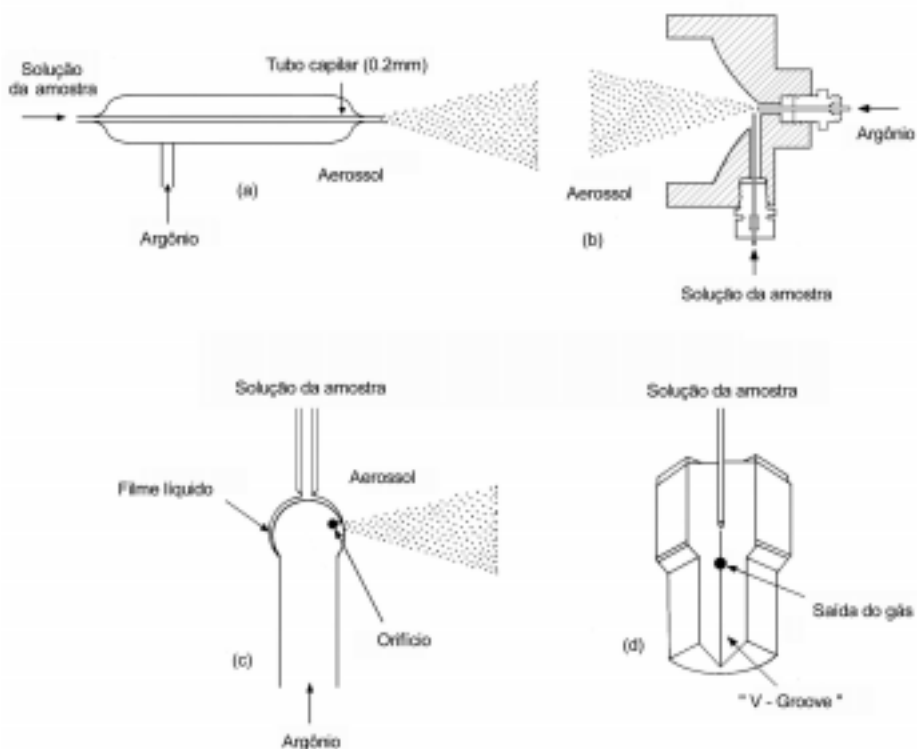


Figura 5.23. Diagramas dos nebulizadores pneumáticos. (a) Nebulizador concêntrico (Meinhard); (b) Nebulizador de fluxo cruzado (*cross-flow*); (c) Nebulizador tipo Babington; (d) Nebulizador *V-groove*.

O nebulizador, embasado no princípio de Babington, foi inicialmente introduzido por FRY e DENTON (1977) com sucesso em espectroscopia atômica e, dentre os nebulizadores, foi o modelo que mais sofreu modificações para que pudesse ser empregado em ICP-AES. O princípio de Babington envolve uma ruptura violenta do filme de líquido da solução de amostra, pela passagem do gás de arraste através de um pequeno orifício, produzindo o aerossol. A solução de amostra não passa por orifícios muito estreitos, permitindo, portanto, que se trabalhe com soluções com alto teor salino ou mesmo com sólidos em suspensão (ANDRADE et al., 1990). Os tipos *V-groove* e *glass-frit* são os mais comuns. No modelo *V-groove*, o filme líquido da solução da amostra é direcionado dentro de uma ranhura em forma de "V", conforme a Figura 5.23.

Os projetos e formas dos nebulizadores para ICP-AES têm sido feitos a partir de estudos empíricos, com base exclusivamente nas respostas analíticas. Os projetos de novos modelos de nebulizadores devem levar em conta os fatores que podem influenciar o tamanho, a formação e a distribuição das partículas do aerossol formado, bem como sua caracterização. Um dos fatores mais importantes é a eficiência de transporte na introdução de amostra, medida pela razão entre a quantidade da amostra que chega ao plasma e a quantidade de amostra aspirada. Este valor é muito pequeno, variando de 0,5 a 1,5%.

Um dos maiores inconvenientes associados ao uso do ICP-AES é o entupimento do sistema de nebulização. Os nebulizadores concêntricos, comercialmente conhecidos como Meinhard, apresentam nebulização mais eficiente, porém, são propensos a sofrerem entupimentos, tanto pela cristalização de sais como por partículas sólidas, formadas por nucleação nos extratos.

Os nebulizadores tipo Babington, apesar da menor eficiência de nebulização, permitem a introdução de sais e partículas sólidas sem causar entupimentos. SMITH e DENTON (1990), que testaram diferentes nebulizadores, incluindo três modelos do Meinhard e um *V-groove*, concluíram que em relação aos entupimentos, o Meinhard não foi capaz de nebulizar uma solução 50% m/v de cloreto de sódio por 15 minutos.

Estudos levados a efeito no Instituto Agrônômico demonstraram que, pelo fato de os extratos de solo e plantas possuírem sólidos em suspensão e teor salino relativamente alto, o uso de um nebulizador do tipo *cross-flow* ou do tipo *V-groove* é muito mais eficiente em trabalho de rotina.

O aerossol produzido pelo nebulizador apresenta gotículas de diferentes tamanhos e é classificado como:

Aerossol primário - formado imediatamente na saída do nebulizador.

Aerossol secundário - formado logo após impacto com uma superfície.

Aerossol terciário - apresenta gotículas mais uniformes e menores que 10 μm , após passarem pelos estágios: turbulência, impactação, ação da gravidade e evaporação. É o mais importante e o que atingirá o plasma.

Todo o processo de formação dos aerossóis ocorre em uma câmara de aerossol, também conhecida como câmara de *spray*, cuja função principal é remover as gotículas grandes que causam instabilidade no plasma (SHARP, 1988b). Essa câmara de aerossol deve ser projetada para modificar o tamanho das gotículas do aerossol gerado pelo nebulizador. Além disso, deve ter uma forma que evite problemas de memória entre amostras e um sistema de drenagem que não comprometa a pressão do plasma. Diversas formas e

desenhos da câmara de aerossol podem ser encontradas na literatura. Entretanto, o modelo comercialmente mais utilizado é a câmara de aerossol de passagem dupla (*double pass*), também conhecida como câmara de Scott.

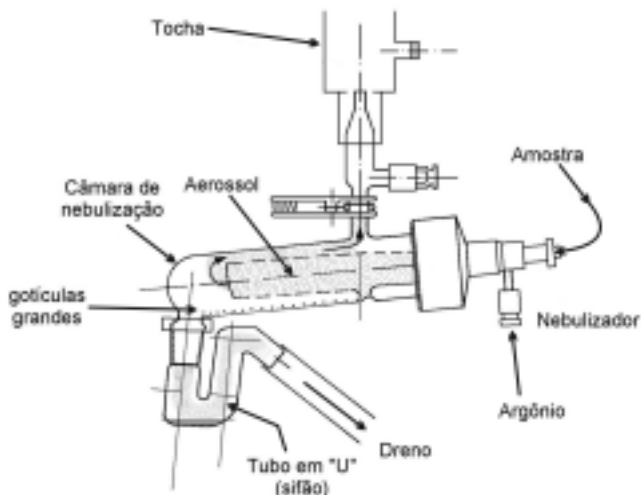


Figura 5.24. Câmara de Scott.

Interferências nas medidas com ICP-AES

O plasma induzido de argônio tem sido normalmente citado como uma técnica livre de interferências porque, em comparação com outras de emissão ou de absorção atômica, apresenta um número bem reduzido de interferências. Mas elas existem também e podem ser agrupadas em interferências espectrais e não espectrais.

A interferência espectral é um dos grandes problemas para a técnica de ICP-AES e inclui:

Luz espúria: considerada como qualquer radiação registrada pelo sistema de detecção e que não seja proveniente de espécies químicas presentes na zona de excitação do plasma. Está associada a espalhamentos ou reflexões de radiação no sistema óptico (espelhos, grade de difração, fendas ou outras

superfícies). Atualmente, com o desenvolvimento de grades holográficas e com pintura interna do espectrômetro com tinta não reflexiva, este tipo de problema tem sido minimizado.

Sobreposição de linhas espectrais: 1) direta, quando as linhas são coincidentes ou quando as bandas se sobrepõem; 2) parcial (*wing*), quando as sobreposições ocorrem parcialmente e 3) contínua ou de fundo, quando a intensidade da emissão de fundo se eleva com o aumento da concentração de um interferente.

Baixa resolução do sistema óptico: acontece quando a separação das linhas não é boa. Isso não deve ocorrer em um sistema ICP-AES, de modo que a qualidade de um instrumento deste tipo está totalmente relacionada com este item.

A sobreposição direta não pode ser facilmente resolvida, a não ser pelo uso de outra linha livre da interferência, enquanto a parcial pode ser resolvida com grades que permitam maior resolução espectral. Em decorrência, a seleção da linha espectral é de suma importância, principalmente quando se opta por um sistema policromador com canais fixos. Existem no mercado sistemas policromadores que possibilitam o deslocamento de um canal para outro comprimento de onda, correspondente a uma linha atômica de outro elemento, mas o uso deste recurso compromete a velocidade de medida dos sinais.

As interferências não espectrais podem ser causadas por:

Efeitos de matriz: relacionadas com as propriedades da solução.

Fenômeno de transporte: associadas com os processos de nebulização, transferência, dessolvatação, volatilização, atomização e ionização da solução (amostra). Devem ser tratados da mesma forma que aqueles envolvidos na técnica de absorção atômica.

Interações químicas: reações que ocorrem na zona de excitação do plasma.

As interferências provenientes do sistema de nebulização são afetadas pelas propriedades da solução, como a viscosidade, concentração de ácido e conteúdo salino e de sólidos em suspensão. Esse problema pode ser contornado preparando-se as soluções de calibração e as amostras nas condições mais semelhantes possíveis e mantendo-se a vazão da amostra constante, utilizando uma bomba peristáltica.

As interferências causadas pelos processos de transferência e dessolvatação são resultantes do mecanismo de geração do aerossol no nebulizador e estão associadas à distribuição do tamanho das gotículas do aerossol, principalmente

quando em presença de algum elemento contaminante. A diminuição da intensidade de uma linha espectral pela formação de radicais ou moléculas devido à presença de um outro elemento é denominada interferência química, porém raramente ocorre em um ICP em decorrência da alta temperatura da tocha.

As interferências mais significantes e estudadas são as de ionização e relacionam-se com a presença de elementos facilmente ionizáveis na matriz. Embora este tipo de interferência tenha sido descrita inicialmente para os elementos com baixa energia de ionização, é atualmente reconhecida como um fenômeno geral.

Tais interferências podem afetar a curva de calibração de duas formas diferentes:

Interferência aditiva ou translacional - é devida ao aumento da intensidade da radiação de fundo ou da sobreposição de linhas espectrais. O coeficiente linear (intercessão) da curva de calibração varia sem alterar o coeficiente angular (inclinação).

Interferência multiplicativa ou rotacional - é influenciada pela matriz, podendo aumentar ou diminuir, até suprimir o resultado. Neste caso, a intercessão não varia, mas a sensibilidade (inclinação) muda.

A aditiva pode ser controlada através de procedimentos computacionais, quando não há possibilidade de se usar uma linha alternativa. Com respeito à multiplicativa, as mudanças nas condições de operação do nebulizador e do plasma, a similaridade das condições da curva de calibração com as amostras e a aplicação do método de adição-padrão são maneiras para minimizar essas interferências.

Comparação das técnicas

Das técnicas espectroscópicas de análise disponíveis, a de absorção atômica com chama de ar-acetileno é uma das mais bem estabelecidas. Apresenta poucas e bem identificadas interferências, que são frequentemente controláveis, e os equipamentos deste tipo disponíveis no mercado são relativamente baratos e de fácil uso. Dentre as técnicas de espectroscopia atômica, é a que exige o menor grau de experiência do operador.

Entretanto, o seu uso pode não ser recomendado em alguns casos como, por exemplo, na determinação de alumínio - elemento que forma óxidos refratários no processo de atomização. Quanto mais refratário for o elemento, menos atomizado ele estará na chama, diminuindo em muito a sensibilidade

da técnica. Os elementos cujas linhas de ressonância estejam localizadas na região do UV - longínquo, como o fósforo, o enxofre e os halogênios, também não são facilmente determináveis por absorção atômica. Além disso, apesar de serem instrumentos de leitura rápida, os aparelhos de absorção atômica raramente são automatizados para a determinação de vários elementos em uma mesma amostra.

O ICP proporciona ao usuário limites de detecção (LD) cerca de duas ou três vezes menores que os observados para a absorção atômica com chama (*Flame Atomic Absorption Spectroscopy* - FAAS), para a maioria dos elementos. Além disso, dadas as altas temperaturas atingidas na tocha (chama) do ICP, os elementos refratários podem ser determinados mais facilmente e aqueles parcialmente ionizados em chama produzida por combustão (ex.: os elementos alcalinos) são completamente ionizados no plasma. É por esta razão que essa técnica tem sido considerada mais livre de interferências químicas que a FAAS. Entretanto, outros tipos de interferências estão presentes no plasma. Altas concentrações de sais inorgânicos na amostra podem deslocar a porção “quente” da tocha e assim alterar a intensidade do sinal de um determinado elemento. As interferências espectrais também não devem ser ignoradas ao se usar um ICP, de modo que diferentes linhas atômicas devem ser consideradas na determinação de cada elemento, dependendo da matriz a ser analisada. Isso significa que são exigidas habilidades e conhecimentos de espectroscopia na resolução de problemas analíticos mais complexos.

Entretanto, o ICP é uma técnica inerentemente multielementar, que faz uso de um instrumental moderno, no qual o grau de automação é um dos aspectos mais positivos. A detecção da radiação pode ser feita por varredura rápida ou arranjos de detectores ao longo do plano focal do monocromador do aparelho.

Para os que não são atraídos apenas pelo grau de automação do instrumento, o ICP é uma alternativa interessante na determinação daqueles metais que não são facilmente determináveis por FAAS, sem a necessidade de troca de gases.

Outra vantagem importante desse tipo de instrumental é que não são necessárias fontes de radiação para a excitação atômica, como as lâmpadas de cátodo oco, de modo que não é preciso mantê-las em estoque para usos eventuais ou esporádicos na rotina.

A faixa de concentração operacional do ICP estende-se a três ou quatro ordens de grandeza, o que é um requisito importante quando se busca a automação de análise. Deve-se notar que, em geral, o FAAS cobre apenas duas ordens de grandeza.

Entretanto, se para a resolução do problema analítico for necessário um limite de detecção ainda mais baixo, a escolha do equipamento deve recair sobre a técnica de absorção atômica em forno de grafite (*Graphite Furnance Atomic Absorption Spectrometry* - GF-AAS). Em termos relativos ou de concentração, os limites de detecção com o uso do forno de grafite são de dez a cem vezes melhores que os obtidos com FAAS ou com o ICP. Em termos absolutos de massa, os limites de detecção obtidos com forno de grafite são geralmente mil vezes mais sensíveis, porque volumes de amostra muito pequenos ($\cong 20 \mu\text{L}$) são necessários para a análise.

No início, as maiores limitações do uso da técnica GF-AAS eram as interferências químicas e físico-químicas do sistema nos resultados. Esses problemas estão agora resolvidos com o uso de material grafitado de alta qualidade (grau espectroscópico), de uma instrumentação fotométrica rápida e de correção de fundo (*background correction* - BG) com efeito Zeeman (SOTERA e KAHN, 1982; MINOIA e CAROLI, 1992). Com isso, o nível de interferências para o forno de grafite, agora, não é muito maior que os observados em FAAS e ICP. Por outro lado, as determinações com forno de grafite são lentas (tipicamente vários minutos/elemento/amostra) e geralmente monoelementares, pois análises multielementares neste sistema não são práticas. O GF-AAS é usado presentemente para os casos em que as técnicas FAAS e ICP apresentam limites de detecção inadequados, apesar de sua faixa analítica não ser muito elevada, não mais do que duas ordens de grandeza.

Apesar de os sistemas FAAS e ICP serem usados, principalmente, em determinações de elementos em níveis de concentração mais baixos (traços), a simplicidade, operacionalidade e velocidade de ambas as técnicas as tornam também valiosas nas determinações dos elementos majoritários em trabalhos de rotina.

Escolha da técnica apropriada

Freqüentemente comparam-se diferentes técnicas de análise ou instrumentos através das suas capacidades em processar grande número de determinações (SLAVIN, 1986).

Um sistema FAAS altamente automatizado pode determinar cerca de seis elementos em 50 amostras em menos de 35 minutos, incluindo os procedimentos de calibração, resultando cerca de 500 determinações por hora. Os equipamentos mais modernos podem ser facilmente acoplados a sistemas computacionais, elaborados para manejar grande número de informações que o instrumento pode gerar.

Por outro lado, um equipamento ICP simultâneo moderno pode, teoricamente, determinar até 40 a 50 elementos por minuto (cerca de 2.000 a 3.000 determinações por hora). Em situações mais realísticas, determinando-se no máximo 15 elementos por amostra, esse instrumento pode efetuar mais que 1.000 determinações por hora, incluindo a calibração, o tempo de reciclagem do amostrador e o tempo necessário para cada amostra atingir o equilíbrio no plasma. Comparativamente, as maiores desvantagens do sistema de absorção atômica com forno de grafite são a lentidão e o custo operacional.

As situações em que um grande número de amostras deve ser analisado para um limitado número de elementos favorecem a escolha de um aparelho de absorção atômica com chama; situações nas quais muitos elementos devem ser determinados em um elevado número de amostras, como em laboratórios de rotina para controle de qualidade de água, de geologia e de fertilidade do solo e nutrição de plantas, a escolha mais correta é o ICP.

Além desses, outros fatores devem ser também considerados. Se as necessidades primárias requerem a determinação de um número limitado de metais em níveis de concentração relativamente alto e se o pessoal técnico não possui experiência em espectroscopia, a técnica de absorção atômica deve ser escolhida preferencialmente. Por outro lado, a falsa aparência de que o ICP não tem interferências e que por isto mesmo é de operação mais fácil do que o FAAS deve ser analisada com cautela. O ICP é livre de algumas interferências químicas presentes no FAAS, mas há outras, próprias de um sistema de emissão atômica em alta temperatura.

O custo de um aparelho de absorção atômica simples é, sem dúvida, menor do que o de um ICP, de modo que um laboratório iniciante em métodos de espectroscopia atômica para a determinação de metais pode-se tornar operacional muito mais rapidamente utilizando um equipamento de FAAS. Entretanto, se o laboratório já está equipado com um bom aparelho de absorção atômica, mas necessita expandir a capacidade analítica e determinar em rotina B, V, P, Zr, W, Nb, Ta, S e outros elementos refratários, o procedimento ideal é a aquisição de um ICP, talvez o de determinação sequencial, se a demanda da rotina não for tão grande. Por fim, se a atividade mais importante do laboratório é a determinação de metais em níveis de concentração muito baixos (traços), o uso do aparelho de absorção atômica com forno de grafite é, sem dúvida, o recomendado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, J.C. de; STONG III, F.C.; MARTIN, N.J. Rapid determination of zinc and iron in foods by flow injection analysis with flame atomic-absorption spectroscopy and slurry nebulization. *Talanta*, Oxford, v.37, p.711-715, 1990.
- BEATY, R.D. *Concepts, instrumentation and techniques in atomic absorption spectrophotometry*. Norwalk : The Perkin-Elmer, 1978. 49p.
- BROWNER, R.F.; BOORN, A.W. Sample introduction: The Achilles' Heel of atomic spectroscopy? *Analytical Chemistry*, Washington, v.56, p.787A-798A, 1984.
- DEAN, J.A. *Flame photometry*. New York : McGraw-Hill, 1960. 354 p.
- FACCHIN, 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 resina de troca iônica. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. Campinas, v.18, p.7-13, 1994.
- FASSEL, V.A. Quantitative elemental analyses by plasma emission spectroscopy. *Science*, Washington, D.C., v.202, p.183-191, 1978.
- FRY, R.C.; DENTON, M.B. High solids sample introduction for flame atomic absorption analysis. *Analytical Chemistry*, Washington, v.49, p.1413-1417, 1977.
- JEFFERY, G.H.; BASSET, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R.C. (Rev.). *Vogel: Análise química quantitativa*. 5.ed. Rio de Janeiro : Guanabara Koogan, 1992. 712p.
- LEWIS, B; von ELBE, G. Stability and structure of burner flames. *Journal of Chemical Physics*, New York, v.11, p.75-97, 1943.
- LYKOS, P. *The Beer-Lambert law revisited: a development without calculus*. *Journal of Chemical Education*, Washington D.C., v.69, p.730-732, 1992.
- MINOIA, C.; CAROLI, S. (Eds.) *Applications of zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometry in the chemical laboratory and in toxicology*. Oxford : Pergamon, 1992. 675p.
- MONTASER, A.; GOLIGHTHY, D.W. (Eds.) *Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry*. New York: VCH Publisher, 1992, 1017p.
- MOORE, G.L. *Introduction to inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*. Amsterdam: Elsevier, 1989. 340p.
- NOBLE, D. ICP-AES: From fixed to flexible. *Analytical Chemistry*, Washington, v.66, p.105A-109A, 1994.
- NOVOZAMSKY, I.; van der LEE. *Soil and plant analysis*. Part 3. Introduction to instrumental chemical analysis, Wageningen: Wageningem Agricultural University, 1986. 89p.

- PERKAMPUS, H.H. *UV-Vis Spectroscopy and its applications*. New York : Springer-Verlag, 1992. 243p.
- ROBINSON, J.W. *Atomic spectroscopy*. 2.ed. New York : Marcel Dekker, 1996. 391p.
- SHARP, B.L. Pneumatic nebulizers and spray chambers for inductively plasma spectrometry: A review. Part 1. Nebulizers. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Cambridge, v.3, p.613-652, 1988a.
- SHARP, B.L. Pneumatic nebulizers and spray chambers for inductively plasma spectrometry. A review. Part 2. Spray chambers, *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, Cambridge, v.3, p.939-963, 1988b.
- SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. *Principles of instrumental analysis*. 5.ed. Orlando: Harcourt Brace, 1998. 849p.
- SLAVIN, W. Flames, furnaces, plasmas: how do we choose? *Analytical Chemistry*, Washington, v.58, p.589A-597A, 1986.
- SMITH, T.R.; DENTON, M.B. Evaluation of current nebulizers and nebulizer characterization techniques, *Applied Spectroscopy*, Frederick, v. 44, p.21-24, 1990.
- SOTERA, J.J.; KAHN, H.L. Background Correction in AAS. *American Laboratory*, Shelton, v.14, p.100-108, 1982.
- SPARKS, D.L. (Ed.) *Methods of soil analysis*. Part 3. Chemical methods. Madison : Soil Science of America, American Society of Agronomy, 1996, Caps. 4 e 5.
- VAN LOON, J.C. *Analytical atomic absorption spectroscopy: selected methods*. Orlando: Academic Press, 1980. 337p.
- WALSH, A. The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. *Spectrochimica Acta*, Oxford, v.7, p.108-117, 1955.
- WELZ, B. *Atomic Absorption Spectrometry*. 2.ed. New York : VCH Publisher, 1985. 506p.

Capítulo 6

REGISTRO E PREPARO DAS AMOSTRAS

José Antônio Quaggio, Heitor Cantarella e Cleide Aparecida de Abreu

Instituto Agronômico, Centro de Solos e Recursos Agroambientais, Caixa Postal 28, 13001-970 Campinas (SP).

Bernardo van Raij

Embrapa Meio Ambiente, Caixa Postal 69, 13820-000 Jaguariúna (SP).

IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os procedimentos para a recepção e preenchimento dos formulários que acompanham as amostras de solo são tão importantes para o sucesso do laboratório quanto a execução de qualquer etapa analítica. Trocas de amostras e erros nos cadastros dos usuários podem comprometer o resultado final e a credibilidade do laboratório. Por outro lado, a responsabilidade do laboratório se limita à amostra conforme recebida, admitindo-se que ela foi corretamente obtida e identificada.

As amostras de solo devem ser numeradas sequencialmente, ainda no escritório, a fim de que sejam identificadas pelo mesmo número, desde o preparo inicial para análise, até o processamento final para envio dos resultados ao interessado. Além disso, a identificação da amostra utilizada pelo usuário também deve ser registrada. Há casos especiais que podem requerer uma terceira identificação. Assim, no caso de amostras de experimentos, podem ser registrados os códigos dos tratamentos, de forma a permitir o processamento direto dos resultados para programas de análise estatística.

Outra identificação útil é o posicionamento geográfico, que permite a construção de mapas pelo computador, em caso de processamento de amostras dentro da chamada agricultura de precisão.

O controle de qualidade tem início na etapa de registro das amostras no laboratório. Para isso, à medida que as amostras são registradas e numeradas, devem ser incluídas nos lotes de amostras-controle, com resultados definidos em termos de média e desvio-padrão. Aplicam-se limites de rejeição de resultados para a detecção de erros analíticos, conforme explicado no Capítulo 7. Por serem analisadas freqüentemente, as amostras-controle permitem, também, que se tenha uma idéia da reprodutibilidade e amplitude de variação dos resultados. Para maior eficiência desse sistema, é aconselhável o uso simultâneo de diversas amostras-controle, o que dificulta sua identificação pelos analistas e aumenta a abrangência dos valores analisados para todas as determinações, desde os muito baixos até os muito altos.

A seqüência de análise deve obedecer, de preferência, à ordem numérica de chegada, pois esse processo facilita a verificação de resultados e dificulta o favorecimento de clientes.

Em laboratórios de rotina é fundamental organizar as tarefas por grupos de amostras, ou bandejas e, nelas, posicionar as amostras-controle. No laboratório do IAC, as amostras são agrupadas em bandejas de trinta provas e as amostras-controle são colocadas sempre na primeira posição, para facilitar a conferência dos resultados e também adequar-se ao programa de computador usado no processamento dos dados. Apesar de o analista saber que a primeira amostra da bandeja é um dos controles, não se conhece seu resultado, devido ao uso de várias amostras-controle no mesmo dia. A colocação da amostra-controle em posições variáveis da bandeja, como é feito em alguns laboratórios, traz a vantagem de oferecer maior segurança contra possíveis influências pessoais ou erros de pré-julgamento, em caso de o analista conhecer de antemão o resultado. Por outro lado, a conferência dos resultados fica mais complicada, o que também pode se constituir em fonte de erros. Muitos laboratórios utilizam bandejas com 11 amostras, sendo uma a de amostra-controle. É um procedimento que melhora o controle, embora necessite maior número de amostras-controle.

SECAGEM E MOAGEM DAS AMOSTRAS

As amostras chegam ao laboratório com a umidade de campo, que varia muito conforme a procedência, preparo prévio e época do ano. Portanto, é necessário secar as amostras para padronizar o teor de umidade e reduzir as transformações que podem ocorrer com a matéria orgânica do solo e que afetam os resultados de algumas determinações.

As amostras de solo podem ser secas ao ar e, posteriormente, destorroadas e passadas em peneiras com malha de 2 mm de abertura, resultando na chamada “terra fina seca ao ar” (TFSA). Para resultados mais precisos, pode ser determinado o teor de umidade com base na terra seca na estufa a 105 °C, aplicando-se um fator para corrigir os resultados que passam a ser expressos com base na “terra fina seca na estufa” (TFSE) (CLAESSEN, 1997). Tal procedimento, utilizado quando as análises são feitas em amostras de terra medidas por peso, raramente é justificável em fertilidade do solo, pelos baixos teores de água normalmente contidos na amostra seca ao ar e, principalmente, pela medida volumétrica das amostras de solos.

A secagem ao ar permite manter as amostras de solo com teores de água mais próximos dos que ocorrem em condições de campo. Contudo, esse procedimento é inviável para laboratórios que processam grande número de amostras, em vista da morosidade da secagem ao ar, que, dependendo da umidade inicial e das condições atmosféricas, pode levar semanas. Além disso, o longo tempo de secagem causa a mineralização da matéria orgânica, o que pode afetar alguns resultados analíticos.

A secagem em estufa com corrente de ar resolve o problema de tempo mas pode haver alteração daqueles nutrientes que dependem da biomassa microbiana, como nitrogênio, enxofre e fósforo, conforme mostraram PEVERILL et al. (1975) para o S-SO₄ extraído com o Ca(H₂PO₄)₂, e SEARLE e SPARLING (1987) para o P extraído pelo extrator Olsen. Esses autores sugerem que o aumento na concentração de tais nutrientes ocorre pela liberação da biomassa microbiana, devido à morte dos microrganismos pela secagem. Por essa razão, os métodos que extraem também formas orgânicas são os mais afetados. A secagem das amostras de solo altera também o potencial de oxirredução das frações orgânica e mineral do solo. Portanto, metais que sofrem processo de oxidação e redução no solo, tais como o Mn, Fe e Cr são mais vulneráveis às alterações na temperatura de secagem das amostras de solo. O Mn e o Fe são os mais afetados pela secagem, e seus teores crescem linearmente com o aumento da temperatura de secagem, como mostram os trabalhos de KHAN e SOLTANPOUR (1978) e LEGETT e ARGYLE (1983), utilizando o extrator DTPA pH 7,3 e MIYAZAWA et al. (1996).

Esses últimos autores verificaram que, ao elevar a temperatura de secagem da amostra de solo de 25 °C para 120 °C, ocorreu um aumento exponencial no teor de Mn extraído por acetato de amônio 1 mol L⁻¹ a pH 7,0. A concentração de manganês aumentou de 7,2 mg kg⁻¹ para 200 mg kg⁻¹ quando a temperatura atingiu 120 °C.

Diante de tais informações, a secagem das amostras de solo para análise com relação à fertilidade deve ser feita em estufa de circulação forçada, com temperatura não superior a 40 °C. Essa temperatura permite a secagem em tempo razoável, sem alterar muito os resultados. Alguns laboratórios, para encurtar o tempo de preparo, secam as amostras em temperaturas muito elevadas, o que deve ser evitado. Estufas com ventilação precária acentuam a mineralização da matéria orgânica do solo, especialmente em amostras de secagem demorada. Altas temperaturas de secagem podem causar alterações nos valores de fósforo, potássio e enxofre extraídos de alguns solos. Em solos orgânicos e tiomórficos, a secagem por longos períodos, mesmo a baixas temperaturas, pode ainda causar decréscimo nas leituras de pH e aumento da acidez trocável.

As amostras para a determinação de nitrogênio inorgânico (amônio, nitrato e nitrito), que requerem procedimento de amostragem específico, são particularmente vulneráveis ao preparo e manuseio, devido às reações de mineralização e imobilização que ocorrem em curtos intervalos de tempo. Essas limitações não se aplicam a amostras para a análise dos teores totais de nitrogênio ou de matéria orgânica. MATTOS JUNIOR et al. (1995) mostraram que a melhor maneira de preservar os teores originais de N inorgânico, em amostras de solo, é por meio do congelamento (-15 °C), logo após a coleta no campo. O armazenamento de amostras úmidas em geladeira (5 °C) não é recomendado, pois, pode resultar em alterações significativas nos teores de amônio e nitrato, em uma ou duas semanas. Outra opção é secar as amostras rapidamente ao ar. Nesse caso, se as amostras forem guardadas em geladeira, os teores de nitrato se mantêm inalterados por vários meses, mas os de amônio podem variar após cerca de três semanas. Se o interesse maior for pela análise de nitrato, as amostras secas ao ar podem ser mantidas à temperatura ambiente por várias semanas.

Após a secagem, a amostra de solo deve ser moída e peneirada. A moagem da terra pode ser feita em moinho de martelo, que tem a vantagem de apresentar maior rendimento e facilidade para destruir torrões, ou em almofarizes de porcelana com pistilos do mesmo material.

É importante que todo o conteúdo da amostra, incluindo os torrões maiores, mas excluindo cascalho, seja moído, para evitar a segregação de partículas durante o peneiragem, feita em seguida, passando-se o material através de peneira de 2 mm.

A amostra resultante, contendo partículas menores do que 2 mm de diâmetro e homogeneizada, facilita a tomada de alíquotas por volume de terra (cachimbagem) para as análises.

A contaminação das amostras de solo com elementos contidos no material do moinho é desprezível quando esse equipamento é de aço inoxidável. Por outro lado, contaminações de amostras com resíduos de terra remanescentes da moagem anterior são evitadas efetuando a limpeza do moinho após o processamento de cada amostra. O moinho de solo descrito no Capítulo 4, totalmente de aço inoxidável, tem dispositivo interno para evitar a contaminação das amostras.

O solo seco e peneirado pode ser acondicionado em recipientes limpos, de vidro, plástico ou, como é feito no Instituto Agronômico, em caixinhas desmontáveis de papelão, de formato cúbico, com 7 cm de lado. Essas, por sua vez, são dispostas em bandejas de papelão com capacidade para dez caixinhas enfileiradas, o que facilita o manuseio e reduz consideravelmente o espaço necessário para o armazenamento das amostras.

Para realizar todas as análises, 50 cm³ de terra são suficientes. No entanto, é conveniente preparar uma quantidade maior para eventuais repetições. Além disso, amostras com pequeno volume de terra dificultam a cachimbagem. As caixinhas usadas no IAC contém volume útil de quase 350 cm³.

Outro aspecto importante diz respeito ao armazenamento das amostras. Os resultados da literatura mostram que as amostras de solo, uma vez secas, podem ser guardadas por períodos longos, pois, os resultados serão pouco afetados. Esse detalhe não é importante para os laboratórios que prestam serviços para agricultores, pois neles, as amostras raramente são guardadas por períodos superiores a dois meses. No entanto, laboratórios de instituições de pesquisa são encorajados a formar um banco de solos permanente, com as amostras mais importantes de áreas utilizadas para estudos de adubação, especialmente aqueles desenvolvidos em campo.

De posse dos resultados de produção desses experimentos e das amostras de solo, é possível calibrar novos métodos de análise que venham a ser desenvolvidos no futuro ou efetuar ajustes em métodos já existentes.

Nas salas de preparo, manuseio e estocagem de amostras de solo é totalmente desaconselhável qualquer manipulação de fertilizantes ou calcários. Deve-se ainda, evitar a presença de reagentes que possam contaminar as amostras ou afetar os resultados das análises.

É importante manter a limpeza nos locais onde as amostras são manuseadas. Também deve ser evitada a proximidade com locais de preparo de amostras de plantas, para evitar a contaminação dessas por poeira de solos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CLAESSEN, M.E.C. (Org.). *Manual de métodos de análise de solo*. 2.ed. Rio de Janeiro: Embrapa-CNPS, 1997. 212 p.
- KAHN, A.; SOLTANPOUR, P.N. Effect of wetting and drying on DTPA-extractable Fe, Zn, Mn, and Cu in soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.9, p.193-202, 1978.
- LEGGET, E.G.; ARGYLE, P.D. The DTPA: Extractable Iron, Manganese, Copper and Zinc from neutral and calcareous soils dried under different conditions. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v.47, p.518-522, 1983.
- MATTOS JUNIOR, D.; CANTARELLA, H.; RAIJ, B. van. Manuseio e conservação de amostras de solo para preservação do nitrogênio inorgânico. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.19, p.423-431, 1995.
- MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A.; MACHADO, P.L.O.A.; OLIVEIRA, E.D.; YAMASHITA, M. Manganese dynamic in acid soils and uptake by maize seedlings. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.27, p.2349-2359, 1996.
- PEVERILL, K.I.; BRINER, G.P.; DOUGLAS, L.A. Changes in extratable sulphur and potassium levels in soil due to oven-drying and storage. *Australian Journal Soil Research*, East Melbourne, v.13, p.69-75, 1975.
- SEARLE, P.L.; SPARLING G.P. The Effect of air-drying and storage on the amounts of sulphate and phosphate extracted from a range of New Zealand topsoils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.18, n.2, p.725-734, 1987.

Capítulo 7

CONTROLE DE QUALIDADE DOS RESULTADOS ANALÍTICOS

Heitor Cantarella e José Antonio Quaggio

Instituto Agronômico, Centro de Solos e Recursos Agroambientais, Caixa Postal 28, 13001-970 Campinas (SP).

João Carlos de Andrade

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Caixa Postal 6154, 13083-970 Campinas (SP).

INTRODUÇÃO

A análise de solo, como qualquer outro tipo de análise, está sujeita a diversos tipos de erros. Assim, como os erros são inevitáveis, o importante é mantê-los sob controle. Os erros podem ser agrupados em duas categorias: os indeterminados (ou aleatórios) e os sistemáticos (ou determinados).

Os indeterminados ocorrem aleatoriamente, não possuem valores definidos e só podem ser considerados por meio de procedimentos estatísticos. Os sistemáticos possuem valores definidos e, em princípio, o resultado pode ser corrigido (BACCAN et al., 1985; ANDRADE, 1987). Exemplos de erros sistemáticos são os causados por calibrações inadequadas de buretas, pipetas e balanças, limitações dos equipamentos de laboratório, dilatação de balões volumétricos devido à temperatura, procedimentos analíticos viciados ou impróprios, etc.

Os erros pessoais são também uma importante causa de erros sistemáticos, e podem advir da incapacidade de algumas pessoas em fazer certas observações corretamente como, por exemplo, detectar a mudança de cor de um indicador.

O erro de prejulgamento ou preconceito é um erro pessoal grave, e surge quando se forçam os resultados de determinações de uma mesma amostra para obter valores concordantes entre si (BACCAN et al., 1985). Isso pode ocorrer, por exemplo, quando se conhecem as amostras-controle utilizadas para verificação da qualidade dos resultados (RAJ et al., 1987).

Um laboratório deve fornecer resultados exatos e precisos. A exatidão refere-se à proximidade do resultado obtido com o valor verdadeiro. A tendenciosidade (viés ou bias) representa a diferença constante do valor determinado com o valor verdadeiro, sendo uma medida do erro sistemático.

A precisão está relacionada à capacidade de reprodução de um valor em medidas independentes realizadas em um mesmo dia ou em dias diferentes. Os conceitos de exatidão e precisão são distintos.

Um laboratório pode apresentar resultados com boa exatidão (valores próximos do verdadeiro), mas com baixa precisão (os valores não se reproduzem satisfatoriamente) ou vice-versa, reproduz sempre o mesmo valor, porém, longe do valor verdadeiro (resultados tendenciosos). Conceitualmente, quando a influência dos erros indeterminados tende a zero (boa precisão), a exatidão das medidas dependerá essencialmente dos erros sistemáticos cometidos.

Erros de exatidão e tendenciosidade não são incomuns em laboratórios. O uso de amostras de referência (com composição conhecida) e a participação em programas interlaboratoriais são medidas eficazes para melhorar a exatidão dos resultados. O controle da precisão depende mais do uso de amostras-controle, repetições e outros procedimentos internos.

O CONTROLE ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS

O controle de qualidade feito diariamente no laboratório tem como objetivo decidir se os resultados analíticos produzidos são aceitáveis ou devem ser descartados.

Ao medir várias vezes uma mesma grandeza, geralmente obtém-se resultados diferentes para cada uma delas de tal modo que, se o laboratório estiver funcionando adequadamente, os resultados devem obedecer a uma Distribuição Normal (Gaussiana) (Figura 7.1), descrita pela equação:

$$F(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x_i - \mu)^2}{2\sigma^2}\right]$$

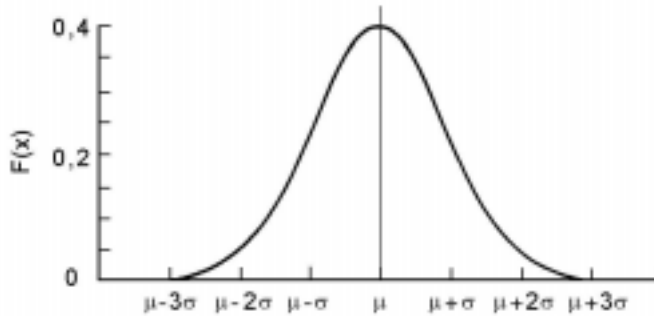


Figura 7.1. A Distribuição Normal. $F(x)$ é a freqüência de ocorrência de um determinado valor x_i ; σ^2 é a variância da distribuição σ é chamado de desvio-padrão); μ é média da distribuição (valor verdadeiro).

A estimativa do desvio-padrão (s) para um pequeno número de medidas é dado por:

$$s = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

em que:

\bar{x} é a estimativa da média da população, dada pela média aritmética dos valores medidos:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

Quanto maior o número de medidas, melhores serão as estimativas de s e de \bar{x} .

Nota-se que os dados são distribuídos simetricamente em torno de um valor central à média, sendo representada por uma curva em forma de sino.

A área sob essa curva, delimitada pelo intervalo compreendido $(\mu \pm \sigma)$ contém 68,2% dos dados; quando o intervalo for definido por $(\mu \pm 2\sigma)$ e $(\mu \pm 3\sigma)$, 95,4 e 99,7% dos dados, respectivamente, estarão incluídos nessa área.

Essa curva fornece a base estatística para a delimitação do intervalo, dentro do qual um resultado analítico deve ficar para ser considerado correto, com um determinado nível de probabilidade (BACCAN et al., 1985; GARFIELD, 1991; KLESTA e BARTZ, 1996; LEITE, 1996).

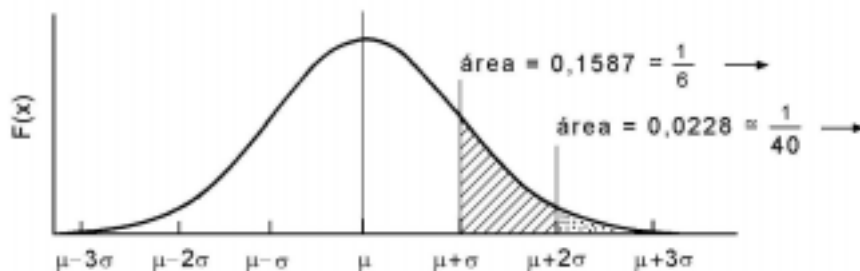


Figura 7.2. Delimitação dos resultados, de acordo com os níveis de probabilidade.

A QUALIDADE DOS RESULTADOS

Em vista de sua natureza restritiva, os critérios de avaliação do desempenho instrumental e da qualidade dos resultados de uma análise devem ser embasados em valores numéricos. Dos elementos de decisão a serem considerados, os principais e mais comuns estão citados na Tabela 7.1.

Em uma determinação sempre é observada uma medida quantitativa (R), em que a concentração (C) ou a quantidade (q) da espécie contida na amostra é derivada dessa observação. Para os sistemas químicos de um componente ou sistemas multicomponentes nos quais os efeitos interelementos possam ser desprezados, a medida da resposta do elemento i (R_i) pode ser expressa como uma função da concentração ($R_i = f_i[C_i]$) ou da quantidade ($R_i = f_i[q_i]$) desse elemento na amostra.

Tabela 7.1. Elementos de decisão na avaliação e seleção de métodos analíticos

Critério	Avaliador numérico
Exatidão	Valores certificados
Tendenciosidade (“bias”)	Erro sistemático [absoluto ou relativo]
Sensibilidade	Curva de calibração
Limite de detecção	$LD = k s_b / S$
Intervalo de concentração	Limite de medida quantitativa, LQ; Limite de linearidade, LL

Essas funções são chamadas de funções de calibração analítica e seus gráficos correspondentes, de curvas de calibração analítica, todas construídas a partir de observações usando soluções de referência com concentrações conhecidas. Para a maioria das técnicas de análise, a resposta do instrumento é uma função linear da concentração (ou quantidade) da espécie de interesse, resultando em uma equação do tipo $R = a + bx$, em que: a é o coeficiente linear, b é o coeficiente angular, x é a concentração (ou quantidade) da espécie química sob observação. As incertezas aleatórias ou sistemáticas no valor de R e sua relação com a concentração (ou com a quantidade) determinam a precisão e exatidão do procedimento de análise.

O valor do coeficiente linear tem um significado importante. Seu valor ideal deve ser zero ou próximo de zero. Caso isso não ocorra, duas situações possíveis devem ser consideradas:

1) Valores positivos de “ a ” indicam a existência de um erro aditivo constante, presente em todas as medidas realizadas na construção da curva de calibração. Nesses casos, a provável causa de erro seria a contaminação do solvente (geralmente a água) ou dos reagentes utilizados no preparo das soluções empregadas para se obter a curva de calibração. Se o nível de contaminação não for excessivamente alto, recomenda-se realizar um ensaio em branco para a correção das medidas;

2) Valores negativos de “ a ” podem indicar uma perda constante da substância sob observação, durante o processamento dos padrões ou reações incompletas. Nesses casos, a revisão do método empregado é o procedimento mais recomendado.

Um método é sensível se uma pequena variação na concentração (ou quantidade) resulta em grande variação na resposta, ou seja, quando o valor da derivada dR/dC ou dR/dq é significativo. Assim, a sensibilidade para uma elemento i , S_i , é definida como o valor da tangente da curva de calibração analítica, que é o coeficiente angular, b .

A confiabilidade de uma curva de calibração é medida pelo seu coeficiente de correlação, r^2 , adimensional, e pode variar entre zero e um. Se r^2 for igual ou próximo de um, a diferença entre os valores experimentais, R_i e os valores interpolados na curva obtida, $\langle R_i \rangle$, são nulos ou próximos de zero, indicando que a curva de calibração representa bem e com exatidão a dependência entre a resposta instrumental e a concentração (ou quantidade) da espécie em observação. Medidas realizadas a partir dessa curva são confiáveis. Por outro lado, valores do coeficiente de correlação próximos de zero estão indicando que as respostas usadas para construir a curva de calibração são bastante imprecisas ou que não existe uma dependência linear entre a resposta

instrumental e a concentração (ou quantidade). De qualquer modo, em um trabalho analítico, baixos valores de r^2 indicam que os resultados contêm erros inaceitáveis.

Se a mesma medida for repetida n vezes, os valores das respostas analíticas (R_i) provavelmente não serão exatamente os mesmos em cada observação. O termo usado para descrever essa variação é a estimativa do desvio-padrão, s . O desvio-padrão relativo, s_r , é simplesmente o valor de s dividido pela média (geralmente conhecido como Coeficiente de Variação, quando expresso em porcentagem) e s^2 é a variância. Em sistemas multielementares, a precisão na medida da concentração (ou quantidade) do elemento i (C_i ou q_i) pode depender não somente da precisão da sua resposta (R_i), mas também da precisão das respostas de cada elemento presente na amostra.

Diversos fatores aleatórios, tais como variações no ajuste do instrumento, erros nas medidas de massa, volume e tempo, contaminação dos reagentes, variações no número de fótons emitidos ou absorvidos, etc., contribuem para a incerteza de qualquer medida ou determinação, e cada um destes fatores contribui individualmente para o valor do desvio-padrão de resultado final. Assim, a variância total da medida deve ser dada pela expressão:

$$s_T^2 = s_1^2 + s_2^2 + s_3^2 + \dots + s_m^2$$

cujos termos referem-se aos fatores estatisticamente independentes que contribuem para a incerteza do resultado.

A incerteza aleatória no valor da resposta (R), ou a incerteza correspondente na estimativa da concentração (ou quantidade) a partir de R , é representada pela precisão, expressa pelo valor do desvio-padrão ou do desvio-padrão relativo. A exatidão, por sua vez, avalia a concordância da concentração (ou quantidade) medida com o “valor verdadeiro”. Os limites da exatidão estão ligados aos erros aleatórios (indeterminados), aos erros sistemáticos (determinados), causados por um dado procedimento tendencioso (bias), e aos efeitos interelementos em sistemas multicomponentes, que produzem estimativas de concentrações (ou quantidades) reprodutíveis mas incorretas.

A tendenciosidade (B) de um método analítico, representada por desvios positivos ou negativos do resultado analítico médio em relação ao “valor verdadeiro”, é definida pela equação:

$$B = (\bar{x} - x_v)$$

em que \bar{x} é o valor médio da concentração (ou quantidade) da espécie química na amostra e x_v é o “valor verdadeiro” da concentração (ou quantidade).

Como a variável x_v está envolvida, a determinação das tendências dos resultados envolve necessariamente o uso de um ou mais material de referência, amostras com composição definida, obtidas por processos reconhecidos.

O limite de detecção, LD, é uma figura estatística que avalia um método analítico com respeito à menor quantidade ou concentração detectável de um elemento ou espécie química. É um parâmetro associado à sensibilidade do método, definido como $LD = ks_b/S$, em que s_b é o desvio-padrão do branco (calculado preferencialmente com 15 a 30 medidas), S é a sensibilidade, e k é um número inteiro, que reflete o grau de confiança usado. Para $k = 3$ (valor recomendado), o grau de confiança é de 99,7% (INCZÉDY et al., 1997). Este parâmetro pode ser útil na comparação do desempenho de técnicas analíticas muito diferentes (polarografia e absorção atômica) em determinações quantitativas de um mesmo elemento.

Como não se deve trabalhar em regiões próximas do limite de detecção calculado, é necessário definir outros parâmetros que estabeleçam o intervalo útil do método. Esses parâmetros são o limite de medida quantitativa, LQ, definido como a menor concentração mensurável com uma confiabilidade aceitável em condições normais de análise, e o limite de linearidade, LL, que é a concentração a partir da qual a curva de calibração deixa de ser linear. O valor LQ, comumente aceito, é de dez vezes o valor do desvio-padrão do branco (INCZÉDY et al., 1997).

Todas as fontes de variabilidade do procedimento analítico devem ser estabilizadas e otimizadas de acordo com a finalidade de uso dos dados, caso contrário, fatalmente, resultados inexatos, imprecisos e tendenciosos (bias) serão gerados. As maiores fontes de inexatidão, imprecisão e de tendenciosidade dos resultados analíticos estão nos processos de amostragem e reamostragem, nas manipulações químicas incorretas, perdas e contaminação da amostra, nos brancos mal preparados, nas calibrações inadequadas e no emprego errado ou indevido dos instrumentos de análise.

Por outro lado, a qualidade das medidas, que requer um controle cuidadoso de todos os fatores que afetam a incerteza experimental, só será atingida satisfatoriamente se as condições citadas na Tabela 7.2 forem seguidas.

A análise de padrões de referência ou a participação em programas confiáveis de calibração interlaboratorial podem ser usados como um meio de detecção de erros sistemáticos constante e proporcional. O erro sistemático constante é devido à resposta relativa, positiva ou negativa, não atribuível à espécie de interesse (CARDONE, 1983 a,b). A grandeza desse erro, independe do tamanho da amostra.

Tabela 7.2. Fatores essenciais para o controle efetivo da qualidade de uma análise

Fatores intrínsecos	Fatores operacionais
Pessoal competente	Protocolos para operações gerais
Infra-estrutura adequada	Protocolos para operações específicas
Método apropriado	Protocolos para amostragem e medidas
Calibração	Protocolos para acompanhamento do programa
Inspeção	Documentação

O erro sistemático proporcional resulta de uma variação relativa na resposta da espécie de interesse, por unidade de concentração (dR/dC). Tal erro, positivo ou negativo, é atribuível a um parâmetro do sistema de medida, do procedimento ou do método (CARDONE, 1983 a,b). Em outras palavras, o erro proporcional depende da grandeza absoluta da amostra e aumenta ou diminui proporcionalmente ao seu tamanho, de modo que o erro relativo permanece inalterado. Contaminantes e interferentes, se não forem convenientemente eliminados, provocarão fatalmente o aparecimento desse tipo de erro.

O Método da Adição-Padrão é uma das mais importantes técnicas de determinação de erros sistemáticos proporcionais. Esse método é aplicado adicionando-se quantidades conhecidas (geralmente múltiplos inteiros) de um padrão a quantidades conhecidas da amostra, ou então alíquotas de uma solução-padrão a alíquotas de uma amostra em solução, com posterior observância de suas respostas analíticas (R). Essas adições são efetuadas até o limite de três ou quatro vezes o valor da resposta observada para a amostra não dopada, desde que a linearidade da calibração seja mantida. As adições são sempre feitas nas amostras reais e todas as soluções devem ser diluídas a um mesmo volume final.

A observação da presença de erros sistemáticos do tipo proporcional é uma propriedade intrínseca de Método da Adição-Padrão e pode ser notada por uma variação no valor da tangente da curva de resposta, comparado com o da curva de calibração. Por outro lado, o erro sistemático do tipo constante não é diretamente detectável por esse método, pois outros parâmetros devem ser também considerados [YOUNDEN,1962], mas sua presença pode ser facilmente constatada pela observação de um coeficiente linear diferente de zero na curva de calibração.

O uso de repetições é uma maneira de se aferir os procedimentos do laboratório quanto à precisão. Uma boa prática é a análise de amostras em duplicatas e somente realizar uma terceira análise em caso de resultados discordantes. A desvantagem é o aumento do custo e do tempo para a obtenção dos resultados. Uma alternativa menos custosa é incluir uma ou algumas duplicatas em cada lote analisado. As duplicatas devem ser processadas independentemente, do preparo à pesagem das amostras, para permitir avaliar toda a marcha analítica. Se alguma etapa estiver sob suspeita, deve-se fazer replicatas específicas para ela.

Uma estatística útil para a avaliação das duplicatas é o coeficiente de variação ou desvio-padrão relativo. Para amostras em duplicata em análises de rotina de solos, coeficientes de variação menores que 20% são aceitáveis. Geralmente, os coeficientes de variação para as fases de preparo das amostras de solo são da ordem de 10 a 15% e para a etapa analítica ou de leitura instrumental, de 5% a 10% (KLESTA e BARTZ, 1996). Esses valores podem ser bem maiores para amostras com concentrações próximas do limite de detecção do método empregado.

Colocando-se em um gráfico os valores de coeficiente de variação das amostras duplicadas versus a concentração, é possível estabelecer os limites dos métodos usados em rotina. Pontos situados muito acima da curva indicam valores suspeitos que devem ser examinados ou repetidos.

Em resumo, a qualidade dos resultados analíticos, fundamental para qualquer programa de pesquisa ou rotina, só é obtida se as variáveis experimentais forem bem conhecidas e controladas. Como a qualidade das análises químicas está principalmente relacionada aos erros sistemáticos, que atuam diretamente sobre a exatidão das determinações, quanto menor for a concentração da espécie química a ser determinada tanto maiores devem ser os cuidados a serem tomados, pois são nesses casos que a exatidão é mais facilmente comprometida.

CUIDADOS PRÁTICOS PARA GARANTIR A QUALIDADE EM LABORATÓRIOS

A qualidade dos resultados fornecidos por um laboratório não se limita ao controle de qualidade analítico, mas envolve procedimentos mais amplos, que transcendem a análise *per se*. Entre eles, destacam-se:

a) Definição de responsabilidade: o responsável pelo laboratório ou pelo controle de qualidade deve ser claramente definido.

b) Treinamento: todo o pessoal envolvido deve ser treinado em suas atividades e ter a preocupação com a qualidade do resultado. Isso inclui desde o funcionário que recebe, manuseia e identifica a amostra, até o encarregado da digitação e o preparo do relatório.

c) Descrição dos procedimentos: os procedimentos gerais, especialmente os analíticos, devem estar acessíveis e detalhadamente descritos, e se aplicam também às rotinas de cálculo. As marchas analíticas devem ser as padrões e comprovadas. Desvios e adaptações dos métodos-padrão descritos devem ser evitados, principalmente se introduzidos por pessoal sem qualificação adequada. Qualquer adaptação só deve ser introduzida após cuidadosa comprovação de seu funcionamento, com múltiplas amostras e padrões.

d) Documentação: a capacidade de rastrear todas as etapas envolvidas na análise é importante para a certificação da qualidade do resultado e a detecção de erros ou falhas em algum procedimento. Para isso, alguns cuidados essenciais incluem:

- *usar apenas cadernos de capa dura, com folhas numeradas, para anotar os procedimentos, as medidas, os cálculos e os resultados finais. Anotações em folhas soltas podem se perder e não são admissíveis, mas, se forem inevitáveis (ex: uso de formulários), deve-se numerá-las e encaderná-las.*
- *manter os registros das curvas-padrão, de preferência em forma de gráficos, afixados nos cadernos.*
- *inserir anotações completas e precisas, cálculos intermediários, especificações de unidades, etc., diretamente nos cadernos.*
- *não apagar informações ou dados ou usar corretores líquidos, nem arrancar páginas numeradas. Em caso de erro, é preferível inutilizar os registros riscando por cima.*
- *uso de computadores ou meios eletrônicos de geração e manuseio de dados tem permitido substituir grande parte da documentação em papel. Contudo, cuidados devem ser tomados para a manutenção das informações, inclusive as intermediárias, cálculos etc. Para isso, é necessário manter cópias de segurança em disquetes ou fitas e garantir os recursos computacionais para a leitura e processamento desses documentos, mesmo após as mudanças tecnológicas que ocorrem com grande frequência. Regravações de disquetes devem ser feitas periodicamente, levando em conta a vida útil dos meios magnéticos utilizados. Atualmente, a gravação dos bancos de dados em CD é boa alternativa, com segurança e baixos custos.*

e) Manutenção de equipamentos: verificação e manutenção periódicas são imprescindíveis. Isso se aplica tanto aos sofisticados instrumentos de leitura como também às balanças, pipetadores automáticos e vidraria usada para as medidas volumétricas. Muitas vezes, esses instrumentos de medida mais simples são fontes de insuspeitos e persistentes erros no laboratório.

f) Qualidade dos reagentes: muitos reagentes disponíveis no mercado brasileiro podem não ser de alta qualidade. Por essa razão, cada lote deve ser testado antes de entrar em uso. Um caderno especial deve ser utilizado para as anotações, incluindo informações de quando o lote do reagente entrou em uso. Deve-se considerar também o período de validade dos reagentes. Alguns reagentes orgânicos e soluções preparadas (soluções-estoque e outras) podem sofrer alterações em períodos curtos.

• *Contaminações em lotes de cloreto de potássio provenientes de vários fabricantes foram observadas por CANTARELLA et al. (1981). Soluções desse sal neutro apresentavam tamponamento que afetava seriamente a determinação de Al^{3+} por titulação. Todos os sais testados apresentavam embalagens indicando padrão “para análise (p.a.)”. Observações recentes no laboratório dos autores indicam que a situação persiste. Diferentes lotes de KCl, de diversos fabricantes, mostraram-se inadequados para a extração de $N-NH_4^+$ de solos para posterior determinação por destilação, em virtude do alto valor da prova em branco, em alguns casos várias ordens de grandeza acima do teor obtido em amostras de solo. Contaminações sérias em reagentes ditos “p.a.” também foram detectadas em cloreto de amônio, cloreto de cálcio, entre outros.*

g) Amostras-controle: em análise de material relativamente heterogêneo, como amostras de solo, é imprescindível o uso, em cada lote analisado, de amostras-referência ou de amostras-controle, ou seja, amostras com concentrações conhecidas. O ideal é utilizar amostras-padrão ou certificadas, preparadas e garantidas por uma instituição idônea independente. No entanto, essas amostras são geralmente muito caras para uso em rotina. Para solos, as frações determinadas nem sempre são quimicamente bem definidas e os valores encontrados dependem do extrator e dos procedimentos empregados. Porém, amostras-referência para vários procedimentos de extração em análise de solo também estão disponíveis comercialmente. As amostras de solo empregadas e testadas em programas interlaboratoriais de controle de qualidade podem, para alguns casos, substituir as amostras certificadas. Por questões operacionais e de custo, podem-se utilizar amostras-controle preparadas no próprio laboratório. Essas amostras devem ser homogêneas, inclusive quanto à

granulometria. Deve-se usar, de preferência, quatro ou cinco amostras-controle simultaneamente, escolhidas de modo a apresentar uma ampla faixa de variações de resultados para as diferentes determinações. Com isso, é possível garantir resultados adequados em amostras com teores altos ou baixos dos vários elementos ou índices.

h) Programas interlaboratoriais: os programas interlaboratoriais de controle de qualidade ou testes de proficiência consistem em um intercâmbio entre laboratórios, no qual uma entidade coordenadora envia amostras idênticas aos participantes e depois avalia os resultados estatisticamente. Os programas interlaboratoriais são úteis para aferir a exatidão dos resultados mas, alguns programas avaliam também a precisão. A participação em programas interlaboratoriais é muito importante tanto para laboratórios comerciais como para aqueles que realizam análises internas, pois permite comparar os resultados analíticos e o desempenho entre instituições congêneres, o que, freqüentemente, leva à melhoria geral dos laboratórios participantes, além de conferir confiança e credibilidade (QUAGGIO et al., 1994; RAIJ et al., 1994).

AMOSTRAS-CONTROLE

As amostras-controle são amostras com teores conhecidos, mas obtidas sem processos formais de certificação. Podem ser preparadas no próprio laboratório a partir de amostras homogêneas, analisadas repetidas vezes para se obter uma estimativa razoável dos valores verdadeiros e dos intervalos de confiança para os resultados dos elementos ou índices desejados. No processo de obtenção das amostras-controle os resultados devem ter como referência outros obtidos de amostras-padrão ou certificadas, de amostras provenientes de programas interlaboratoriais ou, em último caso, de outras amostras-controle previamente testadas. As amostras de solo para o preparo dos controles internos não devem ser coletadas em áreas recentemente adubadas, pois a possível presença de partículas de adubo ou calcário prejudica a necessária uniformidade química do material. As amostras-controle devem ter valores conhecidos e bem definidos de concentração ou conteúdo dos elementos de interesse.

O valor verdadeiro da concentração de um elemento ou de um índice (ex. pH) em uma amostra-controle é estimado como a média de várias observações independentes, supondo que os procedimentos utilizados nessas determinações sejam adequados e se empreguem amostras de referência, previamente estabelecidas pelo próprio laboratório ou por uma instituição qualificada.

Preparo de amostras-controle e estimativa das faixas de aceitação

O preparo de amostras-controle envolve os seguintes passos:

a) Escolher pelo menos quatro amostras de solo, com resultados em faixas de teores variados (baixo, médio, alto, etc.) para as determinações realizadas no laboratório. Secar, peneirar e homogeneizar o material. Preparar uma quantidade de amostra suficiente para um ano.

- *Para evitar segregação do material estocado, é recomendável, após a homogeneização, separar quantidades de material suficientes para 3 ou 4 análises completas e armazenar em recipientes (caixinhas de papelão ou sacos de plástico) individuais.*

- *Deve-se evitar a utilização da mesma amostra-controle por mais de um ano.*

b) Analisar as amostras seguindo os procedimentos de rotina do laboratório, no mínimo dez vezes e em dias diferentes.

c) Tabular os resultados nas diferentes determinações de modo semelhante à Tabela 7.3. Estimar os valores da média, do desvio-padrão e do coeficiente de variação.

Caso ocorram resultados discrepantes dentro das determinações realizadas, ao ponto de elevar o coeficiente de variação acima de 20%, esses resultados devem ser rejeitados, e novas repetições e novos cálculos estatísticos devem ser realizados. Se o coeficiente de variação permanecer alto, pode ser que a amostra não seja suficientemente homogênea ou os valores são muito baixos, próximos do limite de detecção do método.

A Tabela 7.3 mostra os resultados típicos das determinações para o preparo de uma amostra-controle. Os resultados de enxofre (sulfato) apresentam grande variação (CV = 33%). Esse fato está relacionado à baixa concentração desse elemento na amostra e à menor precisão da determinação do sulfato por turbidimetria. De qualquer modo, a amostra deverá ser analisada em dois, ou três dias diferentes para se tentar melhorar a estimativa da faixa de valores aceitáveis. O valor do CV deve ser o menor possível, de preferência abaixo de 20%. Os teores de magnésio e de potássio também são baixos e, por isso, apresentam grandes variações sob o ponto de vista estatístico. Contudo, sob o ponto de vista agrônômico, os resultados estão aceitáveis.

O intervalo em torno da média para a aceitação dos resultados das amostras-controle deve ser o mais rigoroso possível, levando em conta a

heterogeneidade do material analisado e a finalidade da análise. Cartas-controle preparadas para cada amostra-controle constituem maneira prática de monitorar a qualidade das análises. KLESTA e BARTZ (1996) sugerem que as cartas-controle para análise de solos podem ter um limite de advertência ou de precaução igual a $\bar{x} \pm 2s$ e limites para rejeição de $\bar{x} \pm 3s$. Resultados de amostras-controle fora desse último limite inabilitam todo o lote, que deve ser analisado novamente.

No laboratório do IAC, o limite para rejeição é $\bar{x} \pm 2s$. Assim, são definidas duas faixas para os resultados da amostra-controle: a ideal e a de rejeição. A faixa ideal contempla os resultados que se encontram dentro do intervalo de confiança compreendido entre um desvio-padrão abaixo e acima da média, que definem os limites de precaução inferior e superior (Figura 7.3).

Outra faixa, também aceitável, porém com precaução, é aquela compreendida entre os intervalos calculados com um e dois desvios-padrão, que delimitam os limites de rejeição. Então, para fins práticos, a faixa de aceitação compreende a faixa $\bar{x} \pm 2s$ (Tabela 7.3).

Os limites de rejeição nem sempre podem ser definidos rigidamente. Além da variabilidade intrínseca dos dados, dependente da homogeneidade do material, as condições analíticas afetam a precisão dos resultados. Amostras com concentrações baixas, próximas do limite de detecção dos métodos ou equipamentos, geralmente apresentam coeficientes de variação bastante altos.

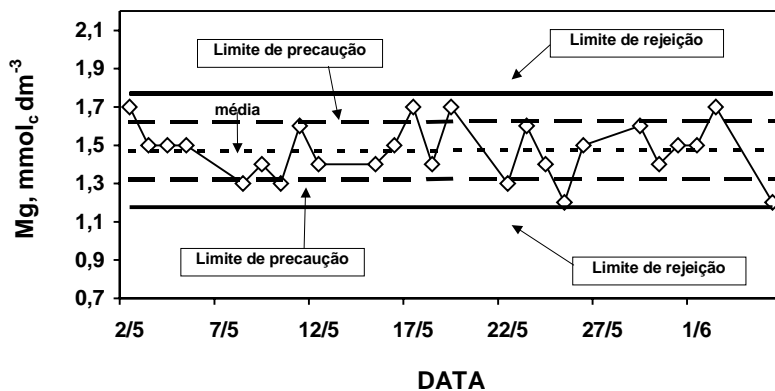


Figura 7.3 Exemplo de carta-controle para os resultados da determinação, por cerca de um mês, de Mg em uma amostra-controle. Dois intervalos de confiança são definidos: (a) faixa ideal, entre os limites de precaução superior e inferior e (b) faixa de aceitação dos resultados, entre os limites de rejeição superior e inferior. Os limites de precaução e de rejeição foram definidos como $(\bar{x} \pm 1s)$ e $(\bar{x} \pm 2s)$ respectivamente.

Tabela 7.3. Exemplo de cálculo do limites de aceitação de resultados de análise de solo para uma amostra-controle

Repetição	P	MO	pH	K	Ca	Mg	H+Al	S	B	Cu	Fe	Mn	Zn
	mg dm ⁻³	g dm ⁻³		mmol _c dm ⁻³			mg dm ⁻³						
1	4	13	4,5	0,8	9	3	31	6	0,26	3,2	10	19,8	3,8
2	5	16	4,6	0,7	9	3	31	3	0,27	2,4	7	15,8	3,1
3	5	15	4,5	0,4	7	2	28	2	0,25	2,7	8	17,3	3,7
4	5	16	4,3	0,6	11	2	27	4	0,26	2,5	6	15,6	3,2
5	4	16	4,6	0,6	8	4	28	3	0,22	3,1	9	21,5	3,9
6	4	15	4,5	0,5	9	3	31	5	0,21	2,5	7	16,7	3,3
7	5	19	4,5	0,4	7	2	31	4	0,27	2,8	8	17,3	3,4
8	4	16	4,5	0,6	8	3	31	4	0,25	2,5	7	17,1	3,4
9	5	18	4,5	0,4	8	3	32	3	0,34	2,6	7	15,7	2,9
10	5	19	4,5	0,5	8	3	31	2	0,29	3,0	7	17,8	3,5
11	4	16	4,4	0,5	7	3	28	4	0,25	3,0	8	18,7	3,0
12	6	18	4,6	0,8	10	4	32	3	0,19	2,8	8	18,0	3,2
13	4	14	4,7	0,7	9	2	26	6	0,23	2,4	6	15,5	3,0
14	7	17	4,4	0,6	6	3	29	5	0,27	2,5	7	17,0	2,6
15	5	15	4,5	0,5	8	2	30	3	0,27	2,7	7	16,9	3,1
Média	5	16	4,5	0,6	8	3	30	4	0,26	2,7	7	17,4	3,3
s	0,9	1,7	0,10	0,13	1,3	0,7	1,9	1,3	0,035	0,26	1,1	1,65	0,35
C.V. (%)	18	11	2	23	16	24	6	33	14	10	14	10	11
Valor mínimo ⁽¹⁾	3	13	4,3	0,3	6	1	26	1	0,18	2,2	5	14,1	2,6
Valor máximo ⁽¹⁾	7	20	4,7	0,8	11	4	34	6	0,33	3,2	10	20,7	4,0

⁽¹⁾ Intervalo de aceitação de resultados: ($\bar{x} \pm 2s$).

O coeficiente de variação tende a se estabilizar em torno de 20% ou menos para amostras com concentrações iguais ou acima do limite da medida quantitativa (esse limite foi definido arbitrariamente em 10 vezes o desvio-padrão da prova em branco), como mostram os dados de mais de 40 diferentes amostras de solo analisadas para Ca por diversos laboratórios em um programa interlaboratorial de controle de qualidade (Figura 7.4).

Para o índice pH, o coeficiente de variação (não mostrado) para o conjunto de dados foi inferior a 4. Para amostras com coeficiente de variação alto pode ser necessário definir faixas de aceitação utilizando valores menores que $2s$, para evitar aceitar valores muito dispersos, desproporcionais aos limites de interpretação dos resultados da análise.

O exame dos dados das amostras-controle comparados com a respectiva carta-controle mostrará se os limites estabelecidos estão adequados ou se precisam ser recalculados. KLESTA e BARTZ (1996) sugerem que, se os dados se situarem na faixa de $\bar{x} \pm s$, os limites de rejeição de $\bar{x} \pm 3s$ serão muito amplos para serem úteis. Por outro lado, se muitos pontos ficam fora da faixa $\bar{x} \pm 2s$ o limite de rejeição $\bar{x} \pm 3s$ é muito estreito ou há algo que precisa ser corrigido. Se isso ocorrer apenas com uma das amostras-controle, é provável que esta não seja homogênea e deva ser descartada.

Uso das amostras-controle

A recomendação mais comum é que as amostras-controle sejam colocadas ao acaso entre as amostras do lote a ser analisado, de modo que o laboratorista não consiga identificá-las e, assim, não incorra em erro de prejulgamento. Porém, essa estratégia é mais trabalhosa e nem sempre funciona para solos, pois, com o passar do tempo, as amostras passam a ser identificadas pelos operadores pela cor e aparência. Além disso, caso ocorra algum problema, este só será detectado pelo responsável ou gerente no fim da determinação. No laboratório do IAC optou-se por colocar as amostras-controle em uma posição fixa, conhecida pelos analistas. Esses são treinados para colaborar no processo de qualidade. Periodicamente, podem se incluir outras amostras-controle, ao acaso, para a verificação do comportamento dos analistas.

A segregação de partículas nas amostras-controle pode prejudicar sua utilização. Normalmente, prepara-se uma quantidade de amostras-controle para vários meses de uso. O manuseio constante dos recipientes em que são armazenadas pode causar a deposição das partículas menores. Com o tempo, a amostra pode passar a ter composição física e química diferentes da do

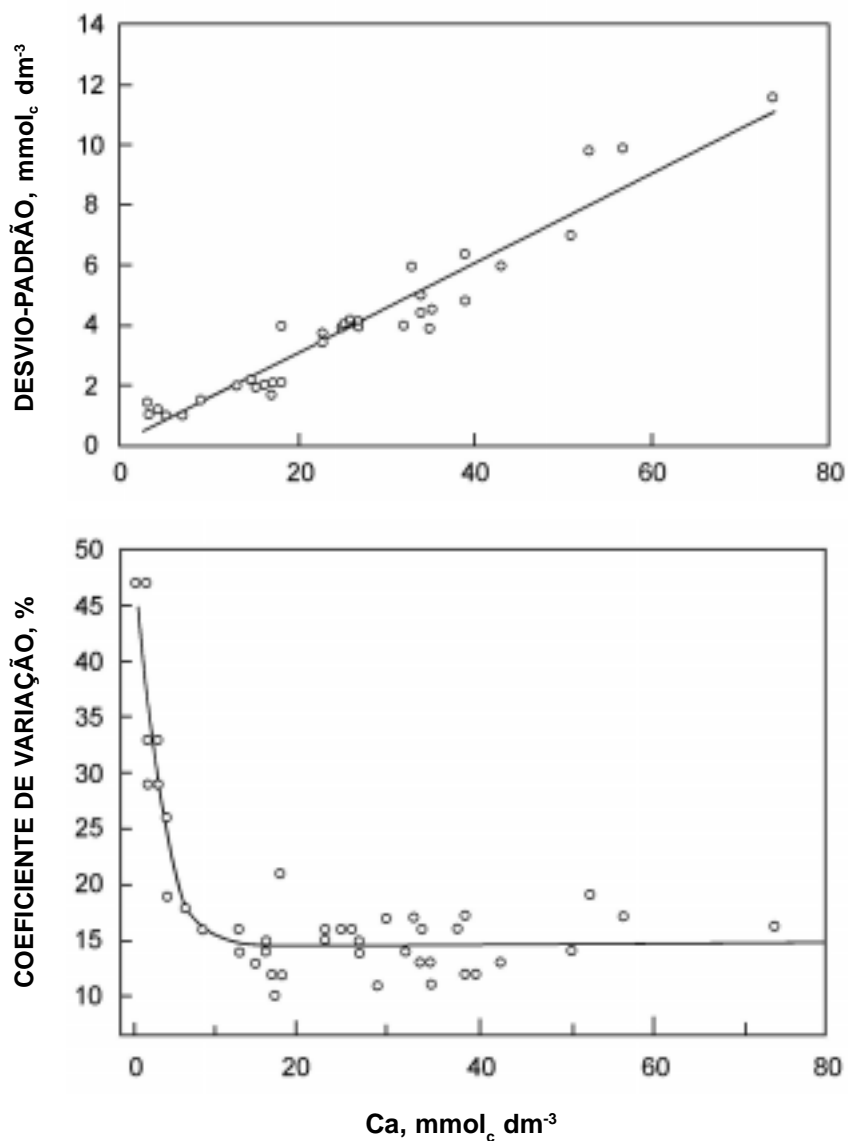


Figura 7.4 Alterações no desvio-padrão e no coeficiente de variação (CV) em virtude de concentração de Ca em solo extraído por resina trocadora de íons. Os pontos se referem a diferentes amostras de solo, analisadas por mais de 50 laboratórios independentes, participantes do Programa Interlaboratorial coordenado pelo Instituto Agrônomo.

material original. Para contornar o problema, é recomendável quartear o material logo após o preparo e homogeneização inicial dos controles internos, e armazená-lo em recipientes em quantidades pequenas, para até quatro análises.

No trabalho de rotina do IAC, utilizam-se quatro amostras-controle. Alternadamente, uma delas é colocada no início da bandeja, com capacidade para trinta amostras, e recebe um número seqüencial de registro como qualquer outra amostra. O programa de computador imprime os resultados de cada bandeja com trinta amostras, sendo a primeira uma amostra-controle, para verificação por parte do responsável. Identificada a amostra-controle da bandeja, o programa imprime também os valores esperados para cada determinação, bem como os desvios aceitáveis (Tabela 7.4). Os resultados da amostra-controle que possuem dispersão em relação à média superior a dois desvios-padrão são rejeitados e as amostras da bandeja são reanalisadas. Tal fato indica que, nesse lote de amostras, existe erro analítico que deve ser pesquisado e corrigido.

O CONTROLE INDIVIDUAL DOS RESULTADOS

Após a conferência e aprovação dos resultados da amostra-controle é necessário um exame individual dos dados analíticos acompanhados dos formulários preenchidos pelo agricultor identificando e caracterizando as amostras de solo. Este procedimento visa detectar erros não sistemáticos, ocasionais, que ocorrem em apenas uma ou algumas amostras da bandeja. Normalmente, esse tipo de erro decorre de contaminações da amostra, falhas de anotações de leitura de equipamentos, diluições e erros de cálculos.

O controle individual baseia-se na coerência das correlações existentes entre os resultados das várias determinações analíticas. A mais importante dessas relações é a existente entre o pH e a saturação por bases, a qual é bem definida, principalmente para solos de uma mesma região.

Para os solos do Estado de São Paulo, a equação de regressão que representa essa relação é: $\text{pH}_{\text{CaCl}_2} = 3,7 + 0,027 \text{ V\%}$ ($r^2 = 0,95$). Deve ser tolerado um desvio de pH de 0,3 unidades, tanto acima, como abaixo do valor calculado.

Outra relação que pode ser utilizada nessa conferência é a do teor de matéria orgânica e a capacidade de troca catiônica (CTC) do solo. Espera-se que solos com CTC elevada possuam teores altos de matéria orgânica, os quais dependem da textura do solo. Experiências têm demonstrado que essa

relação é mais consistente em solos com teor de matéria orgânica abaixo de 50 g kg^{-1} de solo. Mesmo assim, observam-se, às vezes, falhas nessa relação em razão da qualidade da matéria orgânica.

Além dessas relações, existem ainda outras possibilidades para a verificação de amostras individuais. Por exemplo, a abundância relativa entre os cátions trocáveis é seguida, para a maioria dos solos, pela seqüência $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{K}$. Resultados que se afastem dessa tendência, como a relação Ca/Mg inferior a 1, devem ser examinados com cautela.

Os critérios para esse controle não são muito rigorosos e o sucesso de sua aplicação depende da experiência do responsável pelo controle de qualidade das análises, bem como da qualificação do profissional encarregado de avaliar esses resultados para fins de fertilidade do solo. Alguns resultados que não seguem exatamente a relação prevista nem sempre estão errados. Um bom exemplo são amostras de subsolo que freqüentemente fogem da correlação entre $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ e saturação por bases, devido basicamente a diferenças mineralógicas em relação à camada superficial. O mesmo ocorre, por exemplo, com solos tratados recentemente com gesso.

Solos que receberam doses muito elevadas de fertilizantes ou corretivos, como no cultivo de hortaliças, apresentam com freqüência valores estranhos à grande maioria das amostras. O exame dos formulários enviados pelos agricultores permite, muitas vezes, elucidar esses casos.

Atualmente, com o apoio da informática, o controle individual de resultados ficou mais fácil e preciso, pois o computador pode ser programado para organizar as informações e chamar a atenção para possíveis incoerências nos resultados. No exemplo da tabela 7.4, tais informações estão anotadas sob as colunas definidas como “crítica”. Os dados sobre micronutrientes foram retirados para reduzir o tamanho da tabela.

Para cada amostra, o programa faz várias verificações. Por exemplo, verifica a correlação entre pH e V% e imprime o valor esperado de pH quando for observado um desvio superior a 0,3 unidades de pH. Se o resultado da determinação de matéria orgânica se desvia de uma relação preestabelecida com a CTC, o programa imprime “MO” na coluna de crítica. Quando a relação Ca/Mg for inferior a 1, aparece na coluna correspondente o valor calculado a fim de chamar a atenção para uma possível anormalidade, principalmente em amostras da camada arável.

Para valores muito altos de fósforo ($\text{P}_{\text{resina}} > 100 \text{ mg dm}^{-3}$), potássio ($\text{K}^+ > 5 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$), o programa também chama a atenção por meio das letras P e K nas colunas correspondentes.

Tabela 7.4. Folha de resultados de análise de solo utilizado pelo IAC, para verificação e controle dos resultados (1)

Número do cliente	Amostra	P	M.O.	pH, CaCl ₂	K	Ca	Mg	H+Al	S	T	V	Valores Críticos				
												pH	Ca/Mg	P	K	M.O.
		mg dm ⁻³	g dm ⁻³	mmol _c dm ⁻³							%					
Resultados esperados para a amostra-controle 41:																
Média		46	34	5,2	3,1	35	15	38								
Desvio aceito ±		9	8	0,2	0,4	6	4	4								
Resultados analíticos da bandeja:																
C41(2)		40	30	5,3	3,4	31	14	34	48	82	59	-	-	-	-	-
01	0-20	11	29	5,5	1,1	22	13	25	36	61	59	-	-	-	-	-
02	20-40	3	20	4,7	0,7	4	6	34	11	45	24	4,3	0,7	-	-	-
03	0-20	8	29	5,3	0,8	19	11	28	31	59	52	-	-	-	-	-
04	20-40	3	22	4,6	0,6	4	6	38	11	49	22	4,2	0,7	-	-	MO
05	0-20	6	30	5,4	1,5	22	14	28	38	66	57	-	-	-	-	-
06	20-40	3	23	4,4	0,8	4	5	43	10	53	19	4,2	0,8	-	-	-
07	0-20	140	29	4,6	1,8	18	9	37	29	66	44	-	-	P	-	-
08	20-40	2	22	4,1	0,8	1	1	38	3	41	7	3,8	-	-	-	MO
09	0-20	9	35	5,2	12,2	19	14	34	35	69	51	-	-	-	K	-
10	20-40	2	25	4,7	1,1	4	6	38	11	49	23	4,3	0,7	-	-	MO
11	0-20	9	33	5,3	1,4	25	14	31	40	71	57	-	-	-	-	-
12	20-40	4	23	4,6	0,7	5	5	43	11	54	20	4,2	-	-	-	-
13	0-20	15	29	4,8	0,6	16	5	38	22	60	36	-	-	-	-	-
14	20-40	3	16	4,4	0,3	4	3	34	7	41	18	4,1	-	-	-	-
15	0-20	15	26	5,3	0,6	20	10	28	31	59	52	-	-	-	-	-
16	20-40	2	19	4,5	0,6	4	6	34	11	45	24	4,3	0,7	-	-	-

(1) O Sistema computadorizado procede à listagem da amostra-controle e seus desvios aceitáveis e cinco tipos de crítica com base em coerência interna de resultados e relações ou valores pouco prováveis. (2) A primeira amostra da bandeja é a do controle interno.

No exemplo da Tabela 7.4, as observações sobre pH, relação Ca/Mg e M.O. que aparecem na coluna de críticas podem ser justificadas por se tratar de amostras de subsolo. A amostra n.º 10 refere-se a um solo cultivado com hortaliças. Como a amostra-controle está dentro da faixa de variação aceitável e os desvios apontados pela crítica baseiam-se na coerência externa, podem ser justificados pelas características dos solos de onde vieram as amostras, não sendo necessário repetir as análises deste lote (Tabela 7.4), a menos que o responsável pelo laboratório não se sinta seguro com os resultados ou tenha outras razões que justifiquem a nova análise.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, J.C. de. O Papel dos erros determinados em análises químicas. *Química Nova*, São Paulo, v.10, p.159-165, 1987.
- BACCAN, N.; ANDRADE, J.C. DE; GODINHO, O.E.S.; BARONE, J.S. *Química analítica quantitativa elementar*. 2.ed. rev. e ampl. São Paulo : Edgard Blucher, 1985. 259p.
- CANTARELLA, H.; DECHEN, A.R.; RAIJ, B. van. Influência da origem do cloreto de potássio utilizado em extrações de amostras de solos nos resultados de alumínio trocável. *Bragantia*, Campinas, v.10, p.189-192, 1981.
- CARDONE, M.J. Detection and determination of error in analytical methodology. Part 1. In the method verification program. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, Arlington, v.66, p.1257-1282, 1983a.
- CARDONE, M.J. Detection and determination of error in analytical methodology. Part 2. Correction for corrigible systematic error in the course of real sample analysis. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, Arlington, v.66, P.1283-1294, 1983b.
- GARFIELD, F.M. *Quality assurance principles for analytical laboratories*. Gaithersburg : AOAC International, 1991. 196p.
- INCZÉDY, J.; LENGYEL, T.; URE, A.M. (Eds.). IUPAC - *Compendium of analytical nomenclature: Definitive rules*. 3.ed. Oxford : Blackwell Science, 1997. cap. 10. p.134; cap.18, p.41.
- KLESTA, E.J.; BARTZ, J.K. Quality assurance and quality control. In: BARTELS, J.M.; BIGHAM, J.M. (Eds.). *Methods of Soil Analysis*. Part 3. Chemical Methods. Madison: Soil Science Society of America, 1996. p.19-48.
- LEITE, F. *Validação em análise química*. Campinas : Editora Átomo, 1996. 124p.
- QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; RAIJ, B. van. Evolution of the analytical quality of soil testing laboratories integrated in a sample exchange program. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.25, p.1007-1014, 1994.

-
- RAIJ, B. VAN; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, A.J.; PROCHNOW, L.I.; VITTI, G.C.; PEREIRA, H.S. Soil testing and plant analysis in Brasil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.25, p.739-751, 1994.
- RAIJ, B. VAN; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M.E.; LOPES, A.S.; BATAGLIA, O.C. *Análise química do solo para fins de fertilidade*. Campinas : Fundação Cargill, 1987. 170p.
- SAXBERG, B.E.H.; KOWALSKI, B.R. Generalized Standard Addition Method. *Analytical Chemistry*, Washington, D.C., v.51, p.1031-1038, 1979.
- YOUNDEN, W.J. Accuracy of analytical procedures. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, Arlington, v.45, p.169-173, 1962.

Capítulo 8

UNIDADES DE REPRESENTAÇÃO

Heitor Cantarella

Instituto Agronômico, Centro de Solos e Recursos Agroambientais, Caixa Postal 28, 13001-970 Campinas (SP).

João Carlos de Andrade

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Caixa Postal 6154, 13083-970 Campinas (SP).

Bernardo van Raij

Embrapa Meio Ambiente, Caixa Postal 69, 13820-000 Jaguariúna (SP).

O SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES

As unidades de medida utilizadas no Brasil baseiam-se no Sistema Internacional de Unidades (SI)⁽¹⁾. O SI, adotado pela Conferência Geral de Pesos e Medidas (CGPM), de Paris, -de 1960, representa uma evolução do antigo Sistema Métrico, iniciado em 1799, do qual o Brasil já era signatário desde 1862 (Lei Imperial 1157). Portanto, os conceitos e unidades do SI não são novidades, embora, alguns termos obsoletos continuem a ser empregados em publicações no País.

No Brasil, o responsável pela guarda dos padrões nacionais e pela divulgação das unidades SI é o Laboratório Nacional de Metrologia (LNM), vinculado ao Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO).

(¹) “Adotam-se no Brasil, obrigatória e exclusivamente as unidades de medida baseadas no Sistema Internacional de Unidades...”. Resolução CONMETRO 11/68, Diário Oficial da União, 12/10/1988.

Tabela 8.1. Unidades SI de base e unidades SI suplementares⁽¹⁾

Grandeza	Unidade	Símbolo
Unidades de Base		
Comprimento	metro	m
Massa	quilograma	kg
Tempo	segundo	s
Corrente elétrica	ampere	A
Temperatura termodinâmica	kelvin	K
Quantidade de matéria	mol	mol
Intensidade luminosa	candela	cd
Unidades Suplementares		
Ângulo plano	radiano	rad
Ângulo sólido	esterradiano	sr

(¹) INMETRO (1989); SI (1991); INCZÉDY et al. (1997).

Tabela 8.2. Exemplos de unidades SI derivadas com nomes e símbolos especiais⁽¹⁾

Grandeza	Nome da unidade SI	Símbolo	Definição
Área	metro quadrado	m ²	
Volume	metro cúbico	m ³	
Velocidade	metro por segundo	m s ⁻¹	
Densidade	quilograma por metro cúbico	kg m ⁻³	
Concentração em quantidade de matéria	mol por metro cúbico	mol m ⁻³	
Volume específico	metro cúbico por quilograma	m ³ kg ⁻¹	
Pressão	pascal	Pa	m ⁻¹ kg s ⁻² (= N/m ²)
Energia	joule	J	m ² kg s ⁻² (= N m)
Potência, fluxo	watt	W	m ² kg s ⁻³ (= J/s)
Carga elétrica	coulomb	C	s A
Diferença de potencial	volt	V	m ² kg s ⁻³ A ⁻¹ (= W/A)
Resistência elétrica	ohm	Ω	m ² kg s ⁻³ A ⁻² (= V/A)
Condutância elétrica	siemens	S	m ⁻² kg ⁻¹ s ³ A ² (= Ω ⁻¹ = A/V)
Temperatura Celsius	grau Celsius	°C	K

(¹) THIEN e OSTER (1981); INMETRO (1989); SI (1991); INCZÉDY et al. (1997).

O Sistema Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (SINMETRO), criado pela Lei 5.966, de 11 de dezembro de 1973, possui ampla abrangência, inclusive o de fiscalização compulsória. O Conselho Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (CONMETRO) é o órgão normativo do SINMETRO, sendo o responsável pela formulação da política metrológica brasileira.

O SI é um sistema homogêneo em que todas as unidades são derivadas de um conjunto de sete unidades de base e duas unidades suplementares (Tabela 8.1).

As unidades derivadas são obtidas pela combinação das unidades de base, das unidades suplementares e de outras unidades derivadas, de acordo com as relações algébricas que as correlacionam entre si. Alguns exemplos estão listados na Tabela 8.2.

O uso de unidades não pertencentes ao SI deve ser restrito, a fim de preservar as vantagens de um sistema homogêneo. Algumas dessas unidades exógenas são convenientes e, por isso, seu uso tem sido aceito juntamente com as do SI. Suas definições e fatores de conversão para as unidades SI correspondentes são mostradas na Tabela 8.3.

Tabela 8.3. Unidades não pertencentes ao SI, normalmente aceitas para uso com unidades SI⁽¹⁾

Grandeza	Unidade	Símbolo	Transposição para unidade SI
Tempo	minuto	min	1 min = 60 s
	hora	h	1 h = 60 min = 3.600 s
	dia	d	1 d = 24 h = 86.400 s
Ângulo plano	grau	°	1° = (π/180) rad
	minuto	'	1' = (1/60)° = (π/10.800) rad
	segundo	''	1'' = (1/60)' = (π/648.000) rad
Volume	litro	l ou L	1 L = 1 dm ³ = 10 ⁻³ m ³
Massa	tonelada	t	1 t = 10 ³ kg
Área	hectare	ha	1 ha = 1 hm ² = 10 ⁴ m ²
Temperatura	Celsius	°C	°C = K - 273,15
Energia	Eletron volt ⁽²⁾	eV	1,60219 x 10 ⁻⁹ J (aprox.)

(¹) THIEN e OSTER (1981); INMETRO (1989); SI (1991); INCZÉDY et al. (1997). (²) Unidade cujo valor em unidades SI é obtido experimentalmente.

Recomenda-se que a ordem de grandeza das unidades seja ajustada com o uso dos prefixos aprovados pelo SI, de modo que o valor numérico associado à unidade situe-se entre 0,1 e 1.000. Os prefixos SI são listados na Tabela 8.4

Tabela 8.4. Prefixos utilizados com unidades SI⁽¹⁾

Fator	Prefixo	Símbolo
10^{-24}	yocto	y
10^{-21}	zepto	z
10^{-18}	atto	a
10^{-15}	femto	f
10^{-12}	pico	p
10^{-9}	nano	n
10^{-6}	micro	μ
10^{-3}	mili	m
10^{-2}	centi	c
10^{-1}	deci	d
10^1	deca	da
10^2	hecto	h
10^3	quilo	k
10^6	mega	M
10^9	giga	G
10^{12}	tera	T
10^{15}	peta	P
10^{18}	exa	E
10^{21}	zetta	Z
10^{24}	yotta	Y

(¹) SI (1991); INCZÉDY et al. (1997).

UNIDADES SI NA ANÁLISE DE SOLO

As unidades de comprimento são o metro e seus múltiplos. Termos como o mícron (μ) e unidades como Angstrom ($\text{Å} = 10^{-10}$ m) não são mais aceitáveis; os termos micrômetro ($\mu\text{m} = 10^{-6}$ m), nanômetro ($\text{nm} = 10^{-9}$ m) e picômetro ($\text{pm} = 10^{-12}$ m) devem ser utilizados em substituição àqueles.

Os volumes devem ser expressos em metro cúbico (m^3) e seus múltiplos; o litro (L ou l) e seus múltiplos, são também aceitáveis. Como

a relação entre o litro e o decímetro cúbico é $1 \text{ L} = 1,000028 \text{ dm}^3$, por razões práticas, a 12.^a CGPM (1964) estabeleceu o “litro” como um nome especial para o decímetro cúbico. Assim, a relação acima só deve ser empregada em medidas de alta precisão; o litro pode substituir o decímetro cúbico em medidas laboratoriais, sem que erros significativos sejam cometidos. O símbolo do litro pode ser escrito com letra minúscula ou maiúscula, sendo preferível a última por evitar confusão com o algarismo um (1). Neste texto foi convencionado o uso do litro e seus múltiplos e submúltiplos para volume de soluções, e do decímetro cúbico, para volume de solo.

A unidade de base de massa é o quilograma (kg) e seus múltiplos. O termo tonelada ($t = 1.000 \text{ kg}$) pode ser empregado no lugar de megagrama (Mg), pois este tem a grafia idêntica à do elemento magnésio. O uso de tonelada deve ser feito com precaução, devido à existência da tonelada métrica e da inglesa, com valores diferentes.

A unidade SI para tempo é o segundo (s), mas o uso de minuto (min), hora (h) e dia é aceitável. Para temperatura, a unidade SI é o kelvin (K), mas o grau Celsius ($^{\circ}\text{C}$), também aceito, é o mais comum. A conversão de um para outro é dada por:

$$^{\circ}\text{C} = \text{K} - 273,15$$

A unidade SI de pressão é o pascal (Pa) - pressão exercida por uma força de 1 newton em uma área de um metro quadrado. Os múltiplos mais comuns são o kPa e MPa. Unidades como atmosfera, psi (libra por polegada quadrada), mm de Hg e bar devem ser substituídas. A condutividade elétrica deve ser expressa em siemens por metro (S m^{-1}), no lugar da mmho cm^{-1} . Os múltiplos mais convenientes são dS m^{-1} e mS cm^{-1} ($1 \text{ mmho cm}^{-1} = 1 \text{ dS m}^{-1}$).

A unidade SI para quantidade de matéria é o mol. O mol é definido como “a quantidade de matéria de um sistema que contém tantas unidades elementares quantos forem os átomos contidos em 0,012 kg de Carbono-12”. Por essa definição, qualquer quantidade de substância que contenha $6,022 \times 10^{23}$ entidades é um mol. Assim, pode-se ter 1 mol de átomos, de moléculas, de íons, de prótons, de elétrons, de outras partículas etc. Pode-se expressar também o mol de frações de entidades: 1 mol ($1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4$), 1 mol ($1/2 \text{ Ca}^{2+}$) etc (WEST, 1978). Havendo tantas possibilidades, a entidade em questão deve ser sempre claramente especificada.

A expressão correta para se referir à massa de uma porção de substância cuja quantidade de matéria é um mol é a massa molar (M). A massa

molar pode se referir a moléculas, elementos, íons, elétrons etc. Exemplo: $M(\text{KCl}) = 74,56 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{Cu}) = 63,54 \text{ g mol}^{-1}$; $M(\text{H}) = 1,0074 \text{ g mol}^{-1}$; $M(\text{Cl}_2) = 70,916 \text{ g mol}^{-1}$.

O emprego dessa definição de mol tornou obsoletos e em desuso diversos termos como número de moles, número de moléculas-grama, número de átomos-grama (substituídos por quantidade de matéria ou de substância), peso atômico e peso molecular (substituídos, respectivamente, por massa atômica e massa molar), e molaridade e normalidade (substituídos por concentração em quantidade de matéria ou, simplesmente, concentração) etc. (ROCHA FILHO e SILVA, 1991).

Os termos massa atômica (ma) e massa molecular (m) têm um significado diferente daquele muitas vezes utilizado no passado. Eles se referem à massa de um dado átomo, molécula ou fórmula unitária. Sua unidade é a unidade unificada de massa atômica (u), pois a unidade grama é muito grande para expressar a massa atômica ou molecular (ROCHA FILHO e SILVA, 1991). Exemplos: $ma(\text{Cl}) = 35,45 \text{ u}$ ou $5,887 \times 10^{-23} \text{ g}$; $m(\text{NaCl}) = 58,44 \text{ u}$ ou $9,704 \times 10^{-23} \text{ g}$.

As unidades SI para concentração (C) são mol m^{-3} , quando a massa molar for conhecida, e kg m^{-3} , se não o for. Múltiplos das unidades SI são, naturalmente, aceitos: mol dm^{-3} , mmol dm^{-3} , mg kg^{-1} etc. As concentrações podem também ser expressas em mol L^{-1} .

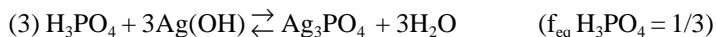
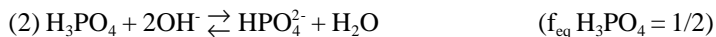
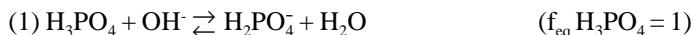
As concentrações medidas em mol (ex.: mol L^{-1}) não devem ser denominadas por “molar”, pois este termo, associado ao nome de uma grandeza extensiva, indica esta grandeza dividida pela quantidade de substância (ex.: massa molar). Assim, neste texto não se utilizaram expressões do tipo “solução 1 M de KCl”.

O uso de porcentagem (%) deve ser restrito aos casos estritamente necessários e o uso de partes por mil, partes por milhão (ppm) e partes por bilhão (ppb) deve ser evitado, pois não são unidades SI. O principal problema com esses termos é a ambigüidade, pois eles podem se referir a relações massa/massa, massa/volume, volume/volume ou volume/massa. Assim, se for necessário seu uso é preciso dar referência à relação de comparação (ex.: 2% m/V).

O uso de porcentagem é aceitável em casos que não possam ser descritos com unidades SI ou então quando se trata de uma comparação fracional bem definida. Alguns exemplos possíveis são: coeficiente de variação, textura do solo, umidade relativa, saturação por bases da CTC do solo, e átomo-porcento de abundância de isótopos estáveis.

A concentração de nutrientes em solos também pode ser expressa em mmol kg^{-1} , embora o emprego de unidades em termos de massa/massa ou massa/volume (mg kg^{-1} , mg dm^{-3}) também seja correta.

Ainda, como conseqüência da definição de mol, as expressões equivalente-grama (e), normal (N) e normalidade tornaram-se obsoletas e estão em desuso. A principal restrição à expressão de concentrações em normalidade é o fato de o equivalente de uma substância não ser constante e variar de acordo com a reação em que está envolvida (WEST, 1978). Por exemplo, o fator de equivalência (f_{eq}) do H_3PO_4 nas reações abaixo pode ser 1, 1/2 ou 1/3:



Assim, as concentrações em termos de massa/volume de uma solução 1 N de ácido fosfórico seriam, nas reações acima, 98 g L^{-1} , 49 g L^{-1} e 33 g L^{-1} respectivamente. Por conseguinte, as concentrações expressas em normalidade não são mais usadas.

Uma das conseqüências do abandono do termo normalidade é que o uso do equivalente grama, comum para expressar resultados de elementos trocáveis em solos, tornou-se inadequado. No entanto, a flexibilidade da definição de mol permite que se utilize o mol de carga para expressar concentrações de elementos no solo e, ao mesmo tempo, manter as vantagens do conceito de íons trocáveis (AMERICAN SOCIETY OF AGRONOMY, 1988; CANTARELLA e ANDRADE, 1992). Neste texto, optou-se pelo submúltiplo milimol de carga⁽²⁾ (mmol_c) por unidade de volume (dm^3) ou de massa (kg) de solo, dependendo do modo como a amostra é tomada no laboratório. Embora a unidade $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ou $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ permita manter o mesmo valor numérico do antigo miliequivalente por 100 cm^3 (ou 100 g) de solo – o que facilita a interpretação dos resultados por parte daqueles familiarizados com as antigas unidades – o uso do $\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ou $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ torna mais

⁽²⁾ O uso de subscritos junto às unidades não está previsto no SI. A forma preferida é a expressão completa, $12 \text{ mmol} (1/2 \text{ Ca}^{2+}) \text{ kg}^{-1}$, $2 \text{ mmol} (\text{K}^+) \text{ kg}^{-1}$, $31 \text{ mmol} (\text{H}^+ + 1/3 \text{ Al}^{3+}) \text{ dm}^{-3}$. No entanto, o subscrito c, usado para expressar carga, tem sido largamente empregado em publicações científicas em ciência do solo.

fácil as conversões, por empregar múltiplos e submúltiplos de mil, preferidos no SI. Além disso, outras medidas de concentração de elementos químicos em plantas e solos tendem a ser expressas em múltiplos ou submúltiplos de mil.

Algumas das principais unidades empregadas neste livro são listadas na Tabela 8.5. Alguns fatores de conversão de unidades antigas para unidades SI são apresentados na Tabela 8.6. Como mencionado anteriormente, nos casos de porcentagem (%) e de partes por milhão (ppm),

Tabela 8.5. Unidades mais utilizadas neste livro

Quantidade/aplicação	Símbolos
Comprimento (geral)	m, cm, mm
Comprimento de onda	nm
Massa	kg, g
Quantidade de matéria	mol, mmol
Volume de soluções	L, mL, μ L
Volume de solo	dm^3 , cm^3
Concentrações de soluções	mol L^{-1} , mmol L^{-1} , g L^{-1} , mg L^{-1}
Concentração no solo (geral)	g dm^{-3} , g kg^{-1} , mg dm^{-3} , mg kg^{-1}
Concentrações no solo (íons)	$\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$, $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$, $\text{mmol}_c \text{L}^{-1}$ (para extrato de saturação)
Concentração no solo (massa molar desconhecida) Ex.: matéria orgânica	g dm^{-3} , mg dm^{-3} , g kg^{-1} , mg kg^{-1}
Condutividade elétrica	S m^{-1} ; dS m^{-1}

Quadro 8.6. Fatores para conversão de unidades antigas em unidades do SI

Unidade antiga (A)	Unidade SI (SI = A x f)	Fator de conversão (f)
%	g kg^{-1} ; g dm^{-3} ; g L^{-1}	10
ppm	mg kg^{-1} ; mg dm^{-3} ; mg L^{-1}	1
$\text{meq (100 cm}^3)^{-1}$	$\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$	10
meq (100 g)^{-1}	$\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$	10
meq L^{-1}	$\text{mmol}_c \text{L}^{-1}$	1
mmho cm^{-1}	dS m^{-1}	1

O fator de conversão de $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ ou $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$, também unidades SI, para $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$ ou $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$ é dez.

percebe-se como essas não têm significado preciso, podendo ser diferentes, conforme a base de representação. Já no sistema novo, a representação é explícita e não deixa margem a dúvidas. Também fica claro que o miliequivalente (meq) só mudou de nome, passando a ser conhecido como milimol de carga (mmol_c). O fator de conversão 10, mostrado na Tabela 8.6, deve-se à mudança da base de representação, de 100 para 1.000, da mesma maneira como foi feito para a porcentagem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN SOCIETY OF AGRONOMY, Tri-Society Editorial Policy Coordinating Committee. *Publications handbook and stile manual*. Madison: American Society of Agronomy, 1988. 92p.
- CANTARELLA, H.; ANDRADE, J.C. de. O Sistema Internacional de Unidades e a Ciência do Solo. *Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.17, p.91-102, 1992.
- INCZÉDY, J.; LENGYEL, T.; URE, A.M. (Eds.). IUPAC. *Compendium of analytical nomenclature: definitive rules*. 3.ed. Oxford, Blackwell Science, 1997. Cap.1. p.1-82.
- INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). *Quadro geral de unidades de medida: Resolução n.º 12/1988*. Duque de Caxias, INMETRO, 1989. 29p.
- ROCHA FILHO, R.C.; SILVA, R.R. da. Sobre o uso correto de certas grandezas em química. *Química Nova*, São Paulo, v.14, p.300-305, 1991.
- THE INTERNATIONAL SYSTEM OF UNITS (SI). National Institute of Standards and Technology (NIST). *Special Publication 330*. Washington, DC, National Institute of Standards and Technology, 1991. 62p.
- THIEN, S.J. ; OSTER, J.D. The international system of units and its particular application to soil chemistry. *Journal of Agronomic Education*, Madison, v.10, p.62-70, 1981.
- WEST, T.S. Recommendations on the usage of the terms 'equivalent' and 'normal'. *Pure and Applied Chemistry*, Oxford, v.50, p.325-338, 1978.

Capítulo 9

DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

Heitor Cantarella e José Antônio Quaggio

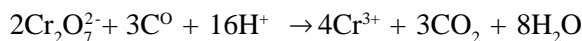
Instituto Agronômico, Centro de Solos e Recursos Agroambientais, Caixa Postal 28, 13001-970 Campinas (SP).

Bernardo van Raij

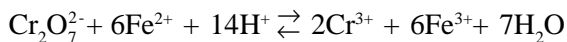
Embrapa Meio Ambiente, Caixa Postal 69, 13820-000 Jaguariúna (SP).

PRINCÍPIOS

A determinação da quantidade de matéria orgânica em solos baseia-se na sua oxidação a CO_2 por íons dicromato, em meio fortemente ácido. Em amostras que requeiram maior precisão, a determinação da quantidade de íons Cr(III) reduzidos é feita indiretamente, por titulação dos íons dicromato em excesso, com íons Fe^{2+} . Alternativamente, pode-se determinar diretamente a quantidade de íons Cr(III) por colorimetria, medindo-se 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:



Na reação, considera-se o dicromato reduzido equivalente ao carbono orgânico existente na amostra de solo, e o excesso de dicromato é titulado com íons Fe^{2+} obtidos a partir de uma solução padronizada de sulfato ferroso amoniacal.



Na determinação por titulação, a quantidade de carbono orgânico é obtida pela diferença entre a quantidade de Fe^{2+} gasta na titulação da prova em branco (Cr(VI) total adicionado) e aquela gasta na titulação do dicromato que restou após a oxidação do carbono da amostra. Convém frisar que esse método assume que todo o carbono da matéria orgânica está no estado de oxidação zero (NELSON e SOMMERS, 1996). Basicamente, trata-se de uma modificação do método conhecido por WALKLEY e BLACK, proposto para medir a matéria orgânica facilmente oxidável ou decomponível do solo, que inclui húmus e resíduos, mas exclui carvão e carbonatos (WALKLEY, 1947; WALKLEY e BLACK, 1934). 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 H_2SO_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. Outros fatores têm sido propostos, mas este assunto não será discutido aqui.

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

MÉTODO VOLUMÉTRICO

Aparelhos e material

1. Cachimbo para medidas de $1,0 \text{ cm}^3$ de terra.
2. Balão volumétrico de 1 litro.
3. Erlenmeyers de 250 e 500 mL.
4. Pipetas volumétricas ou dispensador de precisão, para medidas de volumes.
5. Bureta de 50 mL.

Soluções

1. Solução de dicromato de potássio 0,167 mol L⁻¹. Secar a 105 °C uma quantidade suficiente de K₂Cr₂O₇ p.a. colocado em pesa-filtro durante pelo menos duas horas e resfriar em dessecador. Pesar 49,04 g do sal e dissolver em água destilada ou desionizada, completar o volume a 1 L em balão volumétrico e homogeneizar a solução. Trata-se de um reagente estável, usado como padrão primário.

2. Ácido sulfúrico, H₂SO₄ p.a., concentrado, com um mínimo de 960 g kg⁻¹ do ácido e densidade de 1,84 kg L⁻¹.

3. Ácido fosfórico, H₃PO₄ p.a., concentrado, contendo pelo menos 850 g kg⁻¹ do ácido.

4. Solução do indicador difenilamina, 10 g L⁻¹. Dissolver 1,0 g de indicador em 100 mL de ácido sulfúrico concentrado p.a.

5. Solução 0,4 mol L⁻¹ de sulfato ferroso amoniacal. Dissolver 157 g de Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O em água destilada ou deionizada contendo 20 mL de H₂SO₄ concentrado p.a. Após o resfriamento, completar o volume a 1 L e agitar. Este reagente é instável e deve ser padronizado antes do seu uso, contra a prova em branco (10,00 mL da solução de K₂Cr₂O₇ e demais reagentes, porém sem o solo, de acordo com marcha de titulação descrita a seguir).

Procedimento analítico

1. Medir, com cachimbo, 1,0 cm³ de terra, transferindo para erlenmeyer de 250 mL. Realizar uma prova em branco completa, sem terra. Essa indicação é para solos contendo até 55 g dm⁻³ de matéria orgânica. Para solos contendo entre 55 e 135 g dm⁻³ de matéria orgânica, transferir 1 cm³ de terra para erlenmeyer de 500 mL; para solos com mais de 135 g dm⁻³ de matéria orgânica, transferir 1 cm³ de terra para erlenmeyer de 1 L. Quando a matéria orgânica não puder ser estimada previamente, repetir a determinação se mais de 80% do dicromato tiver sido reduzido.

2. Adicionar 10,0 mL da solução de dicromato de potássio 0,167 mol L⁻¹ e, rapidamente, 20 mL de ácido sulfúrico concentrado p.a. Agitar manualmente por um minuto e deixar resfriando durante 30 minutos. As quantidades dos reagentes para solos com teores de matéria orgânica acima de 55 g dm⁻³ são, respectivamente: 25,0 mL da solução da solução de dicromato e 50 mL de H₂SO₄ para solos contendo de 55 a 135 g dm⁻³ de

matéria orgânica; 50,0 mL da solução de dicromato de 100 ml de H₂SO₄ para solos contendo mais de 135 g dm⁻³ de matéria orgânica.

3. Adicionar 200 mL de água destilada e filtrar através de papel de filtro de filtragem rápida, resistente ao ácido (Whatman 540 ou similar), recebendo o filtrado em erlenmeyer de 500 mL. Em solos contendo de 55 a 135 g dm⁻³ de matéria orgânica, acrescentar 400 mL de água e filtrar, recebendo em balão volumétrico de 500 mL. Completar o volume e homogeneizar. Retirar uma alíquota de 200 mL e transferir para erlenmeyer de 500 mL. No caso de solos contendo mais de 135 g dm⁻³ de matéria orgânica, acrescentar 800 mL de água e filtrar para balão volumétrico de 1 litro. Completar o volume e homogeneizar. Retirar uma alíquota de 200 mL e transferir para erlenmeyer de 500 mL.

4. Acrescentar 10 mL de H₃PO₄ concentrado p.a. e 3 a 6 gotas da solução de difenilamina. Titular com a solução de sulfato ferroso amoniacal, até viragem de azul para verde. A titulação da prova em branco serve para determinar a concentração exata de solução de sulfato ferroso amoniacal.

Viragem da cor: marrom esverdeado → verde musgo → azul intenso → verde

- *A adição de ácido fosfórico e água abundante ajuda a visualizar a viragem da cor do indicador. O ácido fosfórico elimina a cor amarela da solução devida aos íons Fe³⁺, por meio da formação do complexo [Fe(PO₄)₂]³⁻, incolor.*

5. O sulfato ferroso amoniacal é padronizado por meio da titulação da prova em branco (todos os reagentes da marcha acima, sem o solo). O cálculo é feito por:

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{10 \times 0,167 \times 6}{V_{\text{br}}}$$

em que:

C_{Fe²⁺} a concentração, em mol L⁻¹ (ou mmol mL⁻¹) de Fe²⁺ na solução padronizada de sulfato ferroso amoniacal, para a reação com o dicromato de potássio e V_{br} o volume de sulfato ferroso amoniacal, em mL, gasto na titulação do branco. Os fatores multiplicativos correspondem ao volume de dicromato (10), em mL, à concentração da solução de dicromato (0,167), em mol L⁻¹, e ao número de elétrons transferidos (6) no processo de redução Cr(VI) → Cr(III).

6. Cálculo do teor de matéria orgânica

$$\text{M.O.} = \frac{(V_{\text{br}} - V_{\text{am}}) \times C_{\text{Fe}^{2+}} \times 0,003 \times 1,33 \times 1,724 \times 1.000}{V_{\text{solo}}}$$

em que:

M.O. o teor de matéria orgânica, em g dm⁻³; **V_{am}** o volume de sulfato ferroso amoniacal, em mL, gasto na titulação da amostra com solo; **V_{solo}** o volume de solo medido, em cm³. Os fatores multiplicativos são: **0,003**, em g mmol⁻¹, referente à razão [(0,001 x 12)/4], onde, 12 é a massa molar do carbono (g mol⁻¹), 0,001 é o fator para transformar em g mmol⁻¹ e 4 é o número de elétrons na oxidação da M.O [C(0) → C(IV), na forma de CO₂]; **1,33**, o fator de correção para a oxidação apenas parcial da matéria orgânica; **1,724**, o fator proposto por van Bemmelen, para converter o teor de C orgânico em teor de matéria orgânica; **1.000**, o fator para transformar cm³ em dm³ de solo.

MÉTODO COLORIMÉTRICO

Aparelhos e material

1. Cachimbo para medidas de 1 cm³ de terra.
2. Dispensador para 10 mL de solução.
3. Mesa agitadora, com movimento circular horizontal.
4. Bandejas de alumínio, para três bandejas de isopor com dez frascos.
5. Fotocolorímetro ou espectrofotômetro.

Soluções e amostras para a curva-padrão

1. Solução contendo 0,667 mol L⁻¹ de dicromato de sódio e 5 mol L⁻¹ de ácido sulfúrico. Dissolver 200 g de Na₂Cr₂O₇·2H₂O 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.

2. 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^{-3} . Essas amostras são analisadas pelo método volumétrico, descrito anteriormente, e os valores obtidos de matéria orgânica, utilizados para a calibração do método colorimétrico.

Procedimento analítico

1. Transferir 1 cm^3 de terra para frasco cilíndrico de 100 mL. Realizar uma prova em branco completa, sem terra.

2. Adicionar, com dispensador, 10 mL da solução de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em ácido sulfúrico.

3. 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.

5. 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.

6. Calcular os resultados a partir da curva-padrão, preparada com solos analisados pelo método volumétrico.

7. Calibrar o método colorimétrico em relação aos resultados do método volumétrico, conforme descrito a seguir.

Calibração do método colorimétrico

1. Analisar, pelo método colorimétrico, o conjunto de amostras selecionadas, com ampla variação no teor de matéria orgânica.

2. Colocar em gráfico os valores de transmitância ou de absorvância contra os teores de matéria orgânica previamente determinados pelo método volumétrico. A curva-padrão deve ser traçada por um modelo matemático que melhor se ajuste aos resultados obtidos pelas leituras colorimétricas e os teores estabelecidos pelo método de referência.

- *A curva-padrão não precisa ser refeita com muita frequência, desde que as condições do espectrofotômetro ou colorímetro não mudem e os resultados sejam verificados diariamente, através de amostras-controle.*

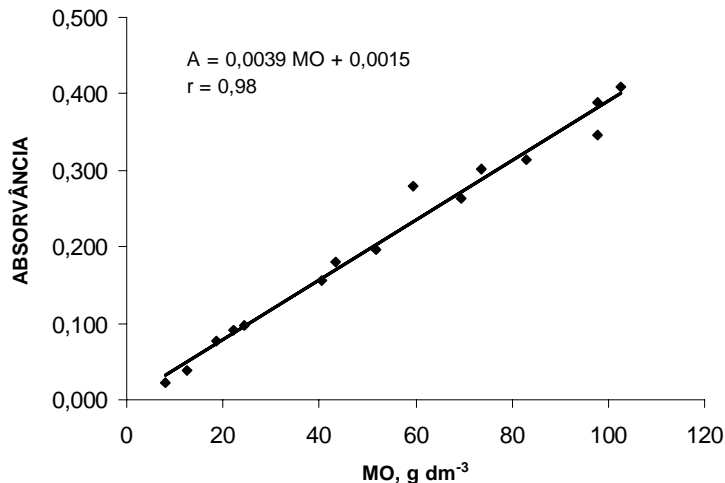


Figura 9.1. Calibração do método colorimétrico com base em amostras de solo com teores de matéria orgânica determinados pelo método de titulação.

No exemplo, a equação ajustada da figura 9.1 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), uma escala de leitura 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.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- NELSON, D.L.; SOMMERS, L.E. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: SPARKS, D. L. et al. *Methods of soil analysis*. Part 3. Chemical Methods. Madison : American Society of Agronomy, 1996. p. 961-1010.
- 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.
- 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.

Capítulo 10

DETERMINAÇÃO DO pH EM CLORETO DE CÁLCIO E DA ACIDEZ TOTAL

José Antônio Quaggio

Instituto Agronômico, Centro de Solos e Recursos Agroambientais, Caixa Postal 28, 13001-970 Campinas (SP).

Bernardo van Raij

Embrapa Meio Ambiente, Caixa Postal 69, 13820-000 Jaguariúna (SP).

PRINCÍPIOS

A acidez do solo é representada, neste capítulo, de duas maneiras diferentes: através do pH e da acidez total.

O pH, representado pela atividade do íon H^+ na solução do solo, corresponde ao hidrogênio dissociado existente em solução, em equilíbrio com a acidez da fase sólida. Sua determinação é feita através de eletrodos mergulhados em suspensão de solo e medida com potenciômetro ou medidor de pH, aparelho descrito no Capítulo 5. A determinação, no Brasil, é feita em suspensão de solo em água ou em suspensão de solo em solução de cloreto de cálcio. O pH determinado em solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de $CaCl_2$ é, em média, 0,6 unidade menor do que o pH em água, embora as diferenças sejam bastante variáveis. O pH em cloreto de cálcio, adotado neste livro, é uma determinação mais precisa do que o pH determinado em água, bastante afetado por pequenas quantidades de sais presentes no solo (SCHOFIELD e TAYLOR, 1955; DAVEY e CONYERS, 1988).

A acidez total constitui-se de duas partes distintas: a acidez trocável, representada por íons Al^{3+} , e a residual, representada por H não dissociado. A acidez trocável, que não será tratada neste capítulo, é extraída do solo com soluções não-tamponadas de cloreto de potássio (Capítulo 13) ou

de cloreto de amônio (Capítulo 12). A acidez total é extraída do solo através de acetato de cálcio 1 mol L^{-1} em pH 7, solução tamponada que remove o Al^{3+} e o H não dissociado do solo (CATANI e GALLO, 1955; QUAGGIO et al., 1985). Ressalte-se que, embora a acidez extraída seja chamada de “acidez total”, ela representa, nesse caso, a acidez extraída com a solução contendo 1 mol L^{-1} de acetato de cálcio a pH 7, tomada como referência para calibrar o método do tampão SMP, utilizado diariamente nas análises de rotina.

Métodos que utilizam a depressão do pH em suspensão de solos com soluções-tampão são muito utilizados para a determinação da necessidade de calagem. São calibrados de forma a fornecer, diretamente, com base no pH da suspensão de solo com a solução-tampão, a necessidade de calagem de solos.

Pela facilidade de obtenção dos resultados, pela simples medida de pH, os métodos que empregam soluções-tampão são os preferidos para determinar a necessidade de calagem. É o caso do tampão SMP, desenvolvido por SHOEMAKER et al. (1961), empregado nos Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina para a determinação direta da necessidade de calagem.

No método de rotina o tampão SMP é usado não para determinar a necessidade de calagem, mas para estimar a acidez total, de acordo com QUAGGIO et al. (1985), que adaptaram o uso desse método para a determinação direta da acidez total. Para isso, o método é calibrado através da correlação entre os valores de pH de solos no tampão SMP e a acidez total dos solos determinada pelo método do acetato de cálcio.

Dessa forma, o uso do tampão SMP para determinar a acidez total em pH 7,0, ou $\text{H} + \text{Al}$ requer uma curva de calibração, construída com a acidez total determinada pelo acetato de cálcio e o pH de equilíbrio entre solo e solução-tampão SMP (pH_{SMP}) para um série de solos representativos de uma região, conforme a Figura 10.1.

Na análise de rotina, determina-se o pH em uma suspensão de solo em solução de cloreto de cálcio e, em seguida, adiciona-se a solução-tampão SMP e lê-se novamente o pH de equilíbrio da suspensão, denominado pH_{SMP} , que permite a estimativa de $\text{H} + \text{Al}$.

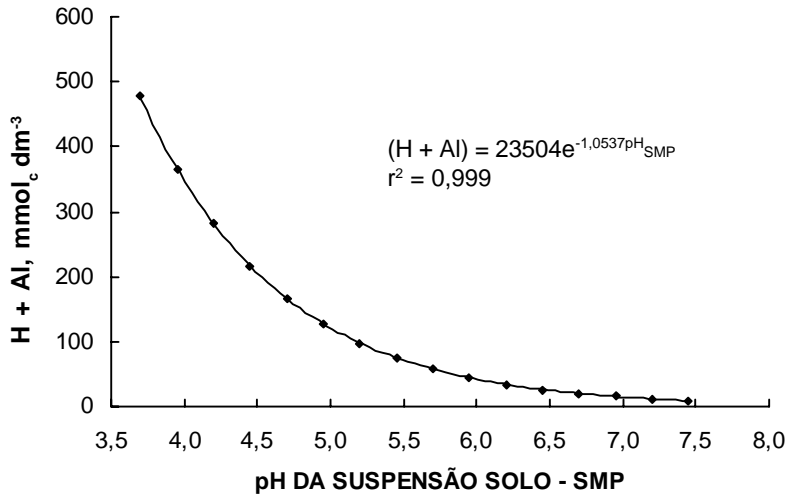


Figura 10.1. Curva de calibração entre os valores do pH SMP de solos e os valores de H + Al determinados pelo método do acetato de cálcio (QUAGGIO et al., 1985).

DETERMINAÇÃO DO pH EM CLORETO DE CÁLCIO

Aparelhos e material

1. Cachimbo para medidas de 10 cm³ de terra.
2. Diluidor triplo de 25 mL
3. Medidor de pH provido de eletrodo combinado de vidro e de referência.
4. Mesa agitadora ou agitador de pH.
5. Bandejas de isopor com 10 frascos plásticos cônicos com tampa ou frascos plásticos utilizados para café.

Soluções

1. Soluções-tampão para pH 4,0 e 7,0.

2. Solução de cloreto de cálcio 0,01 mol L⁻¹. Dissolver 1,47 g de CaCl₂·2H₂O em água destilada, diluindo a 1 litro de solução. O pH dessa solução deve estar entre 5,0 e 5,5. Se não estiver, deve ser ajustado com HCl ou Ca(OH)₂.

Procedimento analítico

1. Transferir, com cachimbo, 10 cm³ de terra para frasco plástico.
2. Adicionar 25 mL da solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, deixando 15 minutos em contato.
3. Agitar a suspensão por 10 minutos a 220 rpm, usando agitador com movimento circular horizontal ou agitador de pH. Deixar decantar por 30 minutos.
4. Ajustar o medidor de pH com as soluções-tampão de pH 4,0 e 7,0 e, freqüentemente, com uma dessas soluções, após a determinação de uma série de amostras.
5. Sem agitar, mergulhar o eletrodo combinado na suspensão, de modo que a ponta do eletrodo de vidro toque ligeiramente a camada de sedimento e a saída do eletrodo de referência fique submersa. Ler o pH após estabelecido o equilíbrio.

• *O eletrodo deve ser lavado com água e enxugado com papel absorvente, após cada determinação. Isso é especialmente importante quando se passa para uma suspensão de pH muito diferente, ou de solução-tampão para suspensão de solo. Para valores de pH elevados, o equilíbrio leva algumas dezenas de segundos para ser obtido. Movimentos do eletrodo ajudam a estabelecer o equilíbrio, embora não se recomende agitar a suspensão.*

DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ TOTAL COM SOLUÇÃO DE ACETATO DE CÁLCIO

Aparelhos e material

1. Cachimbo para medidas de 5,0 cm³ de terra.
2. Balão volumétrico de 1 litro.
3. Erlenmeyers de 250 mL.
4. Pipetas volumétricas ou dispensador de precisão, para medidas de volumes.
5. Bureta de 50 mL.

Soluções

1. Solução com 1 mol L⁻¹ de acetato de cálcio em pH 7,0. Dissolver 88 g de acetato de cálcio p.a. em água destilada, diluindo a 1 litro. Ajustar o pH em 7,0, com ácido acético ou hidróxido de cálcio.

- *A solução de acetato de cálcio é muito influenciada pela qualidade do reagente empregado. Além disso, é muito suscetível a fungos. Desse modo, é conveniente prepará-la diariamente ou manter em geladeira por alguns dias, verificando o pH em cada dia de uso.*

2. Indicador fenolftaleína. Preparar a solução dissolvendo 3 g de fenolftaleína em 100 mL de álcool etílico.

3. Solução padronizada de hidróxido de sódio contendo 0,025 mol L⁻¹.

- *Pode ser preparada a partir de uma solução contendo 10 mol L⁻¹ de NaOH, titulando contra ácido clorídrico padronizado ou biftalato de potássio e acertando o título exatamente em 0,025 mol L⁻¹. O acerto da solução facilita os cálculos. Após a padronização, guardar em frasco de polietileno, com a tampa tendo um tubo adaptado contendo ascarita, para evitar que a solução de NaOH absorva CO₂ da atmosfera.*

Procedimento analítico

1. Transferir, com cachimbo, 5 cm³ de terra para erlenmeyer de 250 mL. Realizar uma prova em branco completa, sem a presença de terra.

2. Adicionar 100 mL de solução contendo 1 mol L⁻¹ de acetato de cálcio em pH 7,0.

3. Fechar o frasco com rolha de borracha e agitar vigorosamente durante 15 minutos. Deixar decantar durante a noite.

4. Pipetar 50 mL do líquido sobrenadante, adicionar três gotas do indicador fenolftaleína e titular com a solução com 0,025 mol L⁻¹ de NaOH até viragem de incolor para a cor rósea persistente.

- *Também pode ser utilizada filtração, através de papel de filtro de velocidade média, para separar o extrato.*

5. Titular também uma prova em branco e descontar o resultado daqueles obtidos com a titulação das amostras.

6. O número de mililitros de NaOH $0,025 \text{ mol L}^{-1}$, multiplicado por dez, corresponde a $\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ de solo.

DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ TOTAL COM SOLUÇÃO-TAMPÃO SMP

Aparelhos e material

1. Cachimbo para medidas de 10 cm^3 de terra.
2. Diluidor de 5 mL.
3. Medidor de pH provido de eletrodo combinado de vidro e de referência.
4. Mesa agitadora ou agitador de pH.
5. Bandejas de isopor com 10 frascos plásticos cônicos com tampa ou frascos plásticos utilizados para café.

Soluções

1. Solução-tampão SMP em pH 7,0. Transferir para balão volumétrico de 1 L, os seguintes reagentes padrão analítico e, nessa ordem: 106,2 g cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); 6,0 g de cromato de potássio (K_2CrO_4), 4,0 g de acetato de cálcio e 5,0 mL de trietanolamina. Adicionar água destilada deionizada até cerca de 700 mL. Dissolver separadamente em béquer, 3,6 g de p-nitrofenol ou 4-nitrofenol em cerca de 200 mL de água quente a 80 a 90 °C, filtrando quando houver impurezas no fundo do frasco. Transferir a solução para o balão volumétrico completando o volume. No dia seguinte, homogeneizar a solução e ajustar o pH para 7,5 com NaOH ou HCl, na concentração (1+1). Essa solução deve ser guardada em refrigerador para não deteriorar. O pH deve ser determinado antes de cada série de amostras e após a solução ter atingido temperatura ambiente.

Procedimento analítico

1. Retomar os frascos utilizados para a determinação do pH.
2. Adicionar exatamente 5,0 mL da solução-tampão SMP, agitar durante 15 minutos e deixar em repouso por 60 minutos.
 - *É importante uma agitação vigorosa, pelo tempo estabelecido, para que ocorra a reação entre a solução-tampão e o solo.*

3. Ajustar o potenciômetro com as soluções-tampão pH 4,0 e 7,0 e, freqüentemente, com uma dessas soluções, após a determinação de uma série de amostras.

4. Sem agitar, mergulhar o eletrodo combinado na suspensão, de modo que a ponta do eletrodo de vidro toque ligeiramente a camada sedimentada e a saída do eletrodo de referência fique submersa. Ler o pH_{SMP} após estabelecido o equilíbrio.

- *A suspensão de solo com a solução-tampão SMP é bastante tamponada e pode deixar “memória” no eletrodo, caso não tenha sido bem lavado, afetando as leituras seguintes. Portanto, deve-se lavá-lo abundantemente com água, com auxílio de uma pisceta, e depois enxugá-lo com papel absorvente.*

Tabela 10.1. Correspondência de valores de pH_{SMP} e de $\text{H} + \text{Al}$ (em $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$). Valores válidos para as condições do Estado de São Paulo

pH_{SMP}	H+Al	pH_{SMP}	H+Al	pH_{SMP}	H+Al	PH_{SMP}	H+Al	PH_{SMP}	H+Al
3,50	588	4,30	253	5,10	109	5,90	47	6,70	20
3,55	558	4,35	240	5,15	104	5,95	45	6,75	19
3,60	528	4,40	228	5,20	98	6,00	42	6,80	18
3,65	502	4,45	216	5,25	93	6,05	40	6,85	17
3,70	477	4,50	205	5,30	88	6,10	38	6,90	16
3,75	452	4,55	195	5,35	84	6,15	36	6,95	16
3,80	429	4,60	185	5,40	80	6,20	34	7,00	15
3,85	407	4,65	175	5,45	75	6,25	33	7,05	14
3,90	386	4,70	166	5,50	72	6,30	31	7,10	13
3,95	366	4,75	158	5,55	68	6,35	29	7,15	13
4,00	347	4,80	150	5,60	64	6,40	28	7,20	12
4,05	330	4,85	142	5,65	61	6,45	26	7,25	11
4,10	313	4,90	135	5,70	58	6,50	25	7,30	11
4,15	297	4,95	128	5,75	55	6,55	24	7,35	10
4,20	281	5,00	121	5,80	52	6,60	22	7,40	10
4,25	267	5,05	115	5,85	50	6,65	21	7,45	09

Fonte: (QUAGGIO et al., 1985).

Cálculos

As leituras de pH são calibradas contra os valores de H + Al determinado pelo método do acetato de cálcio, mostrado na Figura 10.1, que permitiu a elaboração da Tabela 10.1, da qual os resultados de H + Al são lidos diretamente. Recomenda-se o estabelecimento dessas curvas e tabela regionalmente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CATANI, R.A.; GALLO, J.R. Avaliação da exigência de calcário dos solos do Estado de São Paulo mediante a correlação entre o pH e a saturação de bases. *Revista de Agricultura*, Piracicaba, v.30, p.49-60, 1955.
- DAVEY, B.J.; CONYERS, M.K. Determining the pH of acid soils. *Soil Science*, Baltimore, v.146, n.3, p.141-150, 1988.
- QUAGGIO, J. A.; RAIJ, B. van; MALAVOLTA, E. Alternative use of the SMP-buffer solution to determine lime requirement of soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York. v.16, p.245-260, 1985.
- SHOEMAKER, H. E.; McLEAN, E.O.; PRATT, P.F. Buffer methods for determining lime requirement of soils with appreciable amounts of extractable aluminum. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, v.25, n.4, p.274-277, 1961.
- SCHOFIELD, R.K.; TAYLOR, A.W. The measurement of soil pH. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, v.19, n.2, p.164-167, 1955.

Capítulo 11

DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO, CÁLCIO, MAGNÉSIO E POTÁSSIO EXTRAÍDOS COM RESINA TROCADORA DE ÍONS

Bernardo van Raij

Embrapa Meio Ambiente, Caixa Postal 69, 13820-000 Jaguariúna (SP).

José Antônio Quaggio

Instituto Agronômico, Centro de Solos e Recursos Agroambientais, Caixa Postal 28, 13001-970 Campinas (SP).

PRINCÍPIOS

O processo de extração descrito permite a avaliação do chamado fósforo lábil, por dissolução gradativa de compostos fosfatados da fase sólida do solo e transferência de íons ortofosfato para a resina de troca iônica. Além disso, como a extração é feita com uma mistura de resinas de troca catiônica e aniônica, saturadas com bicarbonato de sódio, ocorre também 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 uso do bicarbonato de sódio apresenta vantagens, pois os íons bicarbonato tamponam o meio em pH próximo à neutralidade, condição favorável para a dissolução de fosfatos do solo, enquanto os íons sódio saturam a resina catiônica, possibilitando a retirada dos cátions trocáveis do solo.

O método original foi descrito por RAIJ e QUAGGIO (1983); RAIJ et al. (1986) e por RAIJ et al. (1987). Foi feita uma modificação posterior na composição do reagente usado na extração dos elementos da mistura de resinas trocadoras de íons, após o processo de extração, passando-se de uma solução contendo 1 mol L⁻¹ de NaCl e 0,1 mol L⁻¹ de HCl para uma

solução contendo $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4Cl e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl (RAIJ et al., 1987). A solução de cloreto de amônio favorece a leitura do cálcio e do magnésio por espectrofotometria de absorção atômica, em relação à solução de cloreto de sódio, porque não provoca entupimentos nos queimadores. Dessa forma, a determinação de cálcio e magnésio é feita por espectrofotometria de absorção atômica e o potássio por fotometria de chama.

No caso do fósforo, o método espectrofotométrico original, proposto por MURPHY e RILEY (1962), baseia-se na formação de espécies de cor azul do complexo fosfoantimonilmolibdênio, em meio sulfúrico e com ácido ascórbico como redutor. Essas espécies apresentam máximo de absorção em 720 nm ou 885 nm, em meio sulfúrico e com ácido ascórbico como redutor. As adaptações para uso com extratos de resina em cloreto de amônio foram feitas por RAIJ e QUAGGIO (1983) para extratos de cloreto de sódio. Com a substituição do cloreto de sódio por cloreto de amônio, a concentração elevada de amônio exigiu a adição de gelatina aos reagentes, para evitar a precipitação do complexo de molibdênio (RAIJ et al. 1987). A otimização do procedimento foi estudada por FACCHINI et al. (1994).

PREPARO DOS EXTRATOS

Aparelhos e material

1. Mesa agitadora com movimento circular-horizontal, com rotação mínima de 220 rpm, e bandejas de alumínio para três unidades de bandejas de isopor com 10 frascos.

- *Podem ser utilizados outros tipos de agitadores. O importante é que haja um revolvimento contínuo da suspensão de terra e argila durante a agitação.*

2. Bandejas de isopor para 10 frascos plásticos cônicos truncados de 80 mL, com tampa.

3. Bandejas de isopor para 10 frascos plásticos cilíndricos de 100 mL, com tampa.

4. Dispensador para volumes de 25 mL.

5. Aparelho separador de resina, apresentando um conjunto de 10 peneiras com malha de abertura de 0,4 mm, usado para a separação de resina do solo.

6. Painel de recuperação de resina.

7. Cachimbo para medidas de 2,5 cm³ de terra.
8. Cachimbo para medidas de 2,5 cm³ de resina, com fundo de malha de poliéster.
9. Pipetas volumétricas, balões volumétricos e provetas, para o preparo das soluções-padrão e medidas de soluções e resina.
10. Bolinhas de vidro com cerca de 2 cm de diâmetro.

Reagentes e soluções

1. Resina trocadora de ânions tipo base forte, com granulometria de 20–50 mesh, com remoção das partículas menores do que 0,5 mm antes do umedecimento. Amberlite IRA–400 ou similar.

2. Resina trocadora de cátions tipo ácido forte, com granulometria de 20–50 mesh, com remoção das partículas menores do que 0,5 mm antes do umedecimento. Amberlite IR–120 ou similar.

3. Água destilada e desionizada.

• *Empregá-la em todas as operações envolvendo preparo de soluções, recuperação de resina e lavagem final de vidraria. Somente na sua falta usar água destilada de boa qualidade.*

4. Solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹. Transferir 83 mL de HCl p.a. para um balão de 1 L e diluir até a marca.

5. Solução de hidróxido de sódio 1 mol L⁻¹. Pesar 40 g de NaOH p.a., dissolver em água e completar o volume a 1 L.

• *Efetuar a pesagem rapidamente, para evitar a absorção de CO₂ e de umidade pelas pastilhas de NaOH.*

6. Solução de cloreto de amônio 1 mol L⁻¹. Dissolver 53,5 g de NH₄Cl p.a. em água, completando o volume para 1 L.

7. Solução de bicarbonato de sódio 1 mol L⁻¹. Dissolver 84 g de NaHCO₃ p.a. em água, completando o volume para 1 L. Medir o pH da solução e ajustá-lo a 8,5 com soluções de NaOH 200 g L⁻¹ ou HCl (1+1) v/v.

• *Essa solução deve ser preparada no dia em que for usada. O recipiente em que estiver contida não deve ficar aberto.*

8. Solução de cloreto de amônio 0,8 mol L⁻¹ em HCl 0,2 mol L⁻¹. Dissolver 42,8 g de NH₄Cl p.a. em água, acrescentar 16,6 mL de HCl concentrado p.a. e completar o volume a 1 L.

Preparação e manutenção da mistura de resinas trocadoras de íons

1. Pré-condicionamento

Passar as resinas aniônica e catiônica em peneira com abertura de malha de 0,5 mm, descartando as partículas finas que passarem pelas malhas. Misturar partes iguais, em volume, das resinas retidas na peneira e adicionar pelo menos o dobro em volume de água. Para cada 1.000 mL da mistura de resinas, preparar uma solução contendo, aproximadamente, 5 g de KH_2PO_4 , 4 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 2 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, dissolvendo separadamente estes sais no menor volume de água possível e adicionando uma solução de cada vez à resina, com agitação. Juntar 10 mL de HCl 1 mol L^{-1} e colocar a solução obtida em contato com a mistura de resinas durante duas semanas, agitando ocasionalmente.

- *Uma das funções do pré-condicionamento é a expansão das resinas, que ocorre em soluções de eletrólitos. Além disso, resinas trocadoras de íons, usadas sem pré-condicionamento, tendem a fornecer resultados não reprodutíveis (HELFFERICH, 1962). O procedimento descrito permite saturar os sítios internos das resinas que podem reter íons de maneira irreversível. Uma vez colocadas em solução, as resinas nunca mais podem ser secas.*

Para eliminar a maior parte dos sais, com o auxílio de um béquer, lavar a mistura de resinas cinco vezes com água. Entre uma lavagem e outra, deixar a mistura de resinas decantar e descartar o líquido sobrenadante, e também os fragmentos de resina que não decantem com facilidade.

Transferir a resina para uma coluna de percolação, correspondente ao tubo maior do painel de recuperação. Através de regulagem da saída da fase líquida, eluir lentamente com as soluções descritas a seguir, de forma a deixar sempre uma camada de líquido sobre as resinas.

Para cada volume da mistura de resinas, passar em seqüência 5 volumes de água, 5 volumes de NaOH 1 mol L^{-1} , 5 volumes de água e 5 volumes de HCl 1 mol L^{-1} . Em seguida, passar 10 volumes de NH_4Cl 1 mol L^{-1} e 1 volume de água.

- *A lavagem da resina deve ser feita de forma lenta, pois a transferência de íons através das esferas de resina ocorre por difusão, processo que requer tempo.*

2. Tratamento da resina para uso

Com o auxílio de uma proveta, medir uma quantidade da mistura de resinas suficiente para o uso diário, tomando cuidado para evitar a segregação das resinas aniônica e catiônica. Para cada volume de resina, preparar 5 volumes de NaHCO_3 1 mol L^{-1} em pH 8,5. Colocar a mistura de resinas em um béquer e acrescentar cerca de um terço do volume da solução de NaHCO_3 , deixando em contato por pelo menos 1 hora, agitando ocasionalmente com bastão de vidro. Em seguida, transferir a resina para coluna de eluição, a menor do painel de recuperação, e promover a passagem do restante da solução de NaHCO_3 1 mol L^{-1} , o que deve ser feito em algumas horas. Em seguida, passar lentamente 20 volumes de água.

- *A resina deve ser usada imediatamente. É conveniente iniciar o preparo da resina na véspera (ou na sexta-feira, antes do fim de semana), para que o tratamento com bicarbonato de sódio possa ser feito com o devido tempo. Iniciar a lavagem com água no fim da tarde, regulando a vazão para que ela se prolongue durante a noite e concluindo-a na manhã seguinte.*

3. Recuperação da resina

Recolher a resina utilizada em um béquer. Lavar 5 vezes com água, descartando o líquido sobrenadante, inclusive os detritos orgânicos de solos e os fragmentos de resina. Transferir a resina usada de um béquer para outro, com auxílio de um jato de água, de forma que a areia permaneça na parte inferior do primeiro béquer. Acumular a resina durante vários dias para a realização da fase de recuperação apenas uma vez por semana. Medir o volume da resina a ser recuperada com uma proveta, transferindo para a coluna de eluição (a maior do painel de recuperação de resina). Percolar com 10 volumes de NH_4Cl 1 mol L^{-1} e, em seguida, com 1 volume de água. A resina, assim tratada, deve ser acondicionada em um frasco rotulado, com a designação de “resina recuperada”. Ela está pronta para ser submetida ao tratamento para uso (ver item 2).

- *Após uso prolongado, é conveniente tratar a resina com 5 volumes de NaOH 1 mol L^{-1} , antes do tratamento com cloreto de amônio, para eliminar matéria orgânica. Realizar o tratamento rapidamente com a soda, agitando esporadicamente com bastão e, após cerca de 1 hora, lavar com 5 volumes de água, 5 volumes de HCl mol L^{-1} e 5 volumes de água. Em seguida, realizar o tratamento descrito no parágrafo anterior.*

Preparo de soluções-padrão

1. Solução-padrão-estoque de cálcio, magnésio, potássio e fósforo.

Pesar 2,5022 g de carbonato de cálcio (CaCO_3) p.a., 0,1216 g de magnésio metálico (Mg) p.a., 0,1757 g de diidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4) p.a. e 0,1275 g de cloreto de potássio (KCl) p.a., usando reagentes previamente secos, durante 2 horas, em estufa a 105-110 °C e resfriados em dessecador. Dissolver esses reagentes em um béquer, usando 70 mL de HCl mol L^{-1} e transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 1 L, utilizando na transferência a solução 0,8 mol L^{-1} de NH_4Cl e 0,2 mol L^{-1} de HCl. Completar o volume com essa solução e homogeneizar.

• *Essa solução contém, por litro, 50 mmol_c de Ca^{2+} , 10 mmol_c de Mg^{2+} , 3 mmol_c de K^+ e 40 mg de P.*

2. Soluções-padrão de trabalho contendo cálcio, magnésio, potássio e fósforo. Transferir 0, 1, 2, 3, 4 e 5 mL da solução-estoque para balões volumétricos de 50 mL, identificados, respectivamente, por A, B, C, D, E e F. Completar os volumes com a solução de NH_4Cl 0,8 mol L^{-1} em HCl 0,2 mol L^{-1} e homogeneizar.

• *Essas soluções serão agitadas com resina, no procedimento descrito a seguir (item 9) e serão usadas na construção das curvas de calibração.*

Extração do solo com mistura de resinas trocadoras de íons

1. Transferir 2,5 cm³ de terra para um frasco plástico cônico truncado de 80 mL.

2. Acrescentar 25 ml de água e uma bolinha de vidro.

3. Tampar o frasco e agitar durante 15 minutos para promover a desagregação do solo.

4. Retirar a bolinha de vidro e adicionar 2,5 cm³ de resina, medida com o cachimbo provido de fundo de malha de poliéster.

5. Fechar o frasco e agitar durante 16 horas, em agitador com movimento circular-horizantal, a uma velocidade de 220 rpm, de preferência aproveitando o período noturno.

• *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 do fosfato lábil e a difusão de P e dos demais elementos do solo para a resina. É uma etapa que exige tempo, não sendo possível realizá-la em períodos mais curtos.

6. 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 de água possível, até parar de sair argila.

7. Virar a peneira sobre um funil colocado em cima de um frasco 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 NH_4Cl 0,8 mol L^{-1} em HCl 0,2 mol L^{-1} .

8. Transferir também os 50 mL das soluções-padrão de trabalho A, B, C, D, E e F, para frascos plásticos de 100 mL e adicionar 2,5 cm^3 da mistura de resinas a cada uma delas.

• *Essas soluções serão empregadas na construção de curvas de calibração para cada elemento, a partir dos sinais obtidos com os aparelhos utilizados nas medidas.*

9. Deixar as suspensões 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, inclusive aqueles contendo as soluções-padrão de trabalho. Os extratos estão prontos para as determinações de cálcio, magnésio, potássio e fósforo.

• *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 Ca^{2+} e Mg^{2+} . Esse problema é contornado através da adição da mistura de resinas também às soluções-padrão de trabalho, com o que é possível estimar as quantidades totais dos elementos existentes na resina.*

DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO E MAGNÉSIO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA E DE POTÁSSIO POR FOTOMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA

Aparelhos e material

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

• *Os equipamentos de absorção atômica podem permitir a determinação de potássio por fotometria de emissão em chama, mas recomenda-se não utilizar este procedimento por causa da temperatura mais elevada da chama.*

2. Fotômetro de chama.
3. Pipetador para volumes de 1 mL.
4. Dispensador para volumes de 10 mL.
5. Bandejas com vários conjuntos de 10 frascos de vidro, com capacidade para 25 mL.

Reagentes e soluções

1. Solução-estoque de lantânio, com 100 g L⁻¹ de La. Pesar 117 g de La₂O₃ e transferir para um balão volumétrico de 1 L. Umedecer o óxido com água e juntar, aos poucos, 500 mL de HCl concentrado. Resfriar, completar o volume para 1 L com água e homogeneizar.

2. Solução de trabalho com 1 g L⁻¹ de La. Transferir 10 mL da solução estoque de La para um balão volumétrico de 1 L e diluir até a marca, com água.

Determinação de cálcio e magnésio

1. Com o pipetador, retirar 1 mL dos extratos de NH₄Cl 0,8 mol L⁻¹ em 0,2 mol L⁻¹ de HCl, transferindo para frascos de vidro, de 25 mL. Acrescentar 10 mL da solução contendo 1 g L⁻¹ de La e homogeneizar.

2. Proceder da mesma forma para as soluções-padrão de trabalho, identificadas por A, B, C, D, E e F, após a agitação com resina.

3. Realizar as leituras no espectrofotômetro de absorção atômica, seguindo as orientações do manual de instruções. Acertar o zero do aparelho com a solução A da curva de calibração.

• *É conveniente resumir as instruções de uso do aparelho, para as leituras de rotina.*

Determinação de potássio

1. Ler diretamente em um fotômetro de chama as soluções-padrão de trabalho e os extratos de resina obtidos com a solução 0,8 mol L⁻¹ de NH₄Cl em HCl 1 mol L⁻¹.

- *Seguir as instruções constantes do manual do aparelho, acertando o zero com a solução de trabalho A e leitura de 80 com a solução de trabalho F.*
- *As leituras também podem ser feitas diretamente no espectrofotômetro de absorção atômica, utilizando os extratos preparados para cálcio e magnésio, mas esse procedimento não é o preferido, por ser a temperatura da chama mais elevada.*

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE FÓSFORO

Aparelhos e material

1. Fotocolorímetro ou espectrofotômetro capaz de operar em 720 ou 885 nm.
2. Diluidor para uso na proporção de 4 mL de extrato para 16 mL de diluente.
3. Bandeja com conjuntos de 10 frascos de vidro, com volumes de 25 mL e tampas.

Reagentes e soluções

1. 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 60-70 °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 (H_2SO_4) p.a., resfriando sob água corrente. Transferir para um balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água, até a marca.

- *Essa solução pode apresentar-se azulada inicialmente, mas ficará incolor ao ser diluída.*

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

- *Essa solução deve ser preparada no dia de uso.*

Determinação de fósforo

1. Diluir 4 mL do extrato das resinas obtido com a solução de NH_4Cl $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ em HCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ com 16 mL da solução diluída de molibdato, com o auxílio do diluidor.

2. Proceder da mesma maneira para as soluções-padrão de trabalho contendo resina.

3. Após 15 minutos, realizar as leituras, no comprimento de onda de 720 nm ou de 885 nm.

- *A cor é estável por várias horas.*

CÁLCULOS

A relação entre concentração e leitura, para os quatro elementos, deve ser linear, permitindo o cálculo através de fatores. As correspondências para os padrões, em resultados finais nos solos, são os seguintes:

Solução-padrão	Ca	Mg	K	P
	mmol _c dm ⁻³			mg 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

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

HELFFERICH, F. *Ion Exchange*. New York : McGraw-Hill, 1962. 624p.

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.

-
- RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A. *Métodos de análise de solo para fins de fertilidade*. Campinas, Instituto Agronômico, 1983. 31p. (Boletim técnico, 81).
- RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A.; SILVA, N.M. da. Extraction of phosphorus, potassium, calcium and magnesium from soils by an ion-exchange procedure. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.16, n.3, p.245-260, 1985.
- 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, 170p. 1987.

Capítulo 12

DETERMINAÇÃO DE ALUMÍNIO, CÁLCIO, MAGNÉSIO, SÓDIO E POTÁSSIO TROCÁVEIS EM EXTRATO DE CLORETO DE AMÔNIO

Aline Renée Coscione e João Carlos de Andrade

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Caixa Postal 6154, 13083-970
Campinas (SP).

Bernardo van Raij

Embrapa Meio Ambiente, Caixa Postal 69, 13820-000 Jaguariúna (SP).

Mônica Ferreira de Abreu e Heitor Cantarella

Instituto Agronômico, Centro de Solos e Recursos Agroambientais, Caixa Postal 28,
13001-970 Campinas (SP).

PRINCÍPIOS

As ligações entre os cátions trocáveis (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+}) e os sítios de troca no solo possuem caráter predominantemente eletrostático. Dessa forma, a extração pelo mecanismo de troca iônica com os cátions da solução extratora é facilitada (RAIJ, 1991) e ocorre de forma semelhante tanto para solução de NH_4Cl 1 mol L^{-1} , quanto para a de KCl 1 mol L^{-1} . A solução de KCl 1 mol L^{-1} é largamente empregada no Brasil para a determinação da chamada acidez trocável, constituída principalmente de Al^{3+} , com alguma contribuição de outras formas de acidez, que se torna mais relevante à medida que aumenta o teor de matéria orgânica dos solos. É, também, usada para a determinação de Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis, principalmente quando a determinação analítica é feita por titulação complexométrica com EDTA. A solução extratora

de cloreto de potássio tem, contudo, algumas desvantagens, destacando-se a possibilidade do entupimento de queimadores na espectrometria de absorção atômica, a contaminação de vidraria com potássio e a impossibilidade de determinar, no mesmo extrato, K^+ e Na^+ trocáveis. A extração dos cátions trocáveis com a solução de NH_4Cl 1 mol L^{-1} evita os problemas de contaminação e entupimento de queimadores, permitindo, também, a determinação de sódio e potássio, além de alumínio, cálcio e magnésio.

Os resultados dos cátions trocáveis obtidos com esse extrator são similares aos conseguidos por outros extratores, inclusive cloreto de potássio e acetato de amônio (SHUMAN e DUNCAN, 1990; STUANES et al., 1984). Por outro lado, a determinação de alumínio por titulação, empregada para extratos de KCl , não pode ser aplicada em extratos de cloreto de amônio, porque o efeito tamponante da mistura na faixa alcalina não permite viragem nítida dos indicadores (COSCIONE et al., 1998). Dessa forma, outro método analítico deve ser usado para a determinação do alumínio.

As determinações de cálcio, magnésio e alumínio podem ser feitas em espectrofotômetros de absorção atômica (AAS) ou de emissão em plasma (ICP-AES). Para a determinação de sódio e potássio, é preferível utilizar o fotômetro de chama. No AAS e ICP-AES, a temperatura da chama é muito mais alta, o que faz aumentar o grau de ionização desses elementos, diminuindo a intensidade das suas linhas de emissão atômica. Além disso, deve-se considerar, também, que a geometria do queimador do equipamento de absorção atômica é desfavorável para a sua aplicação em fotometria de emissão em chama. No caso do alumínio, a alternativa mais indicada é o uso do ICP-AES, pois nas condições geralmente encontradas nas determinações por AAS formam-se óxidos refratários que impossibilitam a determinação quantitativa desse elemento. A elevada temperatura do plasma soluciona esse problema. Embora seja possível utilizar óxido nitroso para elevar a temperatura da chama do AAS, o uso desse gás em laboratórios de análise de solo não é comum, pois envolve riscos e requer cuidados especiais para seu emprego em rotina.

Alternativamente, os laboratórios que não possuem equipamentos como o AAS e o ICP-AES podem determinar o Al trocável utilizando métodos espectrofotométricos, inclusive o que emprega o alaranjado de xilenol, descrito neste capítulo. A determinação de Al em solos com alaranjado de xilenol (AX), inicialmente proposta por PRITCHARD (1967), a partir dos estudos de OTOMO (1963), apresentava dois inconvenientes: interferência de Fe e necessidade de aquecer a solução para acelerar a reação de formação do complexo colorido Al-AX. O protocolo descrito a seguir baseia-se no trabalho de COSCIONE et al. (2000), desenvolvido a partir de trabalho de DODSON and JENNINGS

(1972), que empregaram etanol ao invés de aquecimento para acelerar a reação, o que tornou o procedimento bem mais conveniente para uso em laboratório de rotina de análise de solo. Através do ajuste de polinômios de 2.º grau à curva de calibração, foi possível ampliar a faixa útil de trabalho.

Nas condições estabelecidas, a interferência de outros elementos, normalmente encontradas nos extratos de cloreto de amônio, não é significativa. A reação está praticamente completa após duas horas e as leituras devem ser feitas em 555 nm, comprimento de onda de maior sensibilidade. As determinações podem ser efetuadas tanto em extratos de solos obtidos com NH_4Cl 1 mol L^{-1} , quanto com KCl 1 mol L^{-1} ou, ainda, NH_4NO_3 1 mol L^{-1} .

EXTRAÇÃO COM SOLUÇÃO DE CLORETO DE AMÔNIO

Aparelhos e material

1. Mesa agitadora com movimento circular-horizantal, rotação mínima de 220 rpm e bandejas de alumínio para três unidades de bandejas de isopor com 10 frascos.

- *Outros tipos de agitadores podem ser utilizados, desde que durante a agitação haja revolvimento contínuo da suspensão de solo.*

2. Bandejas de isopor para 10 frascos plásticos cilíndricos de 100 mL com tampa.

3. Dispensador para 50 mL.

4. Papel de filtro quantitativo de filtração lenta, faixa azul.

5. Balão volumétrico de 1 L e béquer, para o preparo da solução extratora.

6. Cachimbo para medidas de 5 cm^3 de solo.

7. Funis de haste curta.

Reagentes e soluções

1. Solução de cloreto de amônio 1 mol L^{-1} . Dissolver 53,5 g de NH_4Cl (p.a.) em água. Transferir a solução quantitativamente para o balão volumétrico de 1 L, completar o volume e homogeneizar.

Procedimento

1. Medir 5 cm³ de solo, transferindo para frasco plástico.
2. Adicionar 50 mL da solução extratora NH₄Cl 1 mol L⁻¹. Tampar os frascos e agitar por 5 minutos a 220 rpm.
3. Filtrar a suspensão e utilizar o filtrado na determinação dos elementos de interesse.
 - *Pode-se também deixar decantar os extratos durante a noite, para pipetar diretamente as alíquotas necessárias às determinações de alumínio, cálcio, magnésio, potássio e sódio, após a decantação das partículas sólidas.*

DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO E MAGNÉSIO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Aparelhos e material

1. Espectrofotômetro de absorção atômica, com lâmpadas de cátodo oco para cálcio e magnésio.
2. Pipetador para volumes de 1 mL.
3. Dispensador para volumes de 10 mL.
4. Bandejas com vários conjuntos de 10 frascos de vidro, com capacidade para 25 mL.

Reagentes e soluções

1. Solução-estoque de lantânio, com 100 g L⁻¹ de La. Pesar 117 g de La₂O₃ e transferir para béquer de 1 litro. Umedecer o óxido com água e juntar, aos poucos, 500 mL de HCl concentrado, em capela. Resfriar, transferir para balão volumétrico de 1 L, completar o volume com água destilada e homogeneizar.

2. Solução de trabalho com 1 g L⁻¹ de La. Transferir 10 mL da solução-estoque de La para um balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água.

3. Solução-padrão estoque de Ca, Mg, K, Na e Al. Limpar algumas aparas (ou fio) de alumínio metálico (Al) p.a., conforme descrito no capítulo 3. Pesar 0,2700 g do alumínio limpo e seco e transferir para um béquer de 450 mL, de forma alta. Proceder a sua dissolução, cuidadosamente, utilizando

cerca de 150 mL de HCl 2,0 mol L⁻¹, sob aquecimento brando e agitação. Preparar em béquer de 50 mL, uma suspensão de 5,0044 g de carbonato de cálcio (CaCO₃) p.a. em 25 mL de água e transferi-la quantitativamente, aos poucos, para o recipiente onde foi dissolvido o alumínio. Eliminar bem o CO₂ formado com agitação e leve aquecimento. Em seguida, pesar 0,4031g de óxido de magnésio (MgO) p.a., 0,5591 g de cloreto de potássio (KCl) p.a. e 0,4383 g de cloreto de sódio (NaCl) p.a. e transferir quantitativamente essas massas para o béquer de 450 mL que contém os padrões anteriormente dissolvidos com HCl. Após obter uma solução límpida, adicionar mais 150 a 200 mL de água e acrescentar 53,5 g de cloreto de amônio p.a. Dissolver o sólido sob agitação, transferir quantitativamente o conteúdo do béquer para um balão volumétrico de 1 L, completar o volume com água e homogeneizar.

- *Alternativamente, em lugar do óxido de magnésio, pode-se dissolver 0,2432g de magnésio metálico p.a., diretamente na solução de HCl contida no béquer de 450 mL. Entretanto, deve-se tomar cuidado ao manusear o magnésio metálico, em especial se finamente dividido, pois é um material muito reativo. Observar as normas de segurança do seu laboratório.*
- *Esta solução contém, por litro, 100 mmol_c de Ca²⁺, 20 mmol_c de Mg²⁺, 7,5 mmol_c de K⁺, 7,5 mmol_c de Na⁺ e 30 mmol_c de Al³⁺.*

4. Soluções-padrão de trabalho de Ca, Mg, K, Na e Al. Transferir 0,0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 mL da solução-estoque, para balões volumétricos de 50 mL, identificados respectivamente por A, B, C, D, E e F. Completar os volumes com a solução de NH₄Cl 1 mol L⁻¹ e homogeneizar. As soluções de trabalho utilizadas na construção da curva de calibração contêm as concentrações indicadas na Tabela 12.1.

Procedimento

1. Com o pipetador, retirar 1 mL dos extratos de NH₄Cl 1 mol L⁻¹, transferindo para frasco de vidro, de 25 mL. Acrescentar 10 mL da solução de La 1 g L⁻¹ e homogeneizar.

2. Proceder da mesma forma para os as soluções-padrão de trabalho, identificadas por A, B, C, D, E e F.

3. Realizar as leituras no espectrofotômetro de absorção atômica, seguindo as orientações do manual de instruções. Acertar o zero do aparelho com a solução A da curva de calibração.

Tabela 12.1 Preparo das soluções-padrão de trabalho utilizadas na obtenção da curva de calibração para Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ e Al^{3+} . As concentrações dessas soluções-padrão estão expressas em teores equivalentes no solo. Volume final: 50 mL

Solução-padrão	Volume da solução estoque	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	Al^{3+}
		mmol _c dm ⁻³				
A	0,0	0	0	0	0	0
B	1,0	20	4	1,5	1,5	6
C	2,0	40	8	3,0	3,0	12
D	3,0	60	12	4,5	4,5	18
E	4,0	80	16	6,0	6,0	24
F	5,0	100	20	7,5	7,5	30

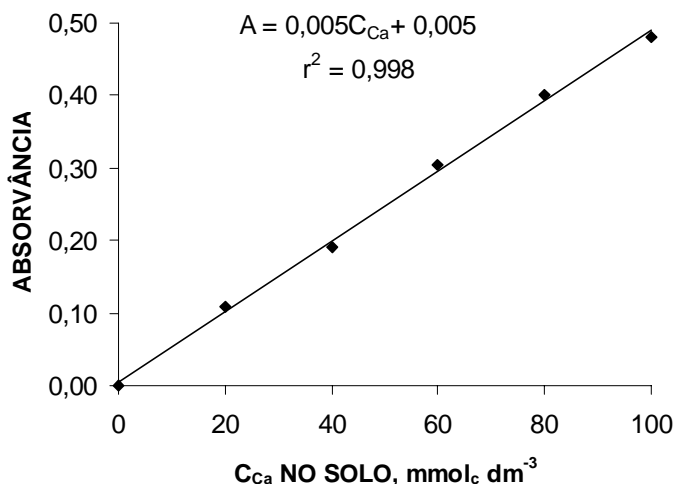


Figura 12.1 Exemplo de curva de calibração obtida para a determinação de cálcio em solo por absorção atômica em extrato de cloreto de amônio, utilizando um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo 5100 PC.

A figura 12.1 mostra a curva de calibração para o cálcio. A equação da reta apresentada é utilizada para calcular a concentração de cálcio no solo a partir das leituras de absorvância das amostras:

$$A = 0,005 C_{Ca} + 0,005$$

em que: A é o valor de absorvância e C_{Ca} é a concentração do cálcio no solo.

Assim:

$$C_{Ca} \text{ (no solo, mmol}_c \text{ dm}^{-3}\text{)} = 200A - 1$$

DETERMINAÇÃO DE SÓDIO E POTÁSSIO POR FOTOMETRIA DE CHAMA

Aparelhos e material

1. Fotômetro de chama.

Procedimento

1. Acertar o zero do aparelho com a solução de trabalho A (Tabela 12.1) e o 80 com a solução de trabalho F. Ler diretamente no fotômetro de chama as soluções-padrão de trabalho.

- *Seguir as instruções constantes do manual do aparelho para maiores detalhes da calibração e leitura.*

2. Fazer o gráfico da curva de calibração, correlacionando os resultados das leituras com as concentrações de potássio e sódio no solo (Tabela 12.1). É conveniente construir a curva para verificar se o ajuste dos pontos está satisfatório (Figura 12.2).

3. Proceder à leitura da prova em branco e das amostras da mesma maneira que às das soluções de trabalho.

- *Também podem ser utilizadas as soluções diluídas com solução de lantânio (1 mL do extrato de NH_4Cl + 10 mL da solução 1 g L^{-1} de lantânio), preparadas para a determinação de Ca e Mg. Nesse caso, as soluções utilizadas na obtenção da curva de calibração devem ser igualmente diluídas com a solução de lantânio.*

4. Com os valores de intensidade (leitura) das amostras, calcular a concentração de potássio ou sódio no solo.

A figura 12.2 apresenta uma curva de calibração para potássio, obtida por fotometria de chama. A equação da reta da figura 12.2 é utilizada para calcular a concentração de potássio no solo a partir das leituras de intensidade das amostras:

$$I = 10,72 C_K - 0,048$$

em que: I o valor de intensidade e C_K a concentração do potássio no solo. Assim:

$$C_K \text{ (no solo, mmol}_c \text{ dm}^{-3}) = 0,093 I + 0,0045$$

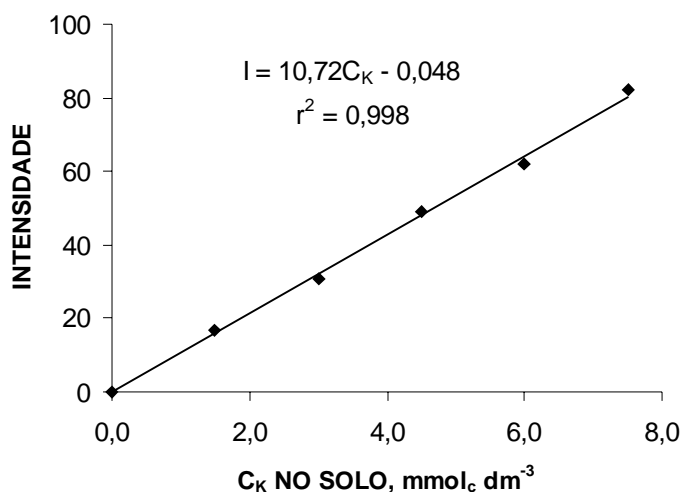


Figura 12.2 Exemplo de curva de calibração obtida para a determinação de potássio em solo por fotometria de chama em extrato de cloreto de amônio, utilizando um fotômetro Micronal, modelo B262.

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE ALUMÍNIO

Aparelhos e material

1. Espectrofotômetro, fotômetro de absorção molecular ou colorímetro.
2. Medidor de pH.
3. Bandejas de isopor, com 10 frascos plásticos cilíndricos de 100 mL.

- *Podem, também, ser utilizados outros frascos, de no mínimo 50 mL. Contudo, frascos maiores permitem a agitação sem a necessidade de colocar tampa.*

4. Provetas, béqueres e balões volumétricos.

Reagentes e soluções

1. **Álcool etílico** p.a., mínimo 99,5% v/v.

2. **Solução-estoque de alaranjado de xilenol (sal tetrassódico) 0,2 mmol L⁻¹, em tampão acetato de sódio/ácido acético, em pH 3,4.** Dissolver 0,16 g ($\pm 0,01$ g) de alaranjado de xilenol em 50 mL de água deionizada e transferir quantitativamente para um balão de 1 L com mais 100 mL de água. Separadamente, em um béquer de 1 L, adicionar 50 g de acetato de sódio p.a., dissolver em cerca de 300 mL de água deionizada, acrescentar lentamente 450 mL de ácido acético glacial e homogeneizar. Verificar o pH, que deve estar na faixa de $3,4 \pm 0,1$. Se não estiver, ajustar para essa faixa, utilizando gotas de HCl 1 mol L⁻¹ ou adicionando porções de aproximadamente 0,1 g de acetato de sódio sólido até atingir o intervalo desejado de pH. Em seguida, transferir quantitativamente a solução-tampão (ácido acético/acetato de sódio) para o balão volumétrico de 1 L que contém a solução de alaranjado de xilenol, adicionar 1 mL de clorofórmio (CHCl₃) como preservante e completar o volume com água. Homogeneizar cuidadosamente e armazenar sob refrigeração, em frasco de polietileno.

- *A solução pode ser estocada até por quatro meses se for armazenada segundo as recomendações.*

3. **Solução etanólica de alaranjado de xilenol.** Transferir, com proveta, 520 mL de etanol para um balão de 1 L, adicionando a seguir 200 mL da solução-estoque de alaranjado de xilenol em tampão ácido acético/acetato de sódio. As soluções devem ser colocadas exatamente nesta ordem para facilitar a homogeneização. Completar o volume para 1 L com água, lentamente e com agitação. Deixar repousar por 30 minutos antes de usar.

- *Cada litro desta solução etanólica de alaranjado de xilenol permite a realização de até 40 determinações de alumínio. Entretanto, é preciso ressaltar que se deve construir uma curva de calibração para cada lote de solução de alaranjado de xilenol preparado.*

- *A solução pode ser preparada diariamente ou estocada até por 15 dias para utilização conforme a necessidade de cada laboratório.*

Procedimento

1. Transferir uma alíquota de 1 mL de extrato de solo para frascos plásticos de 100 mL. Proceder igualmente com as soluções-padrão de trabalho (Tabela 12.1).

2. Com o dispensador adicionar 25 mL da solução de alaranjado de xilenol. Homogeneizar. Deixar em repouso por duas horas.

3. Realizar as leituras no espectrofotômetro UV-Vis, em 555 nm, iniciando-se pelas soluções-padrão.

- *Nesse procedimento, a utilização de acessórios que possuam bombas peristálticas ou equipamentos semelhantes usados para a introdução de alíquotas para a leitura no espectrofotômetro, pode resultar na formação de bolhas no interior da cela espectrofotométrica, causadas pela presença de etanol na mistura reagente. Como em qualquer medida espectrofotométrica, deve-se evitar a presença de um meio absorvente não uniforme. Assim, recomenda-se lavar o sistema com uma mistura 50% (v/v) etanol-água antes de realizar qualquer medida, o que deve ser feito até que o equipamento entre em regime e não apresente mais flutuações. Ao terminar as medidas deve-se lavar as celas espectrofotométricas e os dutos do amostrador com bastante água deionizada.*

4. Ajustar a curva de calibração, conforme a apresentada na Figura 12.3.

O ajuste da equação do segundo grau e o cálculo das concentrações nas amostras podem ser feitos com calculadora científica, computador avulso ou no próprio computador do espectrofotômetro.

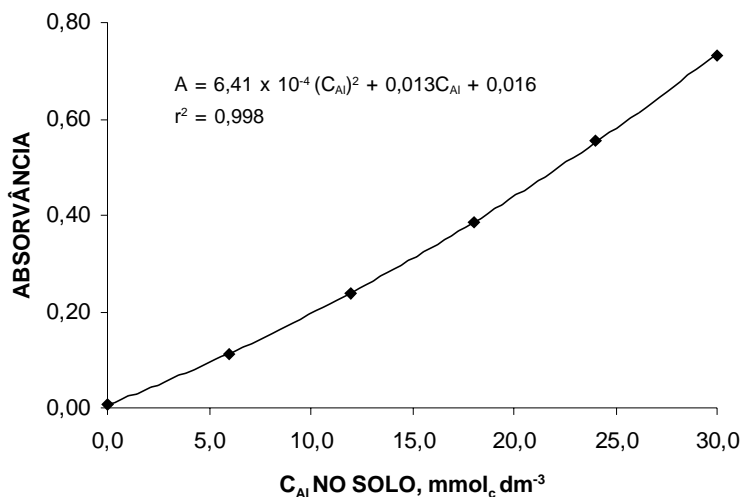


Figura 12.3. Representação gráfica de uma curva de calibração e ajuste polinomial para a determinação espectrofotométrica de alumínio em solo, utilizando um espectrofotômetro Hitachi modelo U-2000.

DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO, MAGNÉSIO E ALUMÍNIO POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA EM PLASMA (ICP-AES)

Procedimento

1. Ajustar o ICP-AES para as linhas espectrais do alumínio, cálcio e magnésio em 308,215, 317,933 e 279,079 nm respectivamente. Outras linhas espectrais disponíveis podem ser utilizadas, alternativamente, desde que não haja problemas de interferência. As demais condições de operação devem ser otimizadas dependendo do tipo e da marca do aparelho. Consultar o manual de operação do seu equipamento para maiores detalhes.

- *A parte óptica do espectrômetro de emissão atômica em plasma de argônio deve ser mantida sob vácuo ou estar sob fluxo de gás inerte (geralmente nitrogênio).*
- *Dar preferência para nebulizadores que suportem alto teor salino e soluções viscosas, a fim de evitar problemas de entupimentos.*

2. Usar corretor de fundo, de acordo com as instruções operacionais do equipamento.

3. Construir a curva de calibração utilizando as soluções-padrão de trabalho (Tabela 12.1). Normalmente, os espectrômetros de emissão em plasma calculam a regressão da curva de calibração. A figura 12.4 apresenta um exemplo da determinação de alumínio por ICP-AES.

4. Realizar as leituras diretamente no extrato de solo.

- *Recomenda-se testar previamente qualquer modificação eventualmente introduzida no método, comparando os resultados com os do método aqui descrito.*

Os cálculos de concentração das amostras podem ser feitos através da equação da reta ou pelo programa do próprio ICP-AES. De acordo com a equação da reta apresentada na figura 12.4, a concentração de alumínio pode ser obtida a partir das leituras de intensidade das amostras:

$$I = 0,326 C_{Al} - 0,063$$

em que: I o valor de intensidade e C_{Al} a concentração do alumínio no solo.

Assim:

$$C_{Al} \text{ (no solo, mmol}_c \text{ dm}^{-3}) = 3,067 I + 0,193.$$

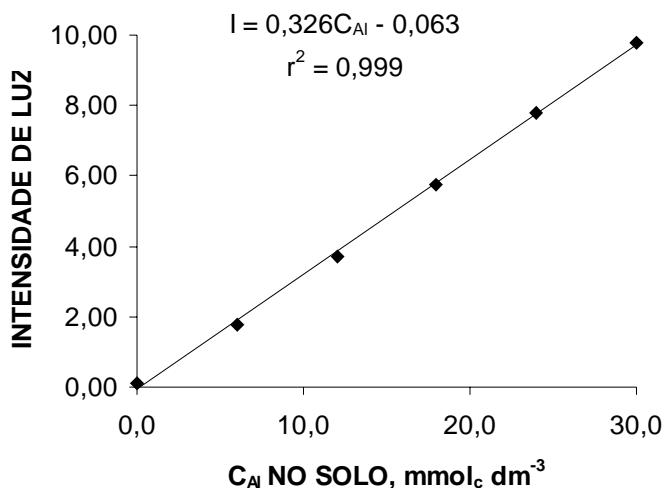


Figura 12.4. Representação gráfica da curva de calibração obtida por determinação de alumínio com ICP-AES, usando extratos em cloreto de amônio. Essas medidas foram realizadas em um espectrômetro de detecção simultânea marca Jobin Yvon, modelo JY 50P, com correção de fundo.

As condições operacionais do ICP-AES utilizadas para a construção da curva apresentada na figura 12.4, foram as seguintes: frequência de 40,68 MHz, potência de 1000 W, vazão de argônio de 12 L min⁻¹ para a alimentação do plasma e nebulizador do tipo fluxo cruzado (*cross-flow*).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BACCAN, N.; ANDRADE, J.C. de; GODINHO, O.E.S.; BARONE, J.S. *Química analítica quantitativa elementar*. 2.ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1985. p.132 e 159.
- COSCIONE, A.R.; ANDRADE, J.C. de; RAIJ, B. van. Revisiting titrations procedures for the determination of exchangeable acidity and exchangeable aluminum in soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.29, p.973-1982, 1998.
- COSCIONE, A.R.; ANDRADE, J.C. de; RAIJ, B. van; ABREU, M. F. de. An improved analytical protocol for the routine spectrophotometric determination of exchangeable aluminum in soil extracts. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.31, p.2027-2037, 2000.
- DODSON, A.; JENNINGS, V. J. Semi-automated determination of aluminum with xylenol orange. *Talanta*, Amsterdam, v.19, p.801-803, 1972.
- OTOMO, M. The spectrophotometric determination of aluminum with xylenol orange. *Bulletin of Chemical Society of Japan*, Tokyo, v.36, p.809-813, 1963.
- PRITCHARD, D. T. Spectrophotometric determination of aluminum in soil extracts with xylenol orange. *Analyst*, London, v.92, p.103-106, 1967.
- RAIJ, B. van; GROHMANN, F. Densidade global de solos medida com anel volumétrico e por cachimbagem de terra fina seca ao ar. *Bragantia*, Campinas, v.48, n.1, p.125-130, 1989.
- RAIJ, B. van. *Fertilidade do solo e adubação*. São Paulo: Agronômica Ceres, 1991. p.32-36,
- SHUMAN, L.M.; DUNCAN, R. R. Soil exchangeable cations and aluminum measured by ammonium chloride, potassium chloride and ammonium acetate. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.21, p.1217-1228, 1990, 1984.
- STUANES, A. O.; OGNER, G.; OPEM, M. Ammonium nitrate as extractant for soil exchangeable acidity and aluminum. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.15, p.773-778, 1984.

Capítulo 13

DETERMINAÇÃO DE ALUMÍNIO, CÁLCIO E MAGNÉSIO TROCÁVEIS EM EXTRATO DE CLORETO DE POTÁSSIO

Heitor Cantarella

Instituto Agronômico, Centro de Solos e Recursos Agroambientais, Caixa Postal 28, 13001-970 Campinas (SP).

Bernardo van Raij

Embrapa Meio Ambiente, Caixa Postal 69, 13820-000 Jaguariúna (SP).

Aline Renée Coscione e João Carlos de Andrade

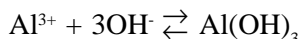
Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Caixa Postal 6154, 13083-970, Campinas (SP).

PRINCÍPIOS

A exemplo da solução de cloreto de amônio (Capítulo 12), a solução de cloreto de potássio, um sal neutro, permite a extração de cátions do solo pelo processo de troca iônica, sendo utilizada para as determinações dos cátions trocáveis alumínio (Al^{3+}), cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}). Esse extrator é boa opção para laboratórios que realizam a determinação do Al trocável e não dispõem de espectrofotômetro de absorção atômica para a determinação de cálcio e magnésio, e utilizam o método da titulação com EDTA. A titulação de Ca e Mg com EDTA não apresenta uma viragem muito nítida em extratos de NH_4Cl , inclusive os obtidos pelo processo de extração com resina (Capítulo 11), devido ao tamponamento dessa solução, que dificulta alcançar os valores de pH elevados necessários para o método titulométrico.

O extrato de KCl passou a ter interesse na análise de solo por permitir a determinação direta do alumínio trocável, através de uma simples titulação acidimétrica, quando essa determinação se tornou referência para a calagem

de solos tropicais (KAMPATH, 1970). O alumínio em solução ácida ocorre principalmente como o cátion trivalente, Al^{3+} . Na realidade esse cátion é consequência da acidez do solo que, sendo muito elevada, dissolve o alumínio de compostos insolúveis. Na prática, o Al^{3+} em solução é um cátion ácido e pode ser titulado com solução de hidróxido de sódio (McLEAN, 1965). A reação de interesse é a seguinte:



Um indicador adequado é necessário para determinar o ponto de viragem da titulação do alumínio com hidróxido de sódio. O azul de bromotimol tem sido comumente empregado. No entanto, COSCIONE et al. (1988) mostraram que o vermelho de fenol produz resultados mais precisos e reprodutíveis na titulação de extratos de KCl com NaOH.

Em solos minerais, a maior parte da acidez titulada em extratos de KCl é devida ao alumínio e, por essa razão, a acidez extraída pelo KCl é, em geral, considerada como alumínio trocável, embora, a rigor, ela represente a acidez trocável. Em alguns extratos de solos obtidos com a solução de KCl 1 mol L^{-1} é possível detectar a presença de acidez de outras origens, desprezível em solos minerais, porém importante em solos com teores elevados de matéria orgânica. Nos casos em que for necessária a determinação isolada do alumínio trocável, é melhor utilizar um método específico, como o espectrofotométrico do alaranjado de xilenol em extrato de NH_4Cl (Capítulo 12) ou a espectrometria de plasma, em extratos de KCl ou de NH_4Cl .

A solução de KCl é, também, eficaz para extrair cálcio e magnésio trocáveis do solo. Em solos do Estado de São Paulo, os teores de Ca e Mg trocáveis obtidos com o extrato de KCl são similares aos determinados em extratos de NH_4Cl ou resina de troca iônica. A solução de KCl é indicada, especialmente, para a determinação por titulação complexométrica com EDTA. Porém, esses cátions podem também ser determinados por espectrofotometria de absorção atômica ou por espectrometria de plasma, embora a alta concentração de KCl no extrato possa provocar, ocasionalmente, o entupimento dos capilares dos nebulizadores convencionais.

O EDTA é um composto usado em titulações complexométricas de metais (HEALD, 1965; FLASCHKA, 1967), formando complexos com constante de estabilidade diferentes para os diversos metais. Os valores dos logaritmos dessas constantes são 10,96 para o Ca e 8,69 para o Mg, o que determina a complexação do cálcio antes do magnésio. Usam-se indicadores metalocromáticos para estabelecer a viragem. No procedimento descrito neste

capítulo, são indicados o calcon para Ca e o negro de eriocromo T para Ca + Mg, obtendo-se o Mg por diferença. Como os teores de magnésio são em geral muito mais baixos que os de cálcio, a determinação de Mg por diferença é um dos pontos fracos da determinação. Na reação de complexação do EDTA com o Ca e o Mg, 1 mol de EDTA complexa o equivalente a 2 mol de carga de cada metal.

Nas titulações de Ca e de Ca + Mg, são importantes o pH, os indicadores e os agentes mascarantes de interferências. O Ca é determinado em pH 12,5 e Ca + Mg em pH 10. Dentre os metais que interferem na titulação com EDTA, destacam-se cobre, ferro, zinco, manganês e alumínio, alguns complexando o indicador. A interferência pode ser eliminada pelo uso de cianeto de potássio. A interferência de ferro, alumínio e manganês pode ser eliminada, também, com trietanolamina. Outro problema apresentado pelos indicadores calcon e eriocromo T é sua fácil oxidação, evitada pelo uso de cloridrato de hidroxilamina.

EXTRAÇÃO COM KCl

Aparelhos e material

1. Mesa agitadora com movimento circular-horizontal, com rotação mínima de 220 rpm, e bandejas de alumínio para três unidades de bandejas de isopor com dez frascos.

- *Podem ser usados outros agitadores, compatíveis com os tipos de frascos que serão utilizados.*

2. Bandejas de isopor com 10 frascos plásticos cilíndricos de 100 mL, com tampa.

3. Cachimbo para medida de 5 cm³ de terra.

4. Funis de haste curta.

5. Estante para funis.

6. Papel de filtro Whatman n.º 42 ou similar, com 5,5 cm de diâmetro.

Solução

1. Solução de cloreto de potássio (KCl) p.a. 1 mol L⁻¹. Dissolver 74,5 g do sal em água, completando o volume a 1 litro em balão volumétrico. Verificar o pH, que deve estar abaixo de 5,5. Se estiver acima, corrigir com HCl até o valor de 5,5.

- *A qualidade do KCl pode influenciar o resultado da acidez trocável ou alumínio extraído do solo. Vários lotes de reagentes vendidos como padrão p.a. apresentaram um poder tamponante que comprometia seu uso para esta determinação. Valores de pH acima de 5,5 indicam a presença de carbonato, que reduz a extração de alumínio (CANTARELLA et al., 1981).*

Preparo dos extratos

1. Transferir 5 cm³ de terra para frasco plástico cilíndrico de 100 mL.
2. Acrescentar 50 mL de solução de KCl 1 mol L⁻¹.
3. Agitar durante 5 minutos e filtrar imediatamente, recebendo o filtrado em frascos cilíndricos de 100 mL.

- *Pode-se também deixar decantar os extratos durante a noite, para pipetar diretamente as alíquotas necessárias às determinações de alumínio, cálcio e magnésio, após a decantação das partículas sólidas. Se essa for a decisão, há alternativas para ajustar esse protocolo, desde que as proporções de solo:extrator sejam mantidas.*

DETERMINAÇÃO DO ALUMÍNIO TROCÁVEL

Aparelhos e material

1. Pipetador ou pipeta volumétrica, para volume de 25 mL.
2. Bandejas de isopor com 10 frascos plásticos cônicos truncados de 80 mL, com tampa.
3. Bureta.
4. Pipetas volumétricas, balões volumétricos, pipetadores para uso no preparo e transferência de soluções.
5. Agitador magnético.

Soluções

1. **Vermelho de fenol.** Dissolver 100 mg do vermelho de fenol em 2,85 mL de uma solução de NaOH 1 mol L⁻¹ e completar para 100 mL com água desmineralizada.

• *Esse volume de base serve para desprotonar o vermelho de fenol, fazendo com que ele se torne solúvel. Alternativamente, a solução pode ser preparada em etanol, mas a solução final deve ser de 70% - 90% em álcool. Outros indicadores que podem ser usados são a fenolftaleína (0,5 g em 100 mL de etanol) ou o azul de bromotimol (dissolver 1 g em 25 mL de etanol, completando o volume a 100 mL com água). O vermelho de fenol revelou-se mais adequado que os outros dois, fornecendo resultados mais precisos (COSCIONE et al., 1998).*

2. Solução padronizada de NaOH contendo 0,025 mol L⁻¹. Essa solução pode ser preparada a partir de uma solução de 10 mol L⁻¹ de NaOH (400 g de NaOH em 1 L de solução): diluir 2,5 mL da solução de NaOH 10 mol L⁻¹ em água e completar o volume a 1 L. Padronizar a solução com biftalato de potássio e guardá-la em frasco de polietileno com a tampa conectada a um tubo adaptado contendo ascarita (mistura de hidróxido de sódio e amianto), para evitar que a solução de NaOH absorva CO₂ da atmosfera.

Para determinar a concentração da solução de NaOH, pesar, com precisão de 0,0001 g, cerca de 0,2 g de biftalato ácido de potássio p.a. (KHC₈H₄O₄, massa molar: 204,23 g mol⁻¹), seco em estufa a 110 °C por 60 minutos e esfriado em dessecador. Dissolver, em béquer de 250 mL, o biftalato em 50 mL de água destilada ou desionizada a 50-70 °C, previamente fervida para eliminar o CO₂; adicionar 1 ou 2 gotas de fenolftaleína alcoólica e, em seguida, gota a gota, a solução de NaOH a ser padronizada (≅0,025 mol L⁻¹) contida em bureta, até a viragem de incolor para levemente róseo. Repetir essa titulação três vezes e anotar os volumes gastos, em mL. Com o volume médio de NaOH gasto na titulação, calcular a concentração da solução usando a equação:

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{Bi}}}{0,20423 \times V_{\text{NaOH}}}$$

em que:

C_{NaOH} é a concentração exata de NaOH em mol L⁻¹, m_{Bi} é a massa de biftalato ácido de potássio usada, em g, e V_{NaOH} é o volume, de NaOH gasto na titulação, em mL.

• *Pode ser mais conveniente ajustar a concentração da solução de NaOH a exatamente 0,025 mol L⁻¹. Isso evita cálculos posteriores mas não é obrigatório. Para tal, preparar inicialmente, uma solução de NaOH com concentração um pouco maior que*

0,025 mol L⁻¹, transferindo cerca de 2,6 mL da solução de NaOH 10 mol L⁻¹ e diluindo a 1 L. Em seguida, após a padronização, conhecendo a concentração exata dessa solução, acrescentar água para acertar a exatamente 0,025 mol L⁻¹.

Procedimento

1. Pipetar 25 mL do extrato de KCl, transferindo para frasco plástico cônico truncado de 80 mL. Acrescentar 3 gotas do indicador vermelho de fenol.

2. Titular com a solução de NaOH 0,025 mol L⁻¹, agitando com o agitador magnético, até viragem do indicador de amarelo para vermelho.

3. Proceder igualmente para prova em branco, que deve ser descontada dos resultados obtidos para solos.

4. Cálculo:

$$\text{Al}^{3+} (\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}) = \frac{(\text{V}_{\text{am}} - \text{V}_{\text{br}}) \times \text{C}_{\text{NaOH}} \times 50 \times 1.000}{25 \times 5}$$

sendo:

V_{am} e V_{br} os volumes, em mL, de solução de NaOH gastos nas titulação da amostra e do branco, respectivamente; C_{NaOH} , a concentração, em mol L⁻¹, da solução de NaOH. Os fatores correspondem ao volume total de extrato de KCl (50 mL), ao fator para converter cm³ a dm³ (1.000), à alíquota titulada do extrato de KCl (25 mL) e ao volume de solo analisado (5 cm³). Se a concentração da solução de NaOH for exatamente 0,025 mol L⁻¹, a fórmula pode ser simplificada para:

$$\text{Al}^{3+} (\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}) = (\text{V}_{\text{am}} - \text{V}_{\text{br}}) \times 10$$

DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO E MAGNÉSIO POR TITULAÇÃO COM EDTA

Aparelhos e material

1. Pipetador para 10 mL.
2. Bandejas de isopor com 10 frascos plásticos cônicos truncados de 80 mL.

3. Dispensador para volumes variáveis.
4. Agitador magnético.
5. Bureta.

Reagentes e soluções

1. Solução de EDTA 0,005 mol L⁻¹. Dissolver 1,861 g do sal dissódico do EDTA (EDTA-2Na, massa molar = 372,2 g mol⁻¹) - previamente seco em estufa a 70-80 °C por duas horas e seco em dessecador - em água, transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 1 L, acrescentar água até cerca de 800 mL, agitar até dissolver o sal, completar o volume a 1.000 mL e homogeneizar.

2. Negro de eriocromo T a 5 g L⁻¹. Dissolver 0,5 g do indicador e 4,5 g de cloridrato de hidroxilamina em metanol, completando o volume a 100 mL. Transferir a solução para frasco plástico, protegido da luz com papel alumínio e guardar em geladeira.

3. Calcon a 5 g L⁻¹. Dissolver 0,5 g do indicador e 4,5 g de cloridrato de hidroxilamina em metanol (reagente tóxico), completando o volume a 100 mL. Transferir a solução para frasco plástico, protegido da luz com papel alumínio e guardar em geladeira. Esta solução deve ser renovada semanalmente.

4. Solução-coquetel de hidróxido de sódio. Dissolver 200 g de NaOH em água, acrescentar 100 mL de trietanolamina e 5 g de cianeto de potássio previamente dissolvido em água alcalinizada com NaOH, completar o volume a 1 litro em balão volumétrico e homogeneizar. Guardar em frasco plástico.

• *O cianeto de potássio é um reagente letal e deve ser manuseado em meio alcalino. Deve-se trabalhar com a solução-coquetel com muito cuidado; nunca usá-la em meio neutro ou ácido. Não pipetar a solução com a boca e usar luvas apropriadas. Seguir as normas de segurança do laboratório e tomar a precaução de destruir o cianeto antes de descartar os resíduos (LENGA, 1985; ARMOUR, 1991).*

• *Tratamento dos resíduos de cianeto. Os resíduos contendo cianeto devem ser recolhidos em um frasco de plástico de 5 L com tampa e mantidos em pH alcalino (pH >10), até serem tratados com solução de hipoclorito de sódio. Para tal, em uma*

capela bem ventilada e usando luvas, avental e óculos de segurança, colocar os resíduos a serem tratados em balde de plástico. Se os resíduos contiverem mais de 2% (m/v) de cianeto, diluir com água alcalinizada até que a concentração fique abaixo desse valor. Em seguida, para cada 50 mL de solução contendo cianeto, adicionar lentamente 5 mL de NaOH 10% (m/v) e cerca de 100 mL de água sanitária comercial. Deixar a mistura em repouso por uma noite e testar a presença de CN⁻ recolhendo cerca de 1 mL da mistura tratada em um tubo de ensaio e adicionando 5 gotas de uma solução saturada de sulfato ferroso recentemente preparada. Aquecer à ebulição por 30 segundos, resfriar à temperatura ambiente, adicionar 5 gotas de uma solução 1% (m/v) de cloreto férrico e acidificar levemente com HCl 1+1 (v/v). Se ainda houver cianeto na mistura em tratamento, será formado um precipitado azul-escuro de ferrocianeto férrico (azul da prússia). Caso haja pouco cianeto, obtém-se primeiramente uma solução verde, que precipita ao ser deixada em repouso por algum tempo. Quando não houver mais a formação de precipitado, os resíduos poderão ser descartados com um volume 50 vezes maior de água (LENGA, 1985; ARMOUR, 1991).

5. Solução-tampão pH 10. Dissolver em água 68 g de cloreto de amônio p.a., acrescentar 570 mL de solução de hidróxido de amônio concentrado p.a., 0,61 g de sulfato de magnésio (MgSO₄.7H₂O) p.a., 0,93 g do sal dissódico do EDTA, 5 g de cianeto de potássio (KCN) p.a. previamente dissolvido em água alcalinizada e 100 mL de trietanolamina p.a. Completar o volume a 1 litro e homogeneizar. Pipetar 10 mL da solução-tampão (**Cuidado! Solução cáustica e venenosa. Usar sempre bulbo de borracha para pipetar**). Acrescentar cerca de 100 mL de água, 6 gotas do indicador negro de eriocromo T e titular com a solução de EDTA 0,005 mol L⁻¹ até viragem de vermelho vinho para azul. O número de mililitros gastos multiplicados por 0,184 representa a massa, em gramas, de EDTA a ser adicionada à solução-tampão para complexar todo o Mg livre e equilibrar a relação Mg:EDTA.

Procedimento

1. Com o pipetador, retirar duas alíquotas de 10 mL do extrato de KCl, transferindo para frascos cônicos truncados de 80 mL.

2. Adicionar, com o uso do dispensador, 2 mL da solução-coquetel de hidróxido de sódio e 5 gotas de calcon. Titular imediatamente o Ca com a solução de EDTA 0,005 mol L⁻¹ até viragem de vermelho-rosado para azul. Titular, também, prova em branco e descontar o valor obtido dos resultados para extratos de solo.

3. À outra alíquota, adicionar 2 mL da solução-tampão pH 10 e, após alguns minutos, 5 gotas do indicador negro de eriocromo T. Titular Ca + Mg com a solução de EDTA 0,005 mol L⁻¹, até viragem de vermelho-vinho para azul. Titular, também, a prova em branco e descontar o valor obtido dos resultados dos extratos de solo.

- *A viragem do negro de eriocromo T é lenta. Por isso, a titulação deve ser feita cuidadosamente, gota a gota, ao aproximar-se do final. É conveniente que o analista pratique a viragem com soluções-padrão. A viragem não é nítida em presença apenas de cálcio, daí a razão de se ter uma quantidade de Mg-EDTA na solução-tampão.*

4. Cálculos:

$$C_{\text{Ca}} \text{ ou } C_{(\text{Ca} + \text{Mg})}, \text{ em mmol}_c \text{ dm}^{-3} = \frac{(V_{\text{am}} - V_{\text{br}}) \times C_{\text{EDTA}} \times 2 \times 50 \times 1.000}{10 \times 5}$$

sendo:

V_{am} e V_{br} os volumes, em mL, de solução de EDTA gastos para titular a amostra e a prova em branco, respectivamente; C_{EDTA} , a concentração de EDTA, em mol L⁻¹ (ou mmol mL⁻¹). As constantes da fórmula correspondem ao fator para converter mmol de EDTA em mmol de carga (2 mmol_c por mmol de EDTA), ao volume total de extrato de KCl (50 mL), ao fator para converter cm³ a dm³ (1.000 cm³ dm⁻³), à alíquota do extrato titulada (10 mL) e ao volume de solo analisado (5 cm³).

Considerando que a concentração da solução de EDTA é 0,005 mol L⁻¹, a fórmula pode ser simplificada para:

$$C_{\text{Ca}} \text{ ou } C_{(\text{Ca} + \text{Mg})}, \text{ em mmol}_c \text{ dm}^{-3} = (V_{\text{am}} - V_{\text{br}}) \times 10$$

DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO E MAGNÉSIO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Aparelhos e material

1. Espectrofotômetro de absorção atômica, com lâmpadas de cátodo oco para cálcio e magnésio.
2. Pipetador para volumes de 1 mL.
3. Bandejas com vários conjuntos de 10 frascos de vidro, com capacidade para 25 mL.

Reagentes e soluções

1. Solução-estoque de lantânio, com 100 g L⁻¹ de La. Pesar 117 g de La₂O₃ e transferir para um balão volumétrico de 1 L. Umedecer o óxido com água e juntar, aos poucos, 500 mL de HCl concentrado. Resfriar, completar o volume para 1 L com água e homogeneizar.

2. Solução de trabalho com 1 g L⁻¹ de La. Transferir 10 mL da solução-estoque de La para um balão volumétrico de 1 L e diluir até a marca, com água.

3. Solução-padrão-estoque de cálcio e magnésio. Pesar 5,0044 g de carbonato de cálcio (CaCO₃) p.a., previamente secos durante duas horas em estufa a 105-110 °C e resfriados em dessecador, e 0,2432 g de magnésio metálico (Mg) p.a. Dissolver esses reagentes em um béquer, usando 140 mL de HCl 1 mol L⁻¹ e transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 1 L. Completar o volume com a solução de KCl 1 mol L⁻¹ e homogeneizar. Esta solução contém, por litro, 100 mmol_c de Ca²⁺ e 20 mmol_c de Mg²⁺.

4. Branco e soluções-padrão de trabalho contendo cálcio e magnésio. Transferir 0,0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 mL da solução-estoque, para balões volumétricos de 50 mL, identificados, respectivamente, por A, B, C, D, E e F. Completar os volumes com a solução de KCl 1 mol L⁻¹ e homogeneizar. A tabela 13.1 apresenta as soluções de trabalho utilizadas na construção de curvas de calibração.

Tabela 13.1 Soluções utilizadas na preparação das curvas-padrão para Ca^{2+} e Mg^{2+}

Solução-padrão	Volume da solução estoque em 50 mL	Concentração de Ca e Mg (¹)	
		Ca	Mg
	mL	mmol _c dm ³	
A	0,0	0	0
B	1,0	20	4
C	2,0	40	8
D	3,0	60	12
E	4,0	80	16
F	5,0	100	20

(¹) Valores de concentração expressos em termos de concentração de Ca e Mg no solo levam em consideração um fator de diluição de 10 (5 g de solo em 50 mL de solução de KCl).

Procedimento

1. Com o pipetador, retirar 1 mL do extrato de KCl 1 mol L^{-1} , transferindo para frasco de vidro de 25 mL. Acrescentar 10 mL da solução contendo 1 g L^{-1} de La e homogeneizar.

2. Para preparar a curva de calibração, pipetar também 1 mL das soluções-padrão de trabalho, identificadas por A, B, C, D, E e F, e proceder como no item 1.

3. Realizar as leituras no espectrofotômetro de absorção atômica, seguindo as orientações do manual de instruções. Acertar o zero do aparelho com a solução A da curva de calibração. Para curvas de calibração com concentrações de Ca e Mg expressas em termos de solo, o cálculo é:

$$C_{\text{Ca (ou Mg)}}, \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3} = A \times f$$

em que:

A, é a absorvância lida no espectrofotômetro de absorção atômica; **f**, o fator para transformar a leitura de absorvância em concentração ($f = 1/\text{coeficiente linear da reta padrão, em } \text{dm}^3 \text{ mmol}_c^{-1}$).

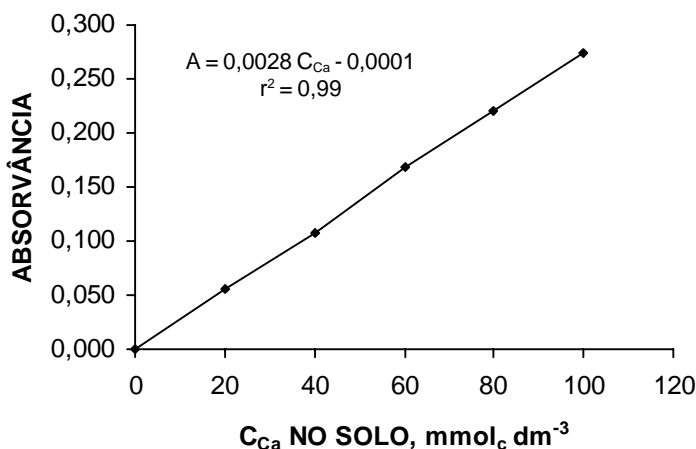


Figura 13.1. Reta de calibração para Ca, com concentração expressa em termos de solo. Fator f ($1/0,00280$) = 357,1.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARMOUR, M. A. *Hazardous laboratory chemical disposal guide*. Boca Raton : CRC Press, 1991. p.20-121.
- CANTARELLA, H.; DECHEN, A.R.; RAIJ, B. van. Influência da origem do cloreto de potássio utilizado em extrações de amostras de solos nos resultados de alumínio trocável. *Bragantia*, Campinas, v.40, p.189-192, 1981.
- COSCIONE, A.R.; ANDRADE, J.C. de; RAIJ, B. van. Revisiting titration procedures for the determination of exchangeable acidity and exchangeable aluminum in soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.29, p.1973-1982, 1998.
- FLASCHKA, H.A. EDTA titration - An introduction to theory and practice. 2nd ed., Oxford : Pergamon Press, 1967. 144p.
- HEALD, W.R. Calcium and magnesium. In: BLACK, C.A. (Ed.). *Methods of soil analysis*. Part 2. Madison : *American Society of Agronomy*, 1965. p.999-1010.
- KAMPRATH, E.J. Exchangeable aluminum as a criterion for liming leached mineral soils. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, v.34, p.252-254, 1970.
- LENGA, R.E. (Ed.) *The Sigma-Aldrich library of chemical safety data*. Milwaukee : Sigma-Aldrich Chemical, 1985. 4098p.
- McLEAN, E.O. Aluminum. In: BLACK, C.A. (Ed.). *Methods of soil analysis*. Part 2. Madison : *American Society of Agronomy*, 1965. p. 978-998.



Capítulo 14

DETERMINAÇÃO DE SULFATO EM SOLOS

Heitor Cantarella

Instituto Agronômico, Centro de Solos e Recursos Agroambientais, Caixa Postal 28, 13001-970 Campinas (SP).

Luís Ignácio Prochnow

ESALQ/USP, Departamento de Solos e Nutrição de Plantas, Caixa Postal 9, 13418-900 Piracicaba (SP).

PRINCÍPIOS

O sulfato ($S-SO_4^{2-}$) representa a maior fração do S inorgânico nos solos, em geral, prontamente disponível às plantas. A extração do sulfato pode ser feita por água, bem como por soluções de vários sais. Os compostos contendo fosfato têm sido os preferidos, uma vez que esse íon extrai também o sulfato adsorvido às frações coloidais, além de remover a porção solúvel. Muitos trabalhos de pesquisa demonstraram a eficiência do fosfato de cálcio para extrair o sulfato. Para solos com alto pH ou contendo $CaCO_3$, a extração com fosfato de cálcio em ácido acético mostrou-se eficiente (HOEFT et al., 1973), mas, para solos ácidos, o ácido acético parece não ser necessário. O íon Ca^{2+} age como floculante e ajuda a produzir extratos límpidos. A resina de troca iônica mostrou-se também um bom extrator para S do solo (PROCHNOW et al., 1998) mas, as relações solo-resina devem ser diferentes daquelas usadas para a extração de fósforo e dos cátions trocáveis devido, principalmente, à baixa sensibilidade do método de determinação do sulfato.

O presente método baseia-se na extração de sulfato de amostras de terra por uma solução de fosfato de cálcio, $Ca(H_2PO_4)_2$ 0,01 mol L^{-1} . A

quantificação é feita por turbidimetria, provocada pela presença de BaSO_4 , formado pela reação do $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com o S-SO_4^{2-} , extraído das amostras de terra.

Os procedimentos usados na extração e determinação do sulfato foram descritos, respectivamente, por FOX et al. (1987) e TABATABAI e BREMNER (1970), com as modificações introduzidas por ANDRADE et al. (1990).

A matéria orgânica solúvel presente no extrato geralmente interfere com a determinação turbidimétrica do sulfato. A matéria orgânica pode ser destruída por aquecimento com ácido nítrico + ácido perclórico (TEDESCO et al., 1995), ou removida com carvão ativado. Neste método optou-se pela segunda alternativa.

Por tratar-se de método de pequena sensibilidade para extratos com baixas concentrações de S-SO_4^{2-} , a relação solo-extrator é estreita. Além disso, emprega-se, na reação, uma solução de HCl contendo uma pequena quantidade de S-SO_4^{2-} para auxiliar na nucleação e precipitação do sulfato de bário.

É importante que a determinação da turbidez seja feita logo após a adição dos reagentes e agitação, pois o material em suspensão tende a precipitar com o tempo, causando erros na leitura. Métodos automatizados de análise por injeção em fluxo têm sido empregados para minimizar tais problemas. Este texto descreve, porém, o procedimento manual.

O extrato contendo sulfato pode também ser determinado por espectrometria de plasma. Nesse caso, as etapas de adição de solução de nucleação e de sal de cloreto de bário são dispensadas. No entanto, a alta temperatura do plasma destrói a matéria orgânica presente e determina outras frações de S presentes no extrato além do sulfato. Alguns trabalhos sugerem que tais frações podem contribuir também com o S disponível, embora ainda seja um assunto a ser melhor estudado.

Nem sempre é fácil encontrar fosfato monocálcico no comércio no Brasil. Uma alternativa é preparar a solução extratora a partir do ácido fosfórico e de óxido ou hidróxido de cálcio p.a.

EQUIPAMENTOS

1. Espectrofotômetro com ajuste para leitura a 420 nm ou filtro equivalente.
2. Agitador mecânico.

REAGENTES

1. Solução extratora de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 0,01 mol L⁻¹:

1.1 A partir de fosfato monocálcico p.a. [$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$]. Dissolver 2,52 g de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ p.a. por litro de solução, em água desionizada.

1.2 A partir de H_3PO_4 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou CaO :

Solução 1,0 mol L⁻¹ de H_3PO_4 . Pipetar 67,5 mL de ácido fosfórico concentrado p.a., (concentração de H_3PO_4 : 855 mL L⁻¹, 14,8 mol L⁻¹, densidade: 1,83 g mL⁻¹ a 18 °C) em cerca de 800 mL de água destilada, agitar e completar o volume a 1.000 mL.

Solução extratora de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 0,01 mol L⁻¹. Dissolver 0,74 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ p.a. em cerca de 50 mL de água. Acrescentar vagarosamente 20 mL de H_3PO_4 1 mol L⁻¹. Agitar até dissolver o sal e completar o volume a 1.000 mL com água destilada. Se o pH final da solução não estiver na faixa entre 4,2 e 4,8, acertá-lo a 4,5 com solução 0,1 mol L⁻¹ de H_3PO_4 ou 0,1 mol L⁻¹ de NaOH. Alternativamente, utilizar 0,56 g de CaO p.a. e proceder como para o $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

2. Cristais de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a.: peneirar os cristais em peneiras de 20 e 60 mesh. Usar os cristais que ficarem retidos na peneira 60.

· Alguns lotes desse reagente podem apresentar contaminação com sulfato e produzir soluções turvas (0,5 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 10 mL de solução de fosfato monocálcico 0,01 mol L⁻¹) e devem ser descartados.

3. Solução contendo 1.000 mg L⁻¹ de S. Pesar 5,4374 g de K_2SO_4 p.a., seco a 105 °C, dissolver e completar o volume a 1.000 mL com água desionizada.

4. Solução-padrão contendo 100 mg L⁻¹ de S. Em balão volumétrico de 100 mL, pipetar 10 mL da solução contendo 1.000 mg L⁻¹ de S, completando o volume com a solução de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

5. Soluções-padrão diluídas. Transferir 0, 1, 2, 4, 8, 12, 16 e 20 mL da solução contendo 100 mg L⁻¹ de S para balões de 100 mL. Completar os volumes com $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 0,01 mol L⁻¹ e agitar. Essas soluções contêm, respectivamente, 0, 1, 2, 4, 8, 12, 16 e 20 mg L⁻¹ de S-SO_4^{2-} .

6. Carvão ativado. Usar produto de boa qualidade, livre de enxofre.

7. Solução-semente ácida de $S-SO_4^{2-}$ 20 mg L⁻¹. Transferir 250 mL de HCl concentrado p.a. para um balão de 500 mL. Acrescentar 0,054 g de K_2SO_4 . Agitar e completar o volume com água destilada.

PROCEDIMENTO

1. Medir 10 cm³ de terra e colocar em frasco plástico com tampa ou erlenmeyer de 125 mL. Adicionar 25 mL da solução extratora e acrescentar 0,25 g de carvão ativado. Para isso, pode-se utilizar medida volumétrica previamente calibrada.

2. Agitar por 30 minutos. Em seguida filtrar com papel de filtro quantitativo, de filtragem lenta (Whatman n.º 42 ou equivalente).

3. Pipetar 10 mL do extrato para frasco plástico, acrescentar 1 mL da solução-semente ácida e cerca de 0,5 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ peneirado. Pode-se utilizar medida volumétrica calibrada. Esperar um minuto e, em seguida, agitar manualmente até a dissolução dos cristais. Ler a absorvância após dois a oito minutos da dissolução dos cristais, em espectrofotômetro a 420 nm. Zerar o aparelho com a solução em branco (ponto 0 mg dm⁻³ de $S-SO_4^{2-}$ da curva-padrão). Essa etapa deve ser feita com, no máximo, 10 a 12 amostras de cada vez para se efetuar a leitura no tempo especificado.

4. Caso as leituras dos extratos de solo excedam aquelas do ponto máximo da curva-padrão, repetir a determinação pipetando 2 mL do extrato e 8 mL da solução extratora e continuar a partir do item 3. Multiplicar o resultado por cinco.

5. Curva-padrão

5.1. Pipetar 25 mL das soluções-padrão diluídas 0, 1, 2, 4, 8, 12, 16 e 20 mg L⁻¹ de $S-SO_4^{2-}$. Acrescentar 0,25 g de carvão ativado e continuar como para os extratos de solo a partir do item 2.

5.2. Construir uma curva-padrão plotando os valores de absorvância contra as concentrações das soluções-padrão multiplicadas por 2,5 (0, 2,5, 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg de $S-SO_4^{2-}$ dm⁻³ de solo).

5.3. Calcular as concentrações de $S-SO_4^{2-}$ no solo com base na curva-padrão. É conveniente plotá-la para verificar o grau de ajuste. Se o ajuste linear não for satisfatório, tentar uma equação do segundo grau. Sua vantagem é a maior precisão nas medidas com teores mais baixos. A equação da reta calculada pela regressão linear no exemplo abaixo é:

$$A = 0,0085 C_{S-SO_4} - 0,0094$$

em que:

A é a absorvância e C_{S-SO_4} a concentração de $S-SO_4^{2-}$ na curva, expressa em termos de S no solo, já considerando os fatores de diluição. A equação pode ser resolvida para S a fim de permitir o cálculo nas amostras analisadas:

$$C_{S-SO_4} \text{ (mg dm}^{-3}\text{)} = 117,65 A + 1,106$$

O mesmo pode ser feito para a equação do segundo grau.

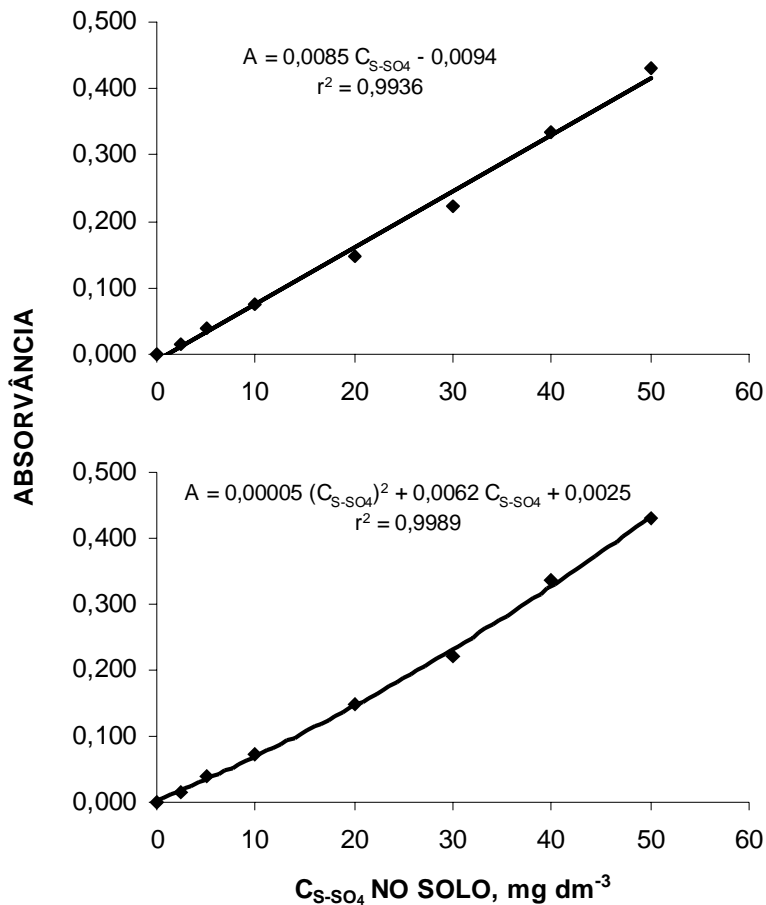


Figura 14.1. Curvas-padrão para a determinação de C_{S-SO_4} em solo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, J.C. de; FRIGUETTO, S.R.; BACCAN, N.; CANTARELLA, H.; BATAGLIA, O.C. Determinação turbidimétrica de sulfato em solos mediante análise por injeção em fluxo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.14, p.119-124, 1990.
- FOX, R.L.; HUE, N.V.; PARRA, A.J. A turbidimetric method for determining phosphate-extractable sulfates in tropical soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.18, p.343-357, 1987.
- HOEFT, R.G.; WALSH, L.M.; KEENEY, D.R. Evaluation of various extractants for available soil sulfur. *Soil Science Society America Proceedings*, Madison, v.37, p.401-404, 1973.
- PROCHNOW, L.I.; PISMEL, F.S.; CANTARELLA, H.; VITTI, G.C.; CORRENTE, J.E.; KIEHL, J.C. Use of ion-exchange resin to evaluate the bioavailability of sulfur in the soil. *Communications in Soil Science Plant and Analysis*, New York, v.29, p.1833-1841, 1998.
- TABATABAI, M.A.; BREMNER, J.M. A simple turbidimetric method of determining total sulfur in plant materials. *Agronomy Journal*, Madison, v.62, p.805-806, 1970.
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S.J. *Análise de solos, plantas e outros materiais*. Porto Alegre: Departamento de Solo, UFRGS. 1995. 174 p.

Capítulo 15

DETERMINAÇÃO DE BORO EM ÁGUA QUENTE, USANDO AQUECIMENTO COM MICROONDA

Mônica Ferreira de Abreu e Cleide Aparecida de Abreu

Instituto Agronômico, Centro de Solos e Recursos Agroambientais, Caixa Postal 28, 13001-970 Campinas (SP).

João Carlos de Andrade

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Caixa Postal 6154, 13083-970 Campinas (SP).

PRINCÍPIOS

A extração com água quente sob refluxo, proposta por BERGER e TRUOG (1939), é o método mais empregado para avaliar a disponibilidade de boro em solos. Esse procedimento tem sofrido, ao longo dos anos, algumas modificações, como a introdução de gotas de cloreto de cálcio após a extração, ou mesmo a substituição da água por solução diluída de cloreto de cálcio, para evitar problemas de dispersão de argila. No procedimento original, as amostras são aquecidas sob refluxo, um processo trabalhoso para laboratórios de rotina. Entre as principais dificuldades associadas a esse método têm-se: a necessidade de vidrarias livre de boro, de difícil obtenção e alto custo; o baixo rendimento - permite quantificar o boro em um número pequeno de amostras por dia, e, a dificuldade de um controle preciso no tempo de aquecimento e resfriamento da suspensão solo/solução.

Tentando eliminar as dificuldades analíticas apresentadas pelo método da água quente sob refluxo, ABREU et al. (1994) substituíram a água quente ou cloreto de cálcio pela solução de cloreto de bário, e o aquecimento sob refluxo pelo aquecimento assistido por microonda. Com isso foi possível eliminar interferências na extração via microonda e na determinação tanto pela espectrometria de emissão atômica em plasma (ICP-AES), como pelo método colorimétrico, além de conseguir melhor controle no tempo de fervura.

A correlação obtida para o teor de boro no solo extraído pelo método da água quente sob refluxo, empregando o procedimento tradicional, e o boro extraído por cloreto de bário utilizando microonda como fonte de aquecimento, foi de 0,96 e 0,98, respectivamente, para a determinação por ICP-AES e por espectrofotometria usando o reagente azometina-H. Além disso, o método foi mais rápido, permitindo a determinação de boro em 70 amostras por dia por um técnico.

A azometina-H é o reagente colorimétrico mais utilizado para a determinação de boro em solos e o aspecto mais favorável está no meio reacional aquoso, que é mais simples e mais sensível quando comparado a outros métodos (WOLF, 1971). Em solução aquosa a azometina-H se dissocia no ácido-H (ácido 4-amino-5-hidroxi-2,7-naftalenodisulfônico) e aldeído salicílico, resultando, em presença do ácido bórico, no deslocamento do equilíbrio no sentido da formação da azometina-H, intensificando a cor amarela. Assim, o ácido bórico se comporta como um catalisador da reação e a determinação é feita colorimetricamente no comprimento de onda de 420 nm. Para essa determinação é necessária a adição de carvão ativado durante o processo de extração, para prevenir a interferência da cor amarela produzida pela matéria orgânica removida do solo pela água quente.

O boro também pode ser determinado por espectrometria de emissão atômica em plasma induzido de argônio (ICP-AES). Nessa técnica, a amostra é introduzida diretamente em um plasma de argônio a uma temperatura entre 6.000 °C e 8.000 °C. Nessa temperatura o boro é atomizado e excitado eletronicamente e, ao decair para o estado fundamental, emite radiações características, em determinados comprimentos de onda. Dessas, a linha de emissão centrada em $\lambda = 208,959$ nm é geralmente selecionada para as medidas de concentração desse elemento. Outras informações sobre a técnica de ICP-AES e a espectrofotometria de absorção molecular podem ser encontradas no Capítulo 5.

PREPARO DOS EXTRATOS

Aparelhos e material

1. Cachimbos de PVC de 10 cm³ de capacidade.
2. Saquinhos de polipropileno (15,5 x 25 x 0,05 cm).
3. Clipes de plástico.
4. Balões de polipropileno, tubos de ensaio, pipetas volumétricas, béqueres e provetas, para preparo das soluções.

- *Evitar o uso de vidrarias, dando preferência para material de polipropileno.*
 - *Caso necessite usar vidraria, transfira as soluções rapidamente para outros frascos plásticos.*
5. Dispensador tipo garrafa para 10 mL ou 20 mL.
 6. Seladora manual para plásticos, de uso doméstico.
 7. Forno de microonda tipo caseiro, com prato giratório, potência mínima de 700 W.
 - *O forno de microonda deve ser periodicamente calibrado para aferir a potência. Ver no final deste capítulo o procedimento para calibração do forno.*
 8. Prateleira própria para microondas adaptada para suportar os saquinhos.
 9. Papel de filtro de filtração lenta, faixa azul.

Soluções

Solução extratora de cloreto de bário $1,25 \text{ g L}^{-1}$. Dissolver $1,25 \text{ g L}^{-1}$ de cloreto de bário em 1 L de água deionizada. Para armazenar essa solução durante alguns meses, adicionar 5 gotas de tolueno.

Procedimento

1. Cachimbar 10 cm^3 de solo em saquinhos de polipropileno.
2. Adicionar 20 mL da solução extratora de cloreto de bário.
3. Somente para a determinação por espectrofotometria, adicionar $0,5 \text{ cm}^3$ de carvão ativo.
4. Preparar uma prova em branco (sem solo), adicionando 20 mL da solução de cloreto de bário e $0,5 \text{ cm}^3$ de carvão ao saquinho de polipropileno.
5. Selar os saquinhos.
6. Fazer um pequeno furo no canto superior do saquinho com auxílio de um clipe.
7. Pendurar os saquinhos na prateleira usando cliques. Distribuí-los de forma uniforme e em círculo no sentido do raio do prato do forno de microonda.
 - *Usar a mesma posição para dispor os saquinhos na prateleira.*

8. Colocar a prateleira contendo sempre 14 saquinhos no forno.

• *Usar sempre 14 saquinhos plásticos por extração. Se existirem menos de 14 amostras, os demais saquinhos deverão ser completados com 20 mL de água.*

• *Colocar uma prova em branco e uma amostra-controle a cada 12 amostras, isto é, cada conjunto colocado no forno de microonda deve conter 12 amostras, uma prova em branco e uma amostra-controle.*

9. Programar o forno microonda para 4 minutos na potência máxima (700 W) e 5 minutos na potência média máxima (490 W).

• *Calibrar o forno de microonda a cada 6 meses.*

• *Se o forno de microonda tiver potência maior que 700 W, deve-se avaliar qual 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.*

10. Esfriar a suspensão por 30 minutos e filtrar imediatamente usando papel de filtro.

DETERMINAÇÃO DE BORO POR ESPECTROFOTOMETRIA PELO MÉTODO DA AZOMETINA-H

Aparelhos e material

1. Espectrofotômetro UV-Visível ou colorímetro com capacidade para determinação em 420 nm.

2. Tubos de ensaio com capacidade de pelo menos 10 mL.

3. Agitador para tubos, tipo Vortex.

Soluções

1. Solução tampão. Dissolver 250 g de acetato de amônio e 15 g de EDTA (ácido etilenodiaminotetracético) em 400 mL de água deionizada. Adicionar vagarosamente 125 mL de ácido acético glacial.

2. Solução 9 g L⁻¹ de azometina-H contendo 20 g L⁻¹ de ácido ascórbico. Dissolver 0,9 g de azometina-H e 2 g de ácido ascórbico em 100 mL de água deionizada. Esse reagente pode ser preparado semanalmente e guardado em refrigerador.

3. Solução-padrão estoque de 1.000 mg L⁻¹ de B. Dissolver 5,7178 g de ácido bórico (reagente de grau analítico e seco em estufa a 105 °C por 5 horas) em água deionizada e completar o volume para 1 L.

4. Solução intermediária I (40 mg L⁻¹ de B). Transferir uma alíquota de 4 mL da solução estoque e diluir a 100 mL com a solução de cloreto de bário 1,25 g L⁻¹. Estocagem máxima de uma semana.

5. Solução intermediária II (4 mg L⁻¹ de B). Transferir uma alíquota de 10 mL da solução intermediária I e diluir a 100 mL com solução de cloreto de bário 1,25 g L⁻¹. Preparada diariamente.

6. Soluções-padrão de trabalho. Transferir os volumes abaixo indicados da solução intermediária II para balões volumétricos de 100 mL e completar o volume com a solução extratora de cloreto de bário.

Tabela 15.1. Soluções-padrão de trabalho usadas na construção da curva de calibração de boro por espectrofotometria

Solução-padrão	Volume da solução intermediária II	Concentração de boro	
		No extrato	No solo
	mL	mg L ⁻¹	mg dm ⁻³
1	0	0,00	0,00
2	2	0,08	0,16
3	4	0,16	0,32
4	6	0,24	0,48
5	8	0,32	0,64
6	10	0,40	0,80

Procedimento

1. Transferir uma alíquota de 4 mL da prova em branco, do extrato de solo ou de cada solução-padrão de trabalho, para tubos de ensaio.

2. Adicionar 1 mL da solução-tampão e homogeneizar.

3. Juntar 1 mL da solução de azometina-H e agitar vigorosamente.

4. Deixar em repouso no escuro por 30 minutos.

5. Proceder às leituras, inicialmente das soluções-padrão, em absorvância no espectrofotômetro UV-VIS, utilizando o comprimento de onda de 420 nm.

Fazer o gráfico da curva de calibração correlacionando os resultados das leituras de absorvância com as concentrações de boro no solo (Tabela 15.1). É conveniente construir a curva para verificar se o ajuste dos pontos está satisfatório (Figura 15.1).

6. Proceder à leitura da prova em branco e das amostras da mesma maneira que as das soluções-padrão.

7. Com os valores de absorvância das amostras, calcular a concentração de boro no solo.

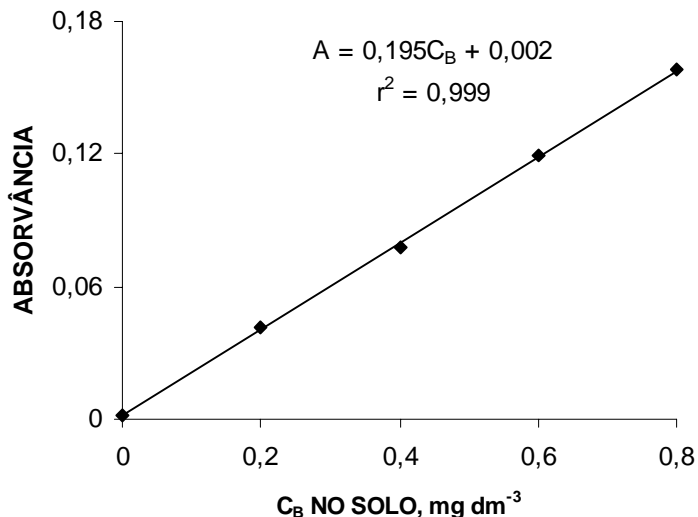


Figura 15.1. Representação gráfica de uma curva de calibração para a determinação espectrofotométrica de boro em solo em extrato de água quente, utilizando um espectrofotômetro Hitachi modelo U-2000. Os dados da concentração estão expressos com base no volume de solo.

A equação da reta apresentada na Figura 15.1 é utilizada para calcular a concentração de boro no solo a partir das leituras de absorvância das amostras:

$$A = 0,195 C_B + 0,002$$

em que:

A é o valor de absorvância e C_B é a concentração do boro no solo

Assim:

$$C_B \text{ (no solo, mg dm}^{-3}\text{)} = 5,128A - 0,01$$

Se a curva de calibração for feita a partir da concentração de boro no extrato da amostra, em mg L^{-1} , (Tabela 16.1), o teor de boro no solo, em mg dm^{-3} , deverá ser multiplicado por dois, pois são utilizados 20 mL de solução para 10 cm^3 de solo, resultando na relação extrator-solo de 2:1.

$$C_B (\text{mg dm}^{-3} \text{ de solo}) = \text{concentração de B no extrato (mg L}^{-1}) \times 2$$

DETERMINAÇÃO DE BORO POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA EM PLASMA (ICP-AES)

Procedimento

1. Ajustar o espectrômetro (ICP-AES) para a linha espectral do boro em 208,959 nm. Alternativamente outra linha espectral disponível pode ser utilizada, desde que não haja problemas de interferência. As demais condições de operação devem ser otimizadas dependendo do tipo e marca do equipamento. Consulte o manual de operação do seu equipamento para maiores detalhes.

- *A parte óptica do espectrofotômetro de emissão atômica por plasma deve ser mantida sob vácuo ou estar sob fluxo de gás inerte (geralmente nitrogênio), para remoção do oxigênio do sistema.*
- *Dar preferência para nebulizadores que suportem alto teor salino, afim de evitar problemas de entupimentos.*

2. Usar corretor de fundo, de acordo com as instruções operacionais do equipamento em uso.

3. Calibrar o aparelho utilizando as soluções-padrão de trabalho e as concentrações equivalentes no solo (Tabela 15.1). Normalmente, os espectrômetros de emissão em plasma (ICP-AES) fornecem a curva de calibração calculada por regressão. A Figura 15.2 apresenta um exemplo da determinação de boro por ICP-AES.

4. Determinar a concentração de boro diretamente no filtrado.
- *Recomenda-se testar previamente qualquer modificação introduzida no método, comparando os resultados com o método aqui descrito.*

O cálculo empregado para a relação entre a concentração no extrato e no solo é o mesmo descrito anteriormente para o método espectrofotométrico.

As condições operacionais do ICP utilizadas para a construção da curva de calibração (Figura 15.2) foram as seguintes: frequência de 40,68 MHz e potência de 1.000 W; vazão de argônio de 12 L min⁻¹ para a alimentação do plasma e nebulizador do tipo fluxo cruzado (*cross-flow*).

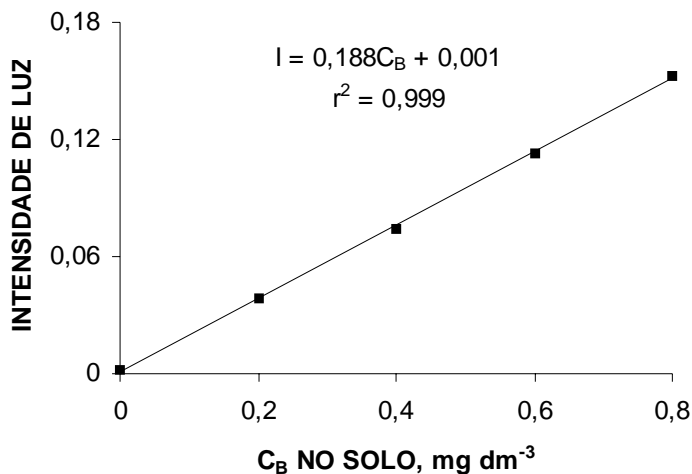


Figura 15.2. Representação gráfica da curva de calibração para a determinação de boro por ICP-AES em extrato de água quente. As concentrações são dadas em relação ao solo (Tabela 15.1). Estas medidas foram realizadas em um espectrômetro marca Jobin Yvon, modelo JY 50P, com correção de fundo.

CALIBRAÇÃO DO FORNO DE MICROONDA

A calibração do forno de microonda é importante para se conhecer a potência do equipamento, pois se for diferente das especificadas no método, os tempos de aquecimento recomendados podem não se aplicar. Normalmente, os fornos de microonda têm sua potência reduzida com o uso, necessitando de uma avaliação periódica da potência.

Procedimento

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

3. Colocar o copo no centro do forno de microonda.
4. Ligar o forno por exatamente dois minutos em potência máxima (100%).
5. Certificar-se que o copo permaneça girando no interior do forno durante o aquecimento.
6. Remover o copo, agitar vigorosamente a água.
7. Medir novamente a temperatura.

Cálculo da potência

$$P = (C_p m \Delta T)/t$$

em que:

P = potência aparente absorvida pela amostra, em watts ($1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$).

C_p = capacidade térmica ou calor específico da água (igual a $4,184 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

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

ΔT = temperatura final menos a temperatura inicial, em graus Celsius ($^\circ\text{C}$).

t = tempo, em segundos (s).

Exemplo: usando $t = 2 \text{ min}$ e 1.000 g de água deionizada a equação pode ser simplificada para:

$$P = 34,87 \Delta T$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, C.A. DE; ABREU, M.F.; RAIJ, B. van; BATAGLIA, O.C.; ANDRADE, J.C. de. Extraction of boron from soil by microwave heating for ICP-AES determination. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.25, p. 3321-3333, 1994.
- BERGER, K.C.; TRUOG, E. Boron determination in soils and plants. *Industrial and Engineering Chemistry Analytical Edition*, Washington, v.11, p.540-545, 1939.

Capítulo 16

DETERMINAÇÃO DE COBRE, FERRO, MANGANÊS, ZINCO, CÁDMIO, CROMO, NÍQUEL E CHUMBO EM SOLOS USANDO A SOLUÇÃO DE DTPA EM pH 7,3

Cleide Aparecida de Abreu e Mônica Ferreira de Abreu

Instituto Agronômico, Centro de Solos e Recursos Agroambientais, Caixa Postal 28, 13001-970 Campinas (SP).

João Carlos de Andrade

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Caixa Postal 6154, 13083-970 Campinas (SP).

PRINCÍPIO

O método do DTPA está entre os mais eficientes para avaliar a disponibilidade de micronutrientes (Cu, Fe, Mn e Zn) em amostras de solo. Estudos realizados em solos do Estado de São Paulo mostraram que os valores de correlação obtidos entre os teores de Zn ou de Cu no solo extraídos pelo DTPA e seus teores na planta foram iguais ou melhores que aqueles obtidos usando métodos comumente empregados no Brasil, tais como Mehlich-1 e HCl (ABREU et al. 1997). Existe, também, uma tendência de o DTPA ser mais eficiente que o Mehlich-1 e HCl naquelas situações em que a disponibilidade de Zn e de Cu é alterada pela calagem. Quanto ao Mn, as soluções ácidas e quelantes têm mostrado coeficientes de correlação entre Mn-solo e Mn-planta muito parecidos. Entretanto, analisando situações mais específicas, em solos que receberam adubação com óxidos de Mn, observou-se que existiu uma tendência de o DTPA ser a melhor opção (ABREU et al., 1996).

A preocupação com a análise de outros metais potencialmente tóxicos em solos deve-se à sua presença em bio sólidos, fertilizantes, corretivos, defensivos e outros insumos usados na agricultura, havendo possibilidade de acúmulo desses metais em solos. Entre os efeitos prejudiciais associados

a esses elementos, pode-se citar a possibilidade da absorção dos mesmos pelas plantas, com conseqüente entrada na cadeia alimentar. Até o momento, não existe um procedimento definido pela pesquisa brasileira para avaliar a disponibilidade de metais em solos. A opção do IAC pelo DTPA pH 7,3 deve-se ao fato de que, de maneira geral, os extratores que apresentam agentes quelantes em sua composição têm sido mais eficientes em predizer a absorção de Cd, Cr, Ni e Pb pelas plantas em solos ácidos e enriquecidos com esses metais.

O princípio do método utilizando a solução de DTPA pH 7,3, desenvolvido por LINDSAY e NORVELL (1978), é a complexação dos metais. O agente quelante reage com os íons livres de Cu, Fe, Mn, Zn, Cd, Cr, Ni e Pb em solução, formando complexos solúveis, o que resulta em redução da atividade dos metais livres em solução. Em resposta, íons desses metais desorvem da superfície do solo ou dissolvem da fase sólida para reabastecer a solução do solo. A quantidade de metais quelatados que acumula na solução durante a extração é função das atividades 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.

As determinações dos elementos podem ser feitas por espectrofotometria de absorção atômica em chama (AAS) ou por espectrometria de emissão em plasma (ICP-AES). A seguir, serão descritos os métodos de extração e os de determinação por absorção atômica em chama e por ICP-AES. As quantidades utilizadas para a extração são de 20 cm³ de solo e 40 mL de solução extratora de DTPA, pois, para a determinação por espectrofotometria de absorção atômica, são necessárias quantidades maiores de extrato para medir todos os elementos. Para a determinação por ICP-AES, técnica multielementar, necessitam-se apenas pequenas porções do extrato, cerca de 5 mL, o que permite utilizar quantidades menores de solo e da solução de DTPA, desde que não se altere a proporção de 1:2.

PREPARO DAS AMOSTRAS

Aparelhos e material

1. Cachimbos de PVC com 10 cm³ de capacidade.
2. Conjunto de frascos cônicos de polietileno com capacidade de 115 mL (altura de 8 cm e diâmetro de 4,5 cm), e tampa plástica, colocados em bandeja de isopor postas em suporte de alumínio.

3. Dispensador com capacidade de 10 mL ou 20 mL.
4. Mesa agitadora com movimento circular-horizontal, com rotação mínima de 220 rpm e bandejas de alumínio para três unidades de bandejas de isopor com 10 frascos.
 - *Podem-se utilizar outros tipos de agitadores. O importante é que haja um revolvimento contínuo da suspensão de terra durante a agitação.*
 - *Mudanças no tipo de frasco e agitador deverão ser testadas previamente.*
5. Papel de filtro, faixa azul, filtragem lenta.
6. Medidor de pH, de preferência, com duas casas decimais.
7. Pipetas volumétricas, balões volumétricos, béqueres e provetas, para preparo das soluções.
 - *A vidraria deverá ser lavada com detergente e em seguida com uma solução diluída de HCl ou mesmo ser deixada em solução de HNO₃ ou HCl 10% v/v de um dia para outro.*

Soluções

1. Solução extratora DTPA - ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA 0,005 mol L⁻¹) + trietanolamina (TEA 0,1 mol L⁻¹) + cloreto de cálcio (CaCl₂·2H₂O 0,01 mol L⁻¹), a pH 7,30. Adicionar em um béquer aproximadamente 200 mL de água deionizada, 1,96 g de DTPA e 14,9 mL de trietanolamina; agitar bem para dissolução. Em seguida, adicionar 1,47 g de CaCl₂·2H₂O. Transferir para balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água deionizada. Corrigir o pH para 7,30 ± 0,05 com ácido clorídrico 4 mol L⁻¹.

- *O reagente DTPA é o ácido dietilenotriaminopentaacético (C₁₄H₂₃N₃O₁₀) com massa molar de 393,3 g mol⁻¹; a marca Merck apresenta o nome Titriplex V.*

2. Solução de ácido clorídrico 4 mol L⁻¹. Adicionar vagarosa e cuidadosamente 33 mL de HCl concentrado (d = 1,19 g L⁻¹) em cerca de 50 mL de água deionizada. Completar o volume para 100 mL.

Preparo dos extratos

1. Cachimbar 20 cm³ de solo em frascos cônicos de polietileno.
 2. Adicionar 40 mL da solução extratora de DTPA.
 3. Tampar os frascos e agitar por 2 horas a 220 rpm.
 4. Filtrar a suspensão imediatamente.
- *A suspensão poderá ser deixada filtrando durante a noite porque o processo é lento.*
 - *Recomenda-se que qualquer modificação introduzida no método seja previamente comparada com os resultados obtidos usando o método aqui descrito.*

ATENÇÃO: Para a determinação por ICP-AES, as quantidades de solo e solução extratora de DTPA podem ser reduzidas pela metade. Portanto, pode-se utilizar 10 cm³ de solo e 20 mL de solução de DTPA.

DETERMINAÇÃO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA (AAS)

Soluções

1. Soluções-padrão estoque de 1.000 mg L⁻¹ para cada elemento. Pode ser preparada a partir de padrão do elemento dissolvido (Titrisol-Merck, Diluit-JT Baker ou similar) ou a partir dos metais puros ou dos seus sais ou óxidos. Outras informações sobre o preparo dessas soluções estão no Capítulo 3.

2. Solução-padrão intermediária (I). Transferir 2,0 mL da solução estoque de Cu (1.000 mg L⁻¹), 4,0 mL da solução-estoque de Fe (1000 mg L⁻¹), 1,0 mL da solução estoque Mn (1.000 mg L⁻¹) e 1,0 mL da solução-estoque de Zn (1000 mg L⁻¹), para um balão de 100 mL e completar o volume com a solução extratora de DTPA. Esta solução conterà 20, 40, 10 e 10 mg L⁻¹ de Cu, Fe, Mn e Zn respectivamente.

- *As concentrações das soluções de trabalho sugeridas deverão ser ajustadas para cada elemento, de acordo com o manual de instruções do espectrofotômetro de absorção atômica utilizado.*

Se houver interesse em determinar os elementos Cd, Cr, Ni e Pb deve-se, antes de completar o volume, acrescentar as seguintes quantidades: 0,5 mL da solução-estoque de Cd (1.000 mg L⁻¹); 1,0 mL da solução estoque de Cr

Tabela 16.1. Volumes empregados da solução intermediária (I) para o preparo de 100 mL das soluções-padrão de trabalho utilizadas para a calibração do espectrofotômetro de absorção atômica, e as concentrações nas soluções-padrão e correspondentes no solo

Solução de trabalho	Volume solução	Concentração nas soluções-padrão de trabalho							
		Cu	Fe	Mn	Zn	Cd	Cr	Ni	Pb
	mL	mg L ⁻¹							
1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	5,00	1,00	2,00	0,50	0,50	0,25	0,50	0,50	1,00
3	10,00	2,00	4,00	1,00	1,00	0,50	1,00	1,00	2,00
4	20,00	4,00	8,00	2,00	2,00	1,00	2,00	2,00	4,00
5	25,00	5,00	10,00	2,50	2,50	1,75	2,50	2,50	5,00

Solução de trabalho	Volume solução	Concentração no solo							
		Cu	Fe	Mn	Zn	Cd	Cr	Ni	Pb
	mL	mg dm ⁻³							
1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	5,00	2,00	1,00	1,00	1,00	0,50	1,00	1,00	2,00
3	10,00	4,00	8,00	2,00	2,00	1,00	2,00	2,00	4,00
4	20,00	8,00	16,00	4,00	4,00	2,00	4,00	4,00	8,00
5	25,00	10,00	20,00	5,00	5,00	2,50	5,00	5,00	10,00

(1.000 mg L⁻¹); 1,0 mL da solução-estoque de Ni (1.000 mg L⁻¹); 2,0 mL da solução-estoque de Pb (1.000 mg L⁻¹) e completar o volume para 1 L. A solução conterá: 5, 10, 10 e 20 mg L⁻¹ de Cd, Cr, Ni e Pb respectivamente.

3. Solução-padrão de trabalho. Transferir os volumes da solução-padrão intermediária (I) indicados na Tabela 16.1, para balões de 100 mL e completar o volume com a solução extratora de DTPA.

PROCEDIMENTO PARA A DETERMINAÇÃO POR AAS

1. Calibrar o espectrômetro de absorção atômica utilizando as soluções-padrão de trabalho. Correlacionar os valores de absorvância com as concentrações equivalentes de cada elemento no solo (Tabela 16.1). Caso o equipamento não seja computadorizado, é conveniente colocar a curva em um gráfico para avaliar se o ajuste dos pontos está satisfatório (Figura 16.1).

2. Ler diretamente no filtrado a concentração dos elementos, dentro de no máximo 24 horas, após a filtragem.

- *Algumas amostras podem apresentar valores de concentração acima dos maiores valores da curva de calibração, especialmente para Fe e Mn. Neste caso, é necessário fazer uma diluição quantitativa da amostra utilizando a solução extratora de DTPA como diluente.*
- *Caso haja necessidade de guardar o filtrado, armazená-lo em frascos tampados e em geladeira por, no máximo, 15 dias.*

3. Com os valores de absorvância das amostras, calcular a concentração de cada elemento no solo.

A equação da reta apresentada na figura 16.1 é utilizada para calcular a concentração de cobre no solo a partir das leituras de absorvância das amostras:

$$A = 0,034 C_{\text{Cu}} + 0,004$$

em que A é o valor de absorvância e C_{Cu} é a concentração do cobre no solo. Assim:

$$C_{\text{Cu}} \text{ (no solo, mg dm}^{-3}\text{)} = 29,41A - 0,118$$

Se a curva de calibração for feita a partir da concentração de cobre ou de outro elemento no extrato da amostra, em mg L⁻¹, (Tabela 16.1), o teor de cobre no solo, em mg dm⁻³, será a concentração no extrato multiplicada por dois, pois são utilizados 20 mL de solução para 10 cm³ de solo, resultando na relação extrator-solo de 2:1.

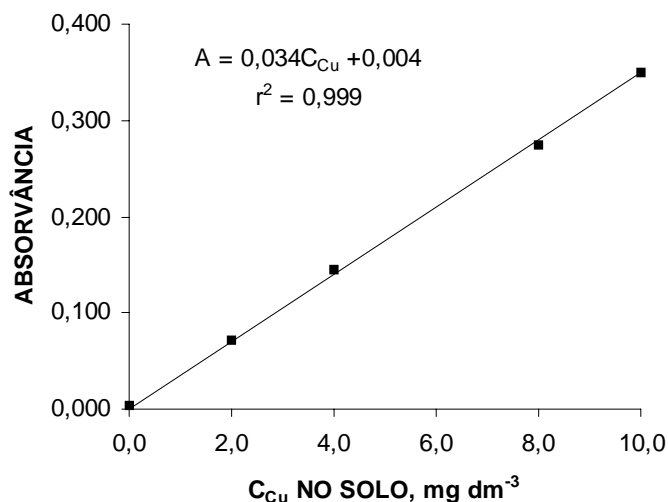


Figura 16.1. Representação gráfica da curva de calibração para a determinação de cobre por espectrofotometria de absorção atômica (marca Perkin Elmer modelo 5100PC) em extrato de DTPA. Nota-se que, a concentração está calculada para o teor no solo, portanto, os resultados das amostras não precisam ser multiplicados por dois.

DETERMINAÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA POR PLASMA (ICP-AES)

Soluções

1. Soluções-padrão estoque de $1.000\ mg\ L^{-1}$ para cada elemento.

Pode ser preparada a partir de padrão do elemento dissolvido (Titrisol-Merck, Diluit-JT Baker, Carlo Erba ou similar) ou a partir do metal puro ou sais. Maiores informações sobre o preparo dessas soluções estão discutidas no Capítulo 3.

2. Solução Intermediária (I). Transferir 10,0 mL da solução-estoque de Fe ($1.000\ mg\ L^{-1}$), 5,0 mL da solução estoque Mn ($1.000\ mg\ L^{-1}$), 1,0 mL da solução estoque de Cu ($1.000\ mg\ L^{-1}$) e 1,0 mL da solução-estoque de Zn ($1.000\ mg\ L^{-1}$) para um balão de 100 mL e completar o volume com a solução extratora de DTPA. Esta solução contém: 100, 50, 10 e 10 $mg\ L^{-1}$ de Fe, Mn, Cu e Zn respectivamente.

Tabela 16.2. Volumes empregados da solução intermediária (I) para o preparo de 100 mL das soluções-padrão de trabalho, utilizadas para a calibração do espectrofotômetro de emissão atômica (ICP-AES) e as concentrações nas soluções-padrão e correspondentes no solo

Solução de trabalho	Volume solução	Concentração nas soluções-padrão de trabalho							
		Cu	Fe	Mn	Zn	Cd	Cr	Ni	Pb
	mL	mg L ⁻¹							
1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	5,00	0,50	5,00	2,00	1,00	0,25	0,25	0,25	0,50
3	10,00	1,00	10,00	5,00	2,00	0,50	0,50	0,50	1,00
4	25,00	2,50	25,00	12,5	5,00	1,75	1,75	1,75	2,50
5	50,00	5,00	50,00	25,00	10,00	2,50	2,50	2,50	5,00

Solução de trabalho	Volume solução	Concentração no solo							
		Cu	Fe	Mn	Zn	Cd	Cr	Ni	Pb
	mL	mg dm ⁻³							
1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	5,00	1,00	10,00	4,00	2,00	0,50	0,50	0,50	1,00
3	10,00	2,00	20,00	10,00	4,00	1,00	1,00	1,00	2,00
4	25,00	5,00	50,00	25,00	10,00	2,50	2,50	2,50	5,00
5	50,00	10,00	100,00	50,00	20,00	5,00	5,00	5,00	10,00

- *Se desejar determinar os elementos Cd, Cr, Ni e Pb deve-se, antes de completar o volume, acrescentar os seguintes volumes: 0,5 mL da solução-estoque de Cd (1.000 mg L^{-1}); 0,5 mL da solução-estoque de Cr (1.000 mg L^{-1}); 0,5 mL da solução-estoque de Ni (1.000 mg L^{-1}); 1,0 mL da solução-estoque de Pb (1.000 mg L^{-1}) e completar o volume para 1 L. A solução contém: 5, 5, 5 e 10 mg L^{-1} de Cd, Cr, Ni e Pb respectivamente.*

3. Solução-padrão de trabalho. Transferir os volumes da solução intermediária (I), indicados na Tabela 16.2, para balões de 100 mL e completar o volume com a solução extratora de DTPA.

PROCEDIMENTO PARA A DETERMINAÇÃO POR ICP-AES

1. Ajustar o espectrômetro de ICP utilizando as linhas espectrais dos elementos a serem analisados, Cu: 324,754 nm; Fe: 259,940 nm; Mn: 257,610 nm; Zn: 213,856 nm; Cd: 226,502 nm; Cr: 267,716 nm; Ni: 231,604 nm e Pb: 220,353 nm. Alternativamente, outras linhas espectrais disponíveis podem ser utilizadas, desde que não haja problemas de interferência. As demais condições de operação devem ser otimizadas dependendo do tipo e marca do equipamento. Consulte o manual de operação do seu equipamento para maiores detalhes

- *A parte óptica do espectrofotômetro de emissão atômica por plasma deve ser mantida sob vácuo ou estar sob fluxo de gás inerte (geralmente nitrogênio).*
- *Dar preferência para nebulizadores que suportem alto teor salino e soluções viscosas, a fim de evitar problemas de entupimentos.*

2. Usar corretor de fundo, de acordo com as instruções operacionais do equipamento.

3. Calibrar o aparelho utilizando as soluções-padrão de trabalho e as concentrações equivalentes no solo. Normalmente, os espectrômetros de emissão em plasma calculam a regressão da curva de calibração. A figura 16.2 apresenta um exemplo da determinação de Cu por ICP-AES.

4. Determinar a concentração de cada elemento diretamente no filtrado, dentro de 24 horas no máximo.

- *Caso haja necessidade de guardar o filtrado, armazená-lo em frascos tampados e em geladeira.*

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

O cálculo empregado para a relação entre a concentração no extrato e no solo é o mesmo descrito anteriormente no método por espectrofotometria de absorção atômica.

As condições operacionais utilizadas para a construção da curva apresentada na figura 16.2 foram as seguintes: frequência de 40,68 MHz, potência de 1000 W, vazão de argônio de 12 L min⁻¹ para a alimentação do plasma e nebulizador do tipo fluxo cruzado (*crossed-flow*).

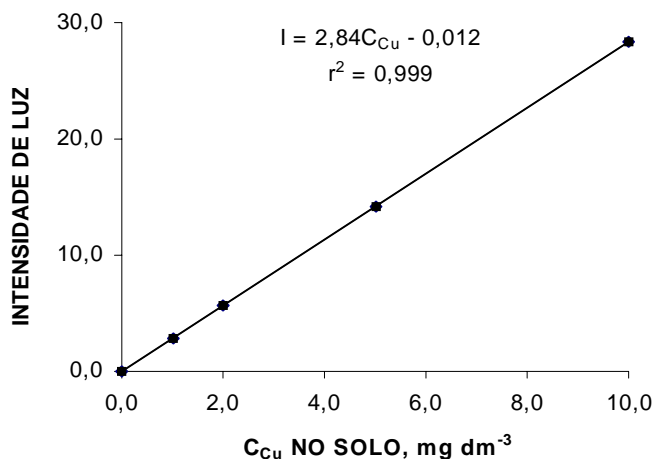


Figura 16.2. Representação gráfica da curva de calibração para a determinação de cobre por um espectrômetro de emissão atômica por plasma (ICP-AES) em extrato de DTPA. Essas medidas foram realizadas em um espectrômetro marca Jobin Yvon, modelo JY 50P, com correção de fundo. Nota-se que a concentração está calculada para o teor no solo, portanto, os resultados das amostras não precisam ser multiplicados por dois.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, C.A. de.; RAIJ, B. van; TANAKA, R.T. Fontes de manganês para soja e seus efeitos na análise do solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.20, n.1, p.91-97, 1996.

- ABREU, C.A. de; ABREU, M.F. de; HARADA, L.S.; 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; LOPES, A.S.; RAIJ, B. van. Análise de micronutrientes em solos brasileiros: situação atual e perspectiva. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26., 1997, Rio de Janeiro. *Resumos...* Rio de Janeiro: SBCS, 1997. 20p. (CD-ROM).
- LINDSAY, W.L.; NORVELL, W.A. Development of DTPA soil for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v.42, p.421-428, 1978.

Capítulo 17

DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO, POTÁSSIO, CÁLCIO, MAGNÉSIO, ENXOFRE, COBRE, FERRO, MANGANÊS, ZINCO, NÍQUEL, CÁDMIO, CROMO E CHUMBO EM ÁCIDO NÍTRICO USANDO MÉTODOS DA US-EPA

Mônica Ferreira de Abreu e Cleide Aparecida de Abreu

Instituto Agronômico, Centro de Solos e Recursos Agroambientais, Caixa Postal 28, 13001-970 Campinas (SP).

João Carlos de Andrade

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Caixa Postal 6154, 13083-970 Campinas (SP).

PRINCÍPIOS

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (US-EPA) possui dois métodos muito usados para a digestão de amostras de solos, sedimentos e resíduos. Um deles é o método convencional (SW 846 - método 3050) e o outro é um método alternativo que utiliza a técnica de aquecimento por microonda (SW 846 - método 3051). Ambos não garantem a dissolução completa das amostras.

No procedimento de digestão pelo método 3050, além do ataque por ácido nítrico, a matéria orgânica é oxidada com água oxigenada liberando os metais ligados à fração de óxidos e a outras frações minerais, com exceção da silicatada. Pelo método 3051, a oxidação da matéria orgânica é feita pelo ácido nítrico sob alta temperatura e pressão, mas a fração silicatada também não é solubilizada. Portanto, o teor total real dos elementos no solo não pode ser quantificado por estes métodos, mas ambos têm sido utilizados, com sucesso, para determinar o teor de metais em amostras de solos que foram contaminadas pela ação antropogênica. São de uso relativamente simples e adequados para as condições de rotina dos laboratórios.

A técnica de digestão usando aquecimento por microonda está entre os métodos mais recentes para a dissolução das amostras de solo. As vantagens dessa técnica são as seguintes: menor tempo de digestão, melhor controle das contaminações, dissolução mais completa das amostras e menor perda dos elementos voláteis. Entretanto, os métodos tradicionais, que empregam béqueres e placas de aquecimento, ainda continuam sendo muito utilizados na maioria dos laboratórios. Têm como principal desvantagem o tempo muito longo para completar a digestão, o que pode provocar riscos de perdas e contaminações. Outro procedimento recentemente desenvolvido, também para digestão em forno de microonda (SW 846 - método 3052), utiliza uma mistura em proporção variável do ácido nítrico e do fluorídrico, permitindo a dissolução total da amostra. No entanto, esse método, que requer um equipamento de microonda que apresente um sistema de controle de temperatura bastante eficiente e frascos especiais para a digestão, não será discutido neste livro.

Os métodos 3050 e 3051 permitem a determinação dos elementos: Al, As, Ba, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Ni, Na, Pb, Se, Tl, V, Zn por ICP-AES, ICP-MS e espectrofotometria de absorção atômica com chama (AAS) ou com forno de grafite (GF-AAS). O procedimento de determinação descrito neste capítulo faz uso da técnica de ICP-AES. Quando outra técnica de medida for utilizada, é necessário considerar suas condições experimentais e as interferências potenciais no preparo das respectivas curvas de calibração. Outros elementos como P e S também podem ser determinados, principalmente pelo método que emprega aquecimento por microonda, pois o sistema é fechado evitando perdas por volatilização.

MÉTODO SW 846-3050

Aparelhos e material

1. Erlenmeyers com capacidade de 125 mL.
2. Vidros de relógio.
 - *Pequenos funis de vidro são bons substitutos ao vidro de relógio, para a etapa de refluxo.*
3. Placa de aquecimento.
4. Papel de filtro para filtração lenta, faixa azul.
5. Pipetas volumétricas, balões volumétricos, béqueres e provetas, para preparo das soluções

- *A vidraria deverá ser lavada com detergente e água e, em seguida, com uma solução diluída de HCl ou mesmo ser deixada em solução de HNO₃ ou HCl 10% v/v de um dia para outro.*

Soluções e reagentes

1. **Ácido nítrico concentrado (65% m/m).**
2. **Ácido clorídrico concentrado (36% m/m).**
3. **Água oxigenada (30% m/m).**

4. **Solução de ácido nítrico 1+1 (v/v).** Adicionar em um béquer 100 mL de água deionizada e acrescentar lentamente 100 mL de ácido nítrico concentrado. Essa quantidade é suficiente para 20 amostras.

5. **Solução de ácido clorídrico 1+100 (v/v).** Adicionar em um béquer 200 mL de água deionizada e acrescentar lentamente 2 mL de ácido clorídrico concentrado. Essa quantidade é suficiente para cerca de 20 amostras.

- *Os ácidos concentrados devem ser de boa qualidade e procedência para não afetar os teores dos elementos de baixa concentração.*

Procedimento

1. Adicionar 500 mg (com precisão de 1 mg) de amostra de solo moída e seca em um erlenmeyer de capacidade para 125 mL.

- *A amostra deve estar bem moída e homogênea, preferencialmente moída em almofariz.*
- *Quantidades maiores, por exemplo, 1 g, podem ser utilizadas nesse procedimento, devendo-se levar isso em conta no cálculo da concentração final no solo (ver Tabela 17.3).*

2. Adicionar 10,0 mL da solução 1+1 (v/v) de ácido nítrico, misturar e cobrir o frasco com vidro de relógio ou funil.

3. Aquecer a aproximadamente 95 °C em uma placa de aquecimento por cerca de 10 a 15 minutos, sem ebulição.

4. Esfriar, adicionar 5,0 mL de ácido nítrico concentrado, cobrir com o vidro de relógio e colocar sob refluxo por 30 minutos. Repetir a adição de ácido e colocar sob refluxo novamente.

5. Evaporar a solução para cerca de 5 mL, sem ebulição. Não deixar secar.

6. Esfriar, adicionar 2,0 mL de água e 3,0 mL de água oxigenada, cobrir com o vidro de relógio, aquecer até a reação com a H_2O_2 diminuir e esfriar em seguida.

- *Cuidados devem ser tomados para que não ocorra uma efervescência excessiva e não haja perdas.*

7. Continuar adicionando a água oxigenada em alíquotas de 1,0 mL e aquecer até que a reação diminua ou até que a aparência da amostra não se altere. Não adicionar mais de 10,0 mL de água oxigenada.

8. Adicionar 5,0 mL de ácido clorídrico concentrado e 10,0 mL de água deionizada e cobrir com vidro de relógio. Colocar sob refluxo por 15 minutos sem ebulição.

9. Esfriar e filtrar em papel de filtro qualitativo de filtragem lenta em um balão volumétrico de 50 mL. Lavar o erlenmeyer e o papel de filtro com pequenas porções de solução de HCl 1+100 (v/v) e diluir.

- *A solução pode ser centrifugada, para evitar problemas de entupimento do nebulizador.*
- *Para cada conjunto de amostras fazer uma prova em branco e uma amostra-controle*

10. A solução resultante está pronta para a determinação por ICP-AES dos seguintes elementos: Al, As, Ba, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Ni, Na, Pb, Se, Tl, V e Zn.

MÉTODO SW 846-3051

Aparelhos e material

1. Forno de microonda especial para laboratório, com potência máxima de 600 W ou de 950 W, equipado com bandeja rotatória de 12 frascos com capacidade de 120 mL cada um e válvulas de segurança que suportem cerca de 1,37 MPa (200 psi) de pressão.

- *Devido ao rápido avanço da tecnologia de microonda, recomenda-se consultar o fabricante do equipamento a ser usado sobre o sistema e as condições de digestão para a análise utilizando o método 3051 da EPA. Normalmente, esse método faz parte da programação dos equipamentos comerciais.*

- *Os fabricantes de fornos de microonda para laboratório apresentam recomendações operacionais e cuidados específicos que devem ser consultados pelo analista para o manuseio seguro do equipamento e dos frascos. Esse tipo de equipamento pode provocar explosões.*

2. Papel de filtro para filtragem lenta, faixa azul.

3. Pipetas volumétricas, balões volumétricos, béqueres e provetas, para preparo das soluções.

- *A vidraria deverá ser lavada com detergente e água e em seguida com uma solução diluída de HCl ou mesmo ser deixada em solução de HNO₃ ou HCl 10% v/v de um dia para outro.*

Procedimentos

1. Pesar 500 mg (com precisão de 1 mg) da amostra de solo seca e moída e transferir para os frascos de digestão.

- *A amostra deve estar bem moída e homogênea, preferencialmente moída em almofariz.*

- *Para facilitar a transferência do material para o fundo do frasco de digestão, utilizar papel-manteiga na forma de canudo para evitar que a amostra fique aderida à parede do frasco.*

2. Adicionar 10,0 mL de ácido nítrico concentrado (65% m/m). Antes de fechar os frascos, deixar em repouso por cerca de 15 minutos. Entretanto, se ainda houver reação violenta, aguardar até que as condições reacionais se amenizem.

3. Colocar apenas seis frascos para a digestão simultânea, quando utilizar um forno de microonda com potência máxima de 600 W. Para fornos com potência de 950 W pode-se trabalhar com doze frascos de digestão simultaneamente. Programar o forno, conforme a Tabela 17.1.

- *Colocar sempre uma prova em branco e uma amostra-controle para cada bateria de amostras.*

4. Após o término da programação, resfriar os frascos até alcançar pressão em torno ou menor que 69 kPa (10 psi) e retirar a tampa. A abertura deve ser cuidadosa e realizada sob exaustão.

5. Transferir a solução dos frascos quantitativamente, com água, para balões volumétricos de 50 mL, diluir com água e filtrar antes da determinação.

- *A tampa também contém solução e deve ser lavada com água e transferida para o balão.*

Tabela 17.1. Programação do forno de microonda para a digestão de amostras de solo pelo método EPA-3051⁽¹⁾

Potência:	600 W ou 950W
Pressão:	415 kPa (60 psi)
Tempo total:	10 min
Tempo de digestão na pressão acima:	5 min e 30 s.

(¹) Utilizou-se um equipamento da marca CEM, modelo MDS-2000.

DETERMINAÇÃO POR ICP-AES

Soluções e reagentes

1. Soluções-padrão estoque. As soluções-estoque podem ser adquiridas prontas (Merck, Spex, e outras com certificado), preparadas a partir de padrão do elemento dissolvido (Titrisol-Merck, Diluit-JT Baker ou similar), ou também preparadas com metais puros ou sais de alta pureza (pelo menos 99,99%). As concentrações dos elementos na solução-padrão-estoque estão listadas na terceira coluna da Tabela 17.2. No capítulo 3 há outras informações sobre a preparação das soluções-padrão-estoque para os elementos determinados.

2. Solução Intermediária. Transferir os volumes da solução-estoque de cada elemento a ser determinado, para um balão de 100 mL, como descrito na Tabela 17.2, adicionar 10,0 mL de ácido nítrico concentrado (65% m/m) e completar o volume com água. A solução pode ser feita levando-se em conta os elementos que se deseja determinar. A solução intermediária descrita na Tabela 17.2 contém os macronutrientes e micronutrientes presentes no solo, bem como alguns elementos considerados potencialmente tóxicos.

3. Soluções-padrão de trabalho para o método 3050. Transferir os volumes 0,0; 2,0; 5,0; 8,0 e 10,0 mL da solução intermediária para balões de 100 mL, identificados respectivamente por solução-padrão 1, 2, 3, 4 e 5. Adicionar 5,0 mL de ácido nítrico concentrado (65% m/m) e 5,0 mL de ácido clorídrico concentrado (36% m/m) e completar o volume com água. Essas soluções são utilizadas na construção da curva de calibração e contêm as concentrações dos elementos no extrato ou no solo, indicadas na Tabela 17.3.

4. Soluções-padrão de trabalho para o método 3051. Transferir os volumes 0,0; 2,0; 5,0; 8,0 e 10,0 mL da solução intermediária para balões de 100 mL, identificados respectivamente por solução-padrão 1, 2, 3, 4 e 5. Adicionar 10 mL de ácido nítrico concentrado (65% m/m) e completar o volume com água. Essas soluções são utilizadas na construção da curva de calibração e contêm as concentrações dos elementos no extrato ou no solo, indicadas na Tabela 17.3.

- *As concentrações das soluções de trabalho sugeridas deverão ser ajustadas para cada elemento, de acordo com as condições de trabalho do equipamento utilizado.*

Tabela 17.2. Volumes da solução-estoque empregados para a preparação de 100 mL da solução intermediária e as concentrações das soluções-estoque e intermediária utilizadas para o preparo das soluções de trabalho

Elemento	Volume da solução-estoque	Concentração da solução-estoque	Concentração na solução-intermediária
	mL	mg L ⁻¹	
P	5,00	5.000	250
S	5,00	5.000	250
Ca	15,00	5.000	750
Mg	10,00	5.000	500
K	10,00	5.000	500
Cu	1,00	1.000	10
Fe	5,00	1.000	50
Mn	5,00	1.000	50
Zn	1,00	1.000	10
Al	5,00	1.000	50
Mo	0,50	1.000	5
Cd	0,50	1.000	5
Cr	0,50	1.000	5
Ni	0,50	1.000	5
Pb	0,50	1.000	5
Co	0,50	1.000	5

Tabela 17.3. Concentração das soluções-padrão utilizadas para a calibração do espectrômetro de ICP e correspondentes no solo

Solução-padrão de trabalho	Concentração na solução-padrão					Concentração no solo ⁽¹⁾				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Elemento	mg L ⁻¹					g kg ⁻¹				
P	0	5,0	12,5	20,0	25,0	0	0,50	1,25	2,00	2,50
S	0	5,0	12,5	20,0	25,0	0	0,50	1,25	2,00	2,50
Ca	0	15,0	37,5	60,0	75,0	0	1,50	3,75	6,00	7,50
Mg	0	10,0	25,0	40,0	50,0	0	1,00	2,50	4,00	5,00
K	0	10,0	25,0	40,0	50,0	0	1,00	2,50	4,00	5,00
						mg kg ⁻¹				
Cu	0	0,20	0,50	0,80	1,0	0	20,0	50,0	80,0	100
Fe	0	1,0	2,5	4,0	5,0	0	100	250	400	500
Mn	0	1,0	2,5	4,0	5,0	0	100	250	400	500
Zn	0	0,20	0,50	0,80	1,0	0	20,0	50,0	80,0	100
Al	0	1,0	2,5	4,0	5,0	0	100	250	400	500
Mo	0	0,10	0,25	0,40	0,50	0	10,0	25,0	40,0	50,0
Cd	0	0,10	0,25	0,40	0,50	0	10,0	25,0	40,0	50,0
Cr	0	0,10	0,25	0,40	0,50	0	10,0	25,0	40,0	50,0
Ni	0	0,10	0,25	0,40	0,50	0	10,0	25,0	40,0	50,0
Pb	0	0,10	0,25	0,40	0,50	0	10,0	25,0	40,0	50,0
Co	0	0,10	0,25	0,40	0,50	0	10,0	25,0	40,0	50,0

(¹) Essas concentrações no solo foram calculadas tomando-se 500 mg de amostra e diluindo-se a solução final de medida para 50 mL.

Procedimento final

1. Ajustar o espectrômetro de ICP utilizando as linhas espectrais dos elementos de interesse. As linhas espectrais sugeridas estão descritas na Tabela 17.4. Alternativamente, outras linhas espectrais também podem ser utilizadas, desde que não haja problemas de interferência. As demais condições de operação devem ser otimizadas dependendo do tipo e marca do equipamento. Consultar o manual de operação do equipamento para maiores detalhes.

- *Como as determinações também poderão ser feitas por espectrometria UV-visível e espectrofotometria de absorção atômica em chama ou em forno de grafite, os equipamentos deverão ser ajustados adequadamente conforme o elemento a ser determinado. Verificar o manual de operação do equipamento.*

Tabela 17.4. Comprimentos de onda sugeridos para a determinação de alguns elementos por ICP-AES, usando os métodos da US-EPA

Elemento	Comprimento de onda
	nm
P	178,225
S	180,672
Ca	317,933
Mg	279,079
K	766,491
Cu	324,754
Fe	259,940
Mn	257,610
Zn	213,856
Al	308,215
Mo	202,030
Cd	226,502 ou 228,802 ⁽¹⁾
Cr	267,716
Ni	231,604
Pb	220,353 ⁽²⁾
Co	228,616

⁽¹⁾ Na linha espectral em 228,802 nm, a interferência do Al é menor. ⁽²⁾ A determinação de chumbo por ICP-AES, no comprimento de onda de 220,353 nm, sofre interferência do alumínio. Em equipamentos de determinação simultânea, em que não é possível variar o comprimento de onda, a solução é o uso da correção inter-elementos.

2. Usar corretor de fundo, de acordo com as instruções operacionais do equipamento.

3. Construir a curva de calibração utilizando as soluções-padrão de trabalho e as concentrações equivalentes no solo (mg kg^{-1} ou g kg^{-1}). Geralmente, os espectrômetros de emissão em plasma fornecem a curva de calibração, calculada por regressão.

- *Caso a massa utilizada no método EPA-3050 seja de 1 g, as concentrações no extrato, em mg L^{-1} , deverão ser multiplicadas por 50, que é a razão de diluição de 1g para 50 mL. Portanto, os resultados na tabela 17.3 serão diferentes para a concentração no solo.*

A curva apresentada na Figura 17.1 ilustra a determinação do elemento cobre em um espectrômetro de emissão atômica por plasma induzido de argônio (ICP-AES) da marca Jobin Yvon, modelo JY 50P no comprimento de onda de 324,754 nm. O método utilizado para a extração foi o EPA-3051. Neste exemplo, as leituras no plasma são determinadas em intensidade de luz. Nota-se que as concentrações de cobre estão calculadas para o teor no solo, para uma massa inicial de 500 mg de amostra.

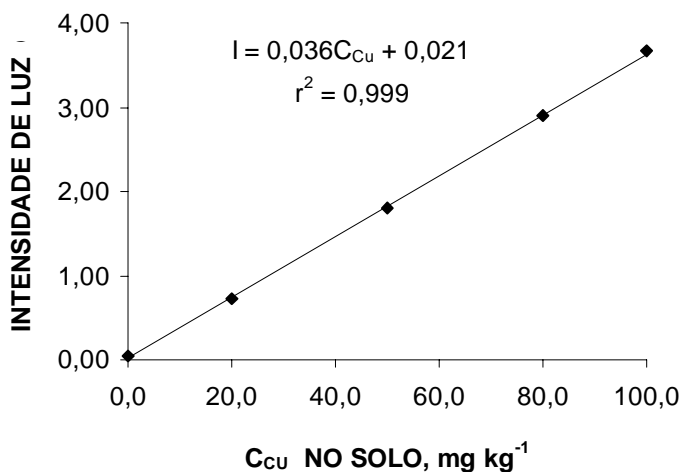


Figura 17.1. Representação gráfica da curva de calibração para a determinação de cobre por ICP-AES em amostras de solo digeridas pelo método EPA-3051. I: intensidade de luz; C_{Cu} é a concentração de cobre, em mg kg^{-1} . As medidas foram realizadas em um espectrômetro marca Jobin Yvon, modelo JY 50P, com correção de fundo. As concentrações estão expressas em relação ao solo.

As condições operacionais utilizadas para a construção da curva apresentada na figura 17.1 foram as seguintes: frequência de 40,68 MHz; potência de 1.000 W; vazão de argônio de 12 L min⁻¹ para a alimentação do plasma, e nebulizador do tipo fluxo cruzado (*cross-flow*).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B. Safety guidelines for microwave systems in the analytical laboratory. In: KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B. (Eds.). *Introduction to Microwave Acid Decomposition: Theory and Practice*. Washington, DC: American Chemical Society, 1988. (ACS Professional Reference Book Series)

TEST METHODS FOR EVALUATING SOLID WASTE. *Physical/Chemical Methods*. 3.ed. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, U.S. Government Printing Office, 1986. n.p. SW-846.

In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas, Instituto Agronômico, 2001, 285p.

Capítulo 18

DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO TOTAL EM SOLO

Heitor Cantarella

Instituto Agronômico, Centro de Solos e Recursos Agroambientais, Caixa Postal 28, 13001-970 Campinas (SP).

Paulo Cesar O. Trivelin

Centro de Energia Nuclear na Agricultura(CENA/USP), Caixa Postal 96 , 13400-970, Piracicaba (SP).

PRINCÍPIOS

O N total em solos envolve espécies químicas bastante heterogêneas, predominantemente na forma orgânica, que inclui desde compostos de baixa massa molar até substâncias com fórmulas complexas e resistentes à decomposição.

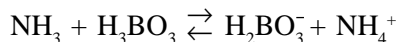
Os métodos de Kjeldahl têm sido empregados há muitas décadas na determinação do N total em solos. O N orgânico é convertido em NH_4^+ por digestão com H_2SO_4 em mistura com substâncias que agem como catalisadores (Cu e Se) ou que promovem a conversão e ajudam a manter alta a temperatura durante a digestão (K_2SO_4). O NH_4^+ é, finalmente, determinado após destilação por arraste de vapor, adicionando-se solução concentrada de NaOH ao extrato de digestão.

As amostras de solo devem ser moídas para passar em peneira de 60 mesh (250 μm) ou menos, a fim de facilitar a oxidação do N orgânico e de tornar as amostras mais homogêneas, permitindo a subamostragem.

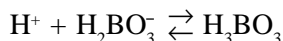
A digestão sulfúrica do N orgânico do solo resulta em recuperação não-quantitativa de nitrato e nitrito do solo. Quando essas espécies químicas estão presentes em quantidades significativas, é necessário efetuar um

pré-tratamento das amostras de solo antes da digestão sulfúrica. Optou-se pelo método do permanganato de potássio-ferro reduzido (ferro metálico), que funciona bem com amostras de solo com alta umidade, além de ser o procedimento preferido em amostras para análises isotópicas (^{15}N). O nitrito é oxidado a nitrato pela ação do permanganato de potássio e o nitrato, posteriormente, reduzido a amônio pelo hidrogênio produzido pela reação do Fe^{2+} com o ácido sulfúrico.

Para a determinação do amônio, o extrato sulfúrico é alcalinizado com solução de NaOH . A amônia produzida é arrastada por vapor de água e recolhida em uma solução de ácido bórico contendo uma mistura indicadora:



O borato de amônio é retrotitulado com solução padronizada de H_2SO_4 . A quantidade de ácido usada na titulação é proporcional ao N-NH_4^+ presente na amostra:



O método apresentado neste texto utiliza blocos digestores com 40 provas e foi adaptado do método micro-Kjeldahl descrito por BREMNER (1996).

EQUIPAMENTOS

1. Blocos digestores com capacidade para 8 a 40 amostras, e controle de temperatura até cerca de 400 °C.
2. Tubos de digestão, tipo Folin-Wu, de vidro de parede grossa (± 2 mm), e capacidade mínima de 50 mL.
3. Funis de vidro, pequenos, para cobrir frascos de digestão.
4. Equipamento para destilação a vapor (Figura 18.1).

REAGENTES

1. **Ácido sulfúrico concentrado p.a. (H_2SO_4), 18 mol L^{-1} .**
2. **Ácido sulfúrico diluído (1 + 1) v/v.** Adicionar 500 mL de água destilada a um frasco de vidro refratário de 2 L; vagarosamente e com agitação constante, adicionar 500 mL de H_2SO_4 concentrado. Estocar em frasco de vidro, identificar e datar.

3. Solução de permanganato de potássio (KMnO_4). Dissolver 25 g de KMnO_4 em 500 mL de água destilada. Estocar em frasco escuro, identificar e datar.

4. Ferro metálico. Passar o produto em peneira de 100 mesh (0,15 mm), descartando o material que ficar retido. Moer em moinho de bola se necessário. Usar produto de boa qualidade, pois alguns contêm quantidades apreciáveis de N. Estocar em frasco de vidro, identificar e datar.

5. Álcool n-octílico.

6. Mistura digestora. Misturar 1.000 g de sulfato de potássio (K_2SO_4) p.a., 100 g de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) p.a. e 10 g de selênio (Se) p.a. Todos os reagentes devem ser previamente moídos (para passar em peneira com malha $< 0,5$ mm) e secos. Estocar a mistura em recipiente hermeticamente fechado. Identificar e datar. Cuidado: evitar inalar o Se ou seu contato com a pele.

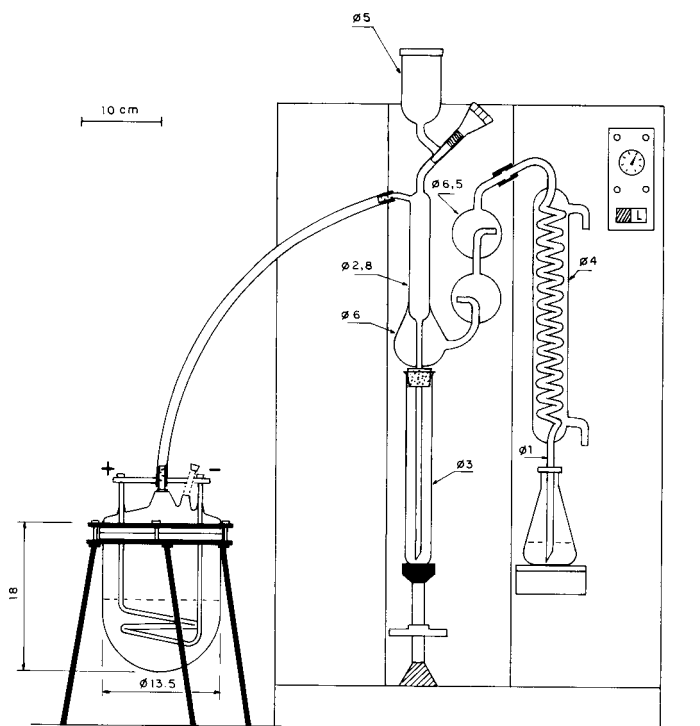


Figura 18.1. Destilador utilizado para a determinação de N total em amostras de solo.

7. Solução de hidróxido de sódio 10 mol L⁻¹. Dissolver cuidadosamente 400 g de NaOH em 600 mL de água destilada, esfriar, transferir para balão volumétrico de 1.000 mL e completar o volume. Acondicionar em recipiente de plástico, com tampa. Identificar e datar.

8. Mistura indicadora de vermelho de metila e verde de bromocresol. Dissolver 0,30 g de verde de bromocresol e 0,165 g de vermelho de metila em 500 mL de etanol. Acondicionar em frasco de vidro, identificar e datar.

9. Solução de ácido bórico 20 g L⁻¹ + indicador. Dissolver 80 g de ácido bórico em cerca de 2 L de água destilada aquecida a 60-70 °C. Esfriar, adicionar 80 mL da mistura indicadora [8] e acrescentar água destilada até completar o volume a 4 L. Acrescentar gota a gota uma solução de NaOH 0,025 mol L⁻¹ até que o ácido bórico-indicador adquira coloração púrpura avermelhada (\pm pH 5,0) e uma amostra desta mistura mude de cor para verde pálido quando se lhe adicionar igual volume de água. Fazer os testes em tubos de ensaio com cerca de 1 ou 2 mL da solução. Essa solução pode reter 1 mg de N-NH₄⁺ por mL. Acondicionar em frasco de vidro, identificar e datar.

10. Solução de ácido sulfúrico 0,0025 mol L⁻¹. Dissolver 0,7 mL de ácido sulfúrico concentrado em 5 L de água desionizada. Agitar. Padronizar a solução com THAM (tris-hidroximetil amino metano, massa molar = 121,14 g mol⁻¹) usando vermelho de metila como indicador (dissolver 0,2 g de vermelho de metila em 60 mL de etanol e diluir com água a 100 mL). Para a padronização da solução de H₂SO₄ 0,0025 mol L⁻¹, pesar em balança analítica, em béquer de 50 ml, cerca de 0,009 g de THAM. Adicionar cerca de 10 mL de água desionizada para dissolver o reagente, 5 gotas do indicador vermelho de metila e proceder à titulação com H₂SO₄, utilizando agitador magnético, até o ponto de viragem amarelo para laranja. Realizar alguns testes pois a viragem é difícil de visualizar. Repetir três ou mais vezes, não sendo necessário que a massa do THAM seja exatamente igual para cada uma. Corrigir a massa de THAM titulada levando em conta a pureza do reagente. A padronização da solução de H₂SO₄ é dada por:

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{ (mmol mL}^{-1}\text{)} = \frac{m_{\text{THAM}} \times 0,5}{V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times 0,12114}$$

em que:

m_{THAM} é a massa, em g, de THAM usada na padronização do ácido sulfúrico; $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ é o volume, em mL, do ácido sulfúrico gasto na titulação; **0,5** é o fator para a reação do ácido sulfúrico com o THAM (0,5 mmol de H_2SO_4 por mmol de THAM); e **0,12114** é a massa molar do THAM, em g mmol^{-1} .

Expressar a concentração da solução de H_2SO_4 (fator do ácido sulfúrico) em miligramas de N por mililitro do ácido gasto na titulação, multiplicando a concentração (em mmol mL^{-1}) do ácido por 28,02 (mg N mmol^{-1} de H_2SO_4). Um ácido 0,0025 mmol mL^{-1} tem um fator de 0,070 mg N mL^{-1} . Identificar e datar o frasco.

11. Solução-padrão de N (200 mg L^{-1}). Dissolver 0,9432 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ p.a., seco em estufa a 105 °C por duas horas, em água desionizada. Completar o volume a 1.000 mL. Corrigir a massa do sal se sua pureza não for 100%. Identificar, datar e estocar em refrigerador.

PROCEDIMENTOS

1. Amostras sem nitrato (recuperação não-quantitativa de N-nitrato)

1.1 Pesar uma quantidade de amostra de solo contendo cerca de 1 mg de N (0,5000 a 1,000 g de solo – menos para solos argilosos ou escuros e mais para solos arenosos ou amostras de subsolo) e transferir para um tubo de digestão (tipo Folin-Wu). Incluir uma amostra-padrão e um branco em cada conjunto no bloco digestor. A amostra deve ser moída para passar em peneira de 60 mesh (250 μm) mas, geralmente é necessário moer mais finamente solos orgânicos ou solos minerais contendo altos teores de N: moer a 100 mesh (150 μm) solos com < 10 g kg^{-1} de N e a 150 mesh (105 μm) solos com > 10 g kg^{-1} de N.

1.2 Adicionar ao tubo de digestão 1 g da mistura digestora. Utilizar uma medida (tipo colher) para dispensar a mistura.

1.3 Adicionar 3,0 mL de ácido sulfúrico concentrado. Colocar os tubos em um bloco digestor e aquecê-lo cuidadosamente até que a mistura pare de espumar. Cobrir os tubos com um pequeno funil de vidro (diâmetro de 25 mm). Aumentar a temperatura até que o conteúdo do frasco fique claro e depois, deixar em ebulição (cerca de 360 °C) por cinco horas. A temperatura do bloco deve ser regulada de modo que o H_2SO_4 se condense a

uma altura de cerca de 1/3 do tubo digestor. O funil visa garantir um refluxo eficiente do líquido durante a digestão e minimizar as perdas de ácido.

1.4 Remover os tubos do bloco digestor e deixá-los esfriar à temperatura ambiente. Se for destilar todo o conteúdo do tubo, adicionar cerca de 5 mL de água desionizada para evitar que o líquido se solidifique devido à grande quantidade de sais da mistura digestora presente. Se for destilar apenas uma alíquota do digerido, completar o volume do tubo de digestão até a marca de 50 mL com água desionizada. Agitar bem.

2. Digestão com recuperação quantitativa de N-nitrato

2.1 Pesar as amostras conforme 1.1.

2.2 Adicionar 1 mL da solução de KMnO_4 e agitar o tubo por cerca de 30 segundos. Segurando o tubo a um ângulo de 45° , pipetar 2 mL de solução de H_2SO_4 1+1 v/v. (Cuidado: líquido corrosivo; não pipetar com a boca). Usar pipeta com ponta fina para assegurar uma transferência lenta da solução, agitando o frasco continuamente.

2.3 Adicionar $0,50 \pm 0,01$ g de Fe metálico por meio de um funil de pescoço longo. Agitar o tubo para que o Fe entre em contato com o H_2SO_4 e aguardar até que a forte efervescência cesse (cerca de 15 minutos). Aquecer o tubo lentamente até que quase toda a água se evapore.

2.4 Remover o tubo do bloco digestor, deixar esfriar até a temperatura ambiente e adicionar 1,0 g da mistura digestora. Agitar o tubo para misturar a amostra com os reagentes. Adicionar uma bolinha de vidro (diâmetro 1 a 2 mm) se ocorrerem pequenas “explosões” durante a ebulição.

2.5 Cubrir o tubo com um funil de vidro e colocá-lo no bloco digestor e proceder a digestão como em 1.3.

2.6 Remover os tubos do bloco digestor e proceder como em 1.4.

3. Procedimento para a destilação

3.1 Ligar a resistência ou manta do frasco produtor de vapor, regulando a quantidade produzida de vapor ajustando o reostato, de modo que o destilado não esteja quente ao sair do condensador. Este deve estar conectado à água corrente para o resfriamento da serpentina.

3.2 Abrir as torneiras de escape de vapor colocadas sobre o frasco com a resistência elétrica e sobre o conjunto de destilação. Conectar o

tubo de digestão ao receptáculo de borracha, verificando se a ponta do tubo de teflon está mergulhada no líquido dentro do tubo. Fechar a torneira do conjunto de destilação.

3.3 Acrescentar ao tubo de digestão, através da torneira colocada sobre o conjunto de destilação, 15 mL de NaOH 10 mol L⁻¹ (para análise de toda a amostra digerida) ou 10 mL de NaOH 10 mol L⁻¹ (para alíquotas de 20 mL do extrato de digestão). Enxaguar os dutos com água destilada e fechar as duas torneiras para permitir o fluxo de vapor dentro do sistema. Recolher o destilado em um erlenmeyer contendo 20 mL da solução ácido bórico-indicador, mantendo a ponta do condensador mergulhada na solução. Parar a destilação após a produção de 30 mL de destilado (cerca de 5 min). Para isso retirar o frasco de ácido bórico, abrir as torneiras para escape do vapor, desconectar o tubo digestor e enxaguar com água destilada o duto do NaOH e o tubo de teflon.

- *Usar uma piceta para dispensar o NaOH. Cuidado! A solução é corrosiva Não deixá-la secar em torneiras ou tampas esmerilhadas, pois essas não serão facilmente abertas.*

3.4 Destilar uma prova em branco (extrato de digestão sem solo) usando o mesmo procedimento.

3.5 Titular o conteúdo do erlenmeyer (destilado) com a solução padronizada de H₂SO₄. A viragem é de azul (ou verde) para rosa ou lilás-claro.

3.6 Verificar periodicamente (diariamente ou semanalmente conforme o uso) o funcionamento do sistema e a qualidade dos reagentes, destilando 10 mL da solução-padrão de N.

- *Para amostras em que se pretende realizar determinações de abundância de ¹⁵N (amostras marcadas com ¹⁵N) proceder, após cada amostra de solo, à destilação de solução de etanol e água (1:1), a fim de eliminar traços de N-NH₄⁺ retido no aparelho destilador, evitando-se a contaminação cruzada entre amostras subseqüentes.*

3.7 Cálculos:

$$N \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} = \frac{(V_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ amostra}} - V_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ branco}}) \times F_{\text{ácido}} \times V_{\text{total}} \times 1.000}{V_{\text{destilado}} \times m_{\text{solo}}}$$

no qual:

$V_{H_2SO_4 \text{ amostra}}$ e $V_{H_2SO_4 \text{ branco}}$ são os volumes de ácido sulfúrico, em mL, gastos nas titulações das amostras e das provas em branco, respectivamente; $F_{\text{ácido}}$ é o fator do ácido sulfúrico, em mg N mL⁻¹ de ácido; V_{total} é o volume, em mL, do extrato de digestão; $V_{\text{destilado}}$ é o volume, em mL, da alíquota do extrato destilado, m_{solo} é a massa do solo, em g e 1.000 (g kg⁻¹) é o fator para converter g para kg. Quando o conteúdo total do tubo de digestão é destilado, o V_{total} e o $V_{\text{destilado}}$ são iguais e não precisam ser considerados na fórmula.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

BREMNER, J.M. Nitrogen-total. In: SPARKS, D.L.; PAGE, A.L.; HELMKE, P.A.; LOEPPERT, R.H.; SOLTANPOUR, P.N.; TABATABAI, M.A.; JOHNSTON, C.T.; SUMNER, M.E. (Eds). *Methods of soil analysis*. Part 3. Chemical Methods. Madison, WI., Soil Science Society of América, 1996. p.1085-1121. (Book series, 5).

Capítulo 19

DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO INORGÂNICO EM SOLO PELO MÉTODO DA DESTILAÇÃO A VAPOR

Heitor Cantarella

Instituto Agronômico, Centro de Solos e Recursos Agroambientais, Caixa Postal 28, 13001-970 Campinas (SP).

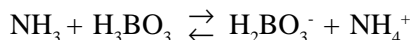
Paulo Cesar O. Trivelin

Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), Caixa Postal 96, 13400-970, Piracicaba (SP).

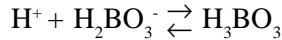
PRINCÍPIOS

As principais formas de N inorgânico presentes em solos (amônio, nitrato e nitrito) podem ser extraídas com diversas soluções de sais ou mesmo com água. Recuperações quantitativas dessas espécies químicas são geralmente obtidas com solução de KCl 2 mol L⁻¹; no entanto, para solos com pouca ou nenhuma argila do tipo 2:1, que fixa amônio, soluções 1 mol L⁻¹ de KCl ou 0,5 mol L⁻¹ de K₂SO₄ também têm sido utilizadas.

No método descrito, o extrato de KCl é destilado após a adição de MgO, empregado para alcalinizar o meio e converter o NH₄⁺ em NH₃, o qual é carregado por arraste de vapor e recolhido em solução de ácido bórico contendo uma mistura de indicadores. Em seguida, o extrato é tratado com liga de Devarda, para reduzir o NO₃⁻ e o NO₂⁻ a NH₃, o qual é também destilado por arraste de vapor e recolhido em um segundo frasco com o ácido bórico e os indicadores:



A quantidade de ácido sulfúrico padronizado usada na retrotitulação do borato de amônio é proporcional ao NH₄⁺ retido na solução de ácido bórico:



O nitrito e o nitrato são determinados ao mesmo tempo pois ambos são reduzidos pela liga de Devarda. Na maior parte dos solos, o teor de nitrito é muito baixo e, às vezes, o teor de nitrato + nitrito é computado apenas como nitrato. No entanto, se a quantificação do nitrito for necessária, esta é feita por diferença, realizando-se uma segunda determinação de nitrato em outra alíquota do extrato de KCl, após a destruição do nitrito com ácido sulfâmico.

A adição de liga de Devarda é facilitada se o frasco de destilação tiver uma saída lateral com tampa esmerilhada (Figura 19.1). Isso permite a rápida colocação da liga, o fechamento do frasco e o prosseguimento da destilação para determinar o nitrato.

O MgO é um alcalinizante brando e, em destilações rápidas (cerca de 3 a 5 minutos) não provoca a liberação de amônia da matéria orgânica dissolvida no extrato de KCl. A destilação com MgO pode ser feita em extrato decantado de KCl, sem filtrar. Porém, não convém guardar esse extrato por mais de um dia, pois podem ocorrer reações de mineralização que provocam a liberação de amônio da matéria orgânica.

O extrato filtrado pode, normalmente, ser mantido por dois ou três dias em geladeira. A maior parte dos papéis de filtro tem pequenas contaminações de amônia, capazes de afetar os resultados. É recomendável que os papéis de filtro sejam lavados com a solução extratora ($\text{KCl } 2 \text{ mol L}^{-1}$) e que a amostra em branco seja filtrada de modo semelhante ao dos extratos de solo.

Cuidado especial deve ser tomado na preservação das amostras de solo para a análise do N inorgânico. As concentrações de N inorgânico de amostras de solo úmidas, mesmo mantidas em geladeira ($T = +5 \text{ }^\circ\text{C}$), se alteram significativamente em poucos dias. A rápida secagem ao ar é eficiente para evitar alterações nos teores de nitrato, especialmente se as amostras secas forem guardadas em geladeira. No entanto, a secagem ao ar não garante boa preservação dos teores de NH_4^+ por mais de uma semana à temperatura ambiente ou por quinze dias em geladeira. Amostras congeladas ($T < -15 \text{ }^\circ\text{C}$), logo após a coleta no campo, podem preservar os teores de N inorgânico por vários meses (MATTOS JUNIOR et al., 1995).

Os procedimentos aqui relatados baseiam-se no método desenvolvido por BREMNER e KEENEY (1966).

EQUIPAMENTOS

1. Destilador de vidro, a vapor (Figura 19.1).
2. Frascos de destilação com braço lateral para a adição de liga de Devarda (Figura 19.1).

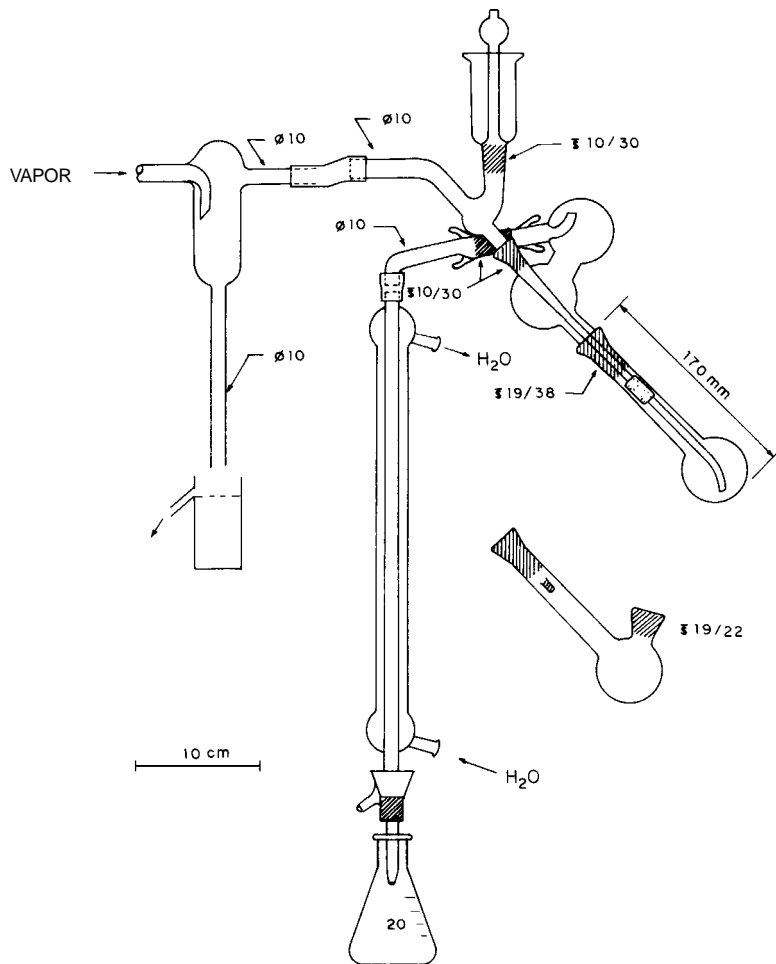


Figura 19.1. Conjunto de destilação de amônia por arraste de vapor. O tubo de destilação com saída lateral destina-se à determinação de nitrato + nitrito em seqüência à determinação de amônio. Modelo modificado por TEDESCO e GIANELLO (1979). Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Reproduzido com permissão.

REAGENTES

1. Solução KCl 1 mol L⁻¹. Dissolver 75 g de KCl com cerca de 700 mL de água desionizada. Completar o volume da solução em balão volumétrico de 1 L.

- *O KCl para extrair N inorgânico deve ser testado antes do uso. Vários lotes de KCl, de diferentes fabricantes, têm apresentado uma contaminação expressiva com amônio, comprometendo a determinação desse íon no solo. Resultados da titulação de destilados de provas em branco (apenas a solução de KCl, sem solo) feitas com produtos de boa qualidade, diferem pouco daqueles obtidos com a destilação de água desionizada.*
- *Para solos contendo argila do tipo 2:1, utilizar solução de KCl 2 mol L⁻¹ (150 g de KCl em 1 L de solução).*

2. Solução ácido-bórico com indicador

2.1 Mistura indicadora. Dissolver separadamente 1,0 g de verde de bromocresol e 0,66 g de vermelho de metila em cerca de 300 mL de etanol. Deixar agitando de um dia para o outro. Utilizar agitador magnético. Em seguida, misturar os dois indicadores e completar o volume para 1 L com etanol. Essa mistura pode ser preservada em geladeira por vários meses. Acondicionar em frasco próprio, identificar e datar.

2.2 Solução ácido bórico-indicador (20 g L⁻¹). Dissolver 100 g de H₃BO₃ em cerca de 3 L de água destilada quente. Acrescentar 100 mL da mistura indicadora (item 2.1) e agitar. Completar o volume a 5 L com água destilada. Em seguida, acrescentar NaOH 0,1 mol L⁻¹ cuidadosamente, gota a gota, sob agitação até que a solução tome uma cor vinho-escuro. Verificar se a solução apresenta uma coloração azul-clara brilhante quando adiciona-se 1 mL de água destilada a 1 mL da solução de H₃BO₃. Acondicionar em frasco de vidro, identificar e datar.

3. Solução de ácido sulfúrico 0,0025 mol L⁻¹. Dissolver 0,7 mL de ácido sulfúrico concentrado em 5 L de água desionizada. Agitar. Padronizar a solução com THAM (tris-hidroximetil amino metano, massa molar = 121,14 g mol⁻¹) usando vermelho de metila como indicador (dissolver 0,2 g de vermelho de metila em 60 mL de etanol e diluir com água a 100 mL). Para a padronização da solução de H₂SO₄ 0,0025 mol L⁻¹, pesar em balança analítica, em béquer de 50 ml, cerca de 0,009 g de THAM. Adicionar cerca de 10 mL de água desionizada para dissolver o reagente, 5 gotas do indicador vermelho de metila e proceder à titulação com H₂SO₄, utilizando

agitador magnético, até o ponto de viragem de amarelo para laranja. Realizar alguns testes, pois a viragem é difícil de visualizar. Efetuar três ou mais repetições, não sendo necessário que a massa do THAM seja exatamente igual para cada uma. Corrigir para a massa de THAM titulada, considerando a pureza do reagente. A padronização da solução de H_2SO_4 é dada por:

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{ (mmol mL}^{-1}\text{)} = \frac{m_{\text{THAM}} \times 0,5}{V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times 0,12114}$$

em que:

m_{THAM} é a massa, em g, de **THAM** usada na padronização do ácido sulfúrico; $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ é o volume, em mL, do ácido sulfúrico gasto na titulação; **0,5** é o fator para a reação do ácido sulfúrico com o THAM (0,5 mmol de H_2SO_4 por mmol de THAM); e **0,12114** é a massa molar do THAM, em g mmol^{-1} .

Expressar a concentração da solução de H_2SO_4 (fator do ácido sulfúrico) em mg N mL^{-1} do ácido gasto na titulação, multiplicando a concentração (em mmol mL^{-1}) do ácido por 28,02 (mg N mmol^{-1} de H_2SO_4). Um ácido 0,0025 mmol mL^{-1} tem um fator de 0,070 mg N mL^{-1} . Identificar e datar o frasco.

4. MgO calcinado. Colocar o MgO em cadinho de porcelana e aquecer a 700 °C em mufla por duas horas. Deixar esfriar em dessecador com KOH. Armazenar em frasco fechado, identificar e datar.

5. Liga de Devarda (liga metálica contendo 50% de Cu, 45% de Al e 5% de Zn). Utilizar a liga peneirada < 200 mesh moendo-a em moinho de bolas, se necessário).

6. Ácido sulfâmico 0,2 mol L^{-1} . Dissolver 2 g de ácido sulfâmico em 100 mL de água desionizada. Manter a solução sob refrigeração, armazenada em frasco de vidro com identificação e data do preparo.

PROCEDIMENTOS

1. Medir 5 cm^3 de solo em frasco de extração e adicionar 50 mL da solução KCl 1 mol L^{-1} . Agitar por 60 min e decantar por outros 30 min. Transferir, com pipeta volumétrica, uma alíquota de 25 mL do sobrenadante para frasco de destilação. Se for necessário preservar o extrato por mais de um dia, filtrar com papel de filtro rápido e guardar o extrato em geladeira.

- *Muitas vezes a determinação de N inorgânico em solos é feita com amostras úmidas, o que torna difícil medir seu volume. Nesse caso, é preferível pesar uma quantidade correspondente a cerca de 5 g de solo seco, determinar o teor de umidade e expressar a concentração em massa de solo seco. Se for conveniente, determinar a densidade global da amostra e converter os valores a volume de solo.*
- *Papéis de filtro geralmente contaminam o extrato com NH_4^+ . Realizar um teste prévio e, se necessário, lixiviar o papel de filtro, já dobrado, com duas ou mais porções de 10 mL de solução extratora de KCl 1 mol L^{-1} , antes de filtrar a suspensão de solo. Filtrar também a prova em branco.*

2. Determinação de N-NH_4^+ . Adicionar 0,2 g de MgO (utilizar medida calibrada) no frasco com o extrato de KCl e destilar por cerca de 4 minutos recolhendo aproximadamente 30 mL de destilado em béquer de 50 mL, com graduação de volume, contendo 5 mL de solução ácido bórico-indicador. A solução passa da cor vinho para azul à medida que se recolhe o líquido destilado.

3. Determinação de $\text{N-(NO}_3^- + \text{NO}_2^-)$. Utilizar o mesmo extrato de KCl no qual se determinou o N-NH_4^+ . Mantendo o frasco de destilação conectado ao destilador, acrescentar, pela saída lateral, 0,2 g de liga de Devarda (usar medida calibrada). Destilar até recolher cerca de 30 mL do destilado em béquer de 50 mL, contendo 5 mL de solução ácido bórico-indicador.

4. Determinação de N-NO_3^- . Após a determinação do N-NH_4^+ (item 2), adicionar 1 mL da solução de ácido sulfâmico ao extrato de KCl e agitar o frasco de destilação por alguns segundos para destruir o N-NO_2^- . Recolocar o frasco no destilador, acrescentar a liga de Devarda e proceder como na determinação do $\text{N-(NO}_3^- + \text{NO}_2^-)$, descrito no item 3.

5. Determinação de N-NO_2^- . O teor de nitrito pode ser obtido por diferença, destilando-se duas alíquotas do extrato de KCl de acordo com os procedimentos descritos nos itens 2 e 3, e 2 e 4 respectivamente.

6. Preparar provas em branco para as determinações de cada fração de N inorgânico analisada. Para isso, destilar 25 mL da solução extratora de KCl , acrescentando os reagentes específicos para cada fração e recolher o destilado em solução de ácido bórico indicador, como nos itens anteriores.

7. Para cada fração de N inorgânico ou prova em branco (itens 2, 3, 4, 5 e 6), titular o conteúdo do destilado recolhido na solução de ácido bórico-indicador, com solução padronizada de H_2SO_4 0,0025 mol L^{-1} . A viragem é de azul (ou verde) para rosa ou lilás-claro.

8. Cálculos dos teores de N-NH_4^+ , $\text{N-(NO}_3^- + \text{NO}_2^-)$, N-NO_3^- e N-NO_2^-

$$\text{N (mg kg}^{-1} \text{ ou mg dm}^{-3}\text{)} = \frac{(\text{V}_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ amostra}} - \text{V}_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ branco}}) \times \text{F}_{\text{ácido}} \times \text{V}_{\text{total}} \times 1.000}{\text{V}_{\text{destilado}} \times \text{m}_{\text{solo}}}$$

nos quais:

$\text{V}_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ amostra}}$ e $\text{V}_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ branco}}$ são os volumes de ácido sulfúrico, em mL, gastos nas titulações das amostras e das provas em branco, respectivamente; $\text{F}_{\text{ácido}}$ é o fator do ácido sulfúrico, em mg N mL⁻¹ de ácido; 1000 (g kg⁻¹) é o fator para converter g para kg (ou cm³ para dm³); V_{total} é o volume, em mL, do extrato de KCl; $\text{V}_{\text{destilado}}$ é o volume, em mL, da alíquota do extrato de KCl destilada e m_{solo} é a massa do solo, em g, ou o volume de solo, em cm³.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BREMNER, J.M.; KEENEY, D.R. Determination and isotope-ratio analysis of different forms of nitrogen in soils: 3. Exchangeable ammonium, nitrate, and nitrite by extraction-distillation methods. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, v.30, p.577-582, 1996.
- MATTOS JUNIOR, D.; CANTARELLA, H.; RAIJ, B. van. Manuseio e conservação de amostras de solo para preservação do nitrogênio inorgânico. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.19, p.423-431, 1995.
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C. Conjunto modulado em vidro para destilação a vapor de amônia pelo método Kjeldahl. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.3, p.61-63, 1979.

Capítulo 20

DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E DE CÁTIOS SOLÚVEIS EM EXTRATOS AQUOSOS DE SOLOS

Bernardo van Raij

Embrapa Meio Ambiente, Caixa Postal 69, 13820-000 Jaguariúna (SP)

Hans Raj Gheyi

Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, Caixa Postal 10.078, 58109-970 Campina Grande (PB)

Ondino Cleante Bataglia

Instituto Agronômico, Centro de Solos e Recursos Agroambientais, Caixa Postal 28, 13001-970 Campinas (SP)

PRINCÍPIOS

Sais solúveis ocorrem em solos em quantidades variáveis. Em condições naturais, onde existe déficit hídrico, isto é, disponibilidade de água no solo menor que evaporação ou evapotranspiração, como se verifica, freqüentemente, em condições de climas árido e semi-árido, pode haver acúmulo de sais no solo. Da mesma forma, em condições de cultivo protegido, a excessiva adição de fertilizantes nas adubações pode também levar a um acúmulo de sais em solos ou substratos. A extração de sais do solo é feita, em geral, com água. O método de extração mais importante, o qual utiliza o chamado extrato de saturação, desenvolvido pelo Laboratório de Salinidade dos Estados Unidos (U. S. SALINITY LABORATORY STAFF, 1954) é usado para solos (RHOADES e MIYAMOTO, 1990; SOIL AND PLANT ANALYSIS COUNCIL, 1999; EMBRAPA, 1997) e também para substratos (WARNCKE, 1990). Para conhecer os efeitos de concentração de

sais na solução do solo sobre as plantas, o extrato de saturação tem sido considerado a melhor opção para a determinação de sais solúveis, dentro da conciliação do que seria teoricamente desejável e o que é viável na prática, em laboratório. Contudo, a obtenção do extrato de saturação é demorada e isso limita bastante o número de amostras que podem ser analisadas. Para agilizar a obtenção dos resultados, o U.S. SALINITY LABORATORY STAFF (1954) tem proposto alternativamente os extratos 1:1 ou 1:5 (BOWER e WILCOX, 1965).

Para solo de estufa pode ser aplicado o método de SONNEVELD e ENDE (1971) e SONNEVELD et al. (1990) que utiliza extrato 1:2. Diversas relações também são usadas. Assim, o SOIL AND PLANT ANALYSIS COUNCIL (1999) descreve, como métodos de referência para os Estados Unidos, além do extrato de saturação, os extratos nas relações 1:2 e 1:1.

Na Austrália utiliza-se muito a relação 1:5 (RAYMENT e HIGGINSON, 1992). Quanto menor a relação solo-água, maior é a precisão dos resultados. Além disso, cada relação de extração exige limites de interpretação diferentes.

No extrato aquoso pode ser feita uma estimativa da quantidade total de sais (condutividade elétrica ou resíduo seco) e, também, dos cátions solúveis, Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+ , cujas concentrações são usadas para calcular a relação de adsorção de sódio (RAS), a qual permite estimar a porcentagem de sódio trocável de forma empírica (U.S. SALINITY LABORATORY STAFF, 1954). O RAS é calculado por $\text{Na}/(\text{Ca} + \text{Mg})^{1/2}$ (RAIJ, 1991; PEREIRA, 1998).

O extrato de saturação descrito aqui baseia-se no método de SOIL AND PLANT ANALYSIS COUNCIL (1999), o extrato 1:2 em SONNEVELD et al. (1990) e o extrato 1:5 em RAYMENT e HIGGINSON (1992).

Uma estimativa do teor total de sais em solução é obtida pela medida da condutividade elétrica do extrato (CE), com base no princípio de que a resistência para passagem de corrente elétrica sob condições padronizadas diminui com o aumento da concentração de sais.

Os cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+ podem ser determinados por diferentes procedimentos, como fotometria de chama de emissão (Na^+ e K^+), espectrofotometria de absorção atômica, espectrometria de plasma ou por titulação complexométrica (Ca^{2+} e Mg^{2+}). Neste capítulo, serão descritas as determinações por fotometria de chama e espectrofotometria de absorção atômica.

Independentemente da relação solo:extrator, os resultados são expressos em concentração na solução, desconsiderando-se a massa de solo. As interpretações dos resultados precisam ser feitas para cada tipo de relação especificamente.

PREPARO DOS EXTRATOS

Aparelhos e material

1. Recipientes plásticos de 400 mL.
2. Proveta de 250 mL.
3. Kitasato de 500 mL.
4. Funil buchner.
5. Bomba de vácuo.
6. Espátula.
7. Papel de filtro Whatman n.º 5 ou equivalente.
8. Estante para funis.
9. Frascos de vidro com aferição de volume a 150 mL.
10. Funis.
11. Frasco plástico cilíndrico de 100 mL com tampa.
12. Papel de filtro de textura médio-grosseira.
13. Agitador.

Extrato de saturação

1. Colocar pequena quantidade de água desionizada em recipiente plástico de 400 mL.
2. Adicionar 250 cm³ de terra fina seca ao ar, medida com proveta.
3. Adicionar água aos poucos misturando com a terra, utilizando uma espátula, até que a pasta apresente aspecto brilhante e a massa do solo deslize suavemente na espátula.
4. Deixar em repouso por, no mínimo, uma hora e repetir o teste com a espátula; se o solo apresentar excesso de água, adicionar mais solo e, se apresentar falta, adicionar mais água e repetir o teste.
5. Transferir a pasta do solo saturado para um funil buchner com papel de filtro e filtrar a vácuo, recebendo o extrato em um tubo de ensaio colocado no interior do kitasato sob a haste do funil.
6. Acondicionar o extrato em frasco plástico com tampa.

Extrato 1:5

1. Transferir 10 cm³ de terra fina seca ao ar e 50 ml de água desionizada, para frasco plástico de 100 mL.
2. Deixar em repouso por 30 minutos e, em seguida, fechar o frasco e agitar durante 15 minutos.
3. Filtrar através de papel de filtro de textura médio-grosseira.
 - *Se o extrato apresentar elevado grau de turbidez procede-se à nova filtração utilizando papel de filtro apropriado – Whatman 42 ou 50.*
4. Acondicionar o extrato em frasco plástico com tampa.

Extrato 1:2

1. Transferir 100 mL de água desionizada para frasco erlenmeyer ou garrafa de vidro apropriada, com aferição de volume a 150 mL.
2. Adicionar, aos poucos, a amostra de terra com a umidade de campo, até atingir a marca de 150 mL.
3. Agitar por 20 minutos.
4. Filtrar através de papel de filtro de textura médio-grosseira.
 - *Se o extrato apresentar elevado grau de turbidez proceder à nova filtração utilizando papel de filtro apropriado – Whatman 42 ou 50.*
5. Acondicionar o extrato em frasco plástico com tampa.

DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA**Aparelhos e material**

1. Condutivímetro.
2. Célula de condutividade.
3. Termômetro com precisão de 0,1 °C.

Solução

1. Cloreto de potássio, 0,010 mol L⁻¹. Dissolver 0,7456 g de KCl p.a. em água desionizada, completando o volume a 1 L. A condutividade elétrica dessa solução é de 1,41 dS m⁻¹ a 25 °C.

- *Se a célula apresentar resultados erráticos, proceder a sua platinização.*

Procedimento

1. Ligar o aparelho com uma hora de antecedência e aferir sua leitura com a solução de KCl 0,010 mol L⁻¹.
2. Lavar a célula de condutividade três vezes com água e enchê-la com o extrato.
3. Realizar a leitura diretamente em dS m⁻¹.
4. Medir a temperatura do extrato em °C (T).
5. Transformar a CE observada para temperatura de 25 °C utilizando a seguinte fórmula:

$$CE_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} = CE_{\text{obs}} \times fc_t$$

em que:

CE_{obs} significa condutividade elétrica observada e fc_t é o fator de correção de temperatura para 25 °C que para cada grau acima ou abaixo de 25 °C, respectivamente, diminui ou aumenta o valor da CE em 2%.

Assim, o fator $fc_t = 1 + 0,02(25-T)$. Exemplo: CE_{obs} a 24°C = 1,8 dS m⁻¹

$$\text{Portanto: } CE_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} = 1,8 \times 1,02 = 1,836 \text{ dS m}^{-1}$$

DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO, MAGNÉSIO, POTÁSSIO E SÓDIO

Aparelhos e material

1. Espectrofotômetro de absorção atômica, com lâmpadas de cátodo oco.
 - *Em geral, esses aparelhos permitem a determinação de potássio e sódio por fotometria de chama de emissão. Contudo, é mais conveniente utilizar o fotômetro de chama, para determinar esses dois elementos.*

2. Fotômetro de chama.
3. Pipetador para 10 mL.
4. Dispensador para 5 mL.
5. Bandejas com vários conjuntos de 10 frascos de 25 mL.

Reagentes e soluções

1. Solução-padrão estoque de Ca, Mg, K e Na. Pesar 6,2556 g de carbonato de cálcio (CaCO_3) p.a., 1,0078 g de óxido de magnésio (MgO) p.a., 1,8638 g de cloreto de potássio (KCl) p.a. e 1,4610 g de cloreto de sódio (NaCl) p.a. e transferir quantitativamente essas substâncias para um béquer. Dissolver em 200 ml de HCl 1 mol L^{-1} e transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 1 L, completar o volume com água desionizada e homogeneizar.

- *Essa solução contém, por litro, 125 mmol_c de Ca^{2+} , 50 mmol_c de Mg^{2+} , 25 mmol_c de K^+ , 25 mmol_c de Na^+ e 30 mmol_c de Al^{3+} .*

2. Soluções-padrão diluídas de cálcio, magnésio, potássio e sódio. Transferir 0, 2, 4, 6, 8 e 10 mL da solução-padrão estoque para balões volumétricos de 50 mL, identificados, respectivamente, por A, B, C, D, E e F. Completar os volumes com água desionizada e homogeneizar.

- *Outras diluições poderão ser empregadas, dependendo das concentrações dos elementos nos extratos de solos.*

3. Solução-estoque de lantânio, com 100 g L⁻¹ de La. Pesar 117 g de óxido de lantânio (La_2O_3), transferir para béquer, umedecer o óxido com água e juntar, aos poucos, 500 mL de HCl 12 mol L^{-1} . Resfriar, transferir para balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água.

4. Solução de lantânio com 3 g L⁻¹. Diluir 30 mL da solução contendo 100 g L^{-1} de La com água desionizada, completando o volume a 1 L em balão volumétrico.

Determinação de cálcio e magnésio por espectrofotometria de absorção atômica

1. Com o pipetador, retirar 10 mL do extrato aquoso, transferindo para frasco de 25 mL.

- *Se o volume do extrato de saturação não for suficiente, deve-se diluir o extrato convenientemente.*

2. Adicionar, com o uso do dispensador, 5 mL da solução contendo 3 g L⁻¹ de La. Homogeneizar.

3. Proceder da mesma forma para os padrões diluídos, identificados por A, B, C, D, E e F.

4. Realizar as leituras em espectrofotômetro de absorção atômica, seguindo a orientação do manual de instruções. Acertar o zero com a solução A da curva-padrão.

- *Deve-se fazer a leitura da curva-padrão no início e no fim de cada série de determinações. Uma vez acertado o zero do aparelho, não devem ser alteradas as condições da chama, já que elas afetam as leituras da curva-padrão. Só se deve acertar o zero para cada conjunto de amostras lidas.*

Determinação de potássio e sódio por fotometria de chama

1. Nos mesmos extratos utilizados para a determinação do cálcio e magnésio, fazer a leitura do potássio e, em seguida, a do sódio.

2. Seguir as instruções do aparelho, acertando o zero com o padrão A e a leitura 80 com o padrão F. Refazer essa regulagem, após a leitura de uma série de amostras.

- *Ao contrário das leituras com o espectrofotômetro de absorção atômica, no caso do fotômetro de chama, as condições de leitura podem ser alteradas, desde que sejam acertadas as condições de trabalho nos dois pontos da curva com os padrões.*

CÁLCULOS

Para o cálculo dos fatores, utilizar a Tabela 20.1, que define correspondência em concentração nos extratos, para cada caso. Note-se que, neste caso, o interesse é pelos teores em solução e não no solo, daí os resultados estarem expressos em mmol_c L⁻¹. Ajustar a equação da reta ou, de preferência, equação do segundo grau para realizar os cálculos.

Tabela 20.1. Concentração de soluções-padrão para cálculo de concentração de íons nos extratos

Solução-padrão	Ca	Mg	K	Na
	mmol _c L ⁻¹			
A	0	0	0	0
B	5	2	1	1
C	10	4	2	2
D	15	6	3	3
E	20	8	4	4
F	25	10	5	5

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BOWER, C.A.; WILCOX, L. V. Soluble salts. In: BLACK, C.A. (Ed.). *Methods of soil analysis*. Part 2. Chemical and microbiological properties. Madison: American Society of Agronomy, 1965. p.933-951.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Manual de métodos de análise de solos*. 2.ed. rev. e atual. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997. 212p.
- PEREIRA, J.R. Solos afetados por sais. In: CAVALCANTI, F.J.A. (Coord.) *Recomendações de Adubação para o Estado de Pernambuco*. 2.ed. Recife: IPA, 1998. p.76-82.
- RAIJ, B. van. *Fertilidade do solo e adubação*. São Paulo, Piracicaba: Ceres, Potafos, 1991. 343p.
- RAYMENT, G.E.; HIGGINSON, F. R. *Australian laboratory handbook of soil and water methods*. Melbourne: Inkata Press, 1992. 330p.
- RHOADES, J.D.; MIYAMOTO, S. Testing soils for salinity and sodicity. In: WESTERMAN, R. L. (Ed.). *Soil testing and plant analysis*. 3.ed. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p.299-336
- SOIL AND PLANT ANALYSIS COUNCIL. *Soil analysis handbook of reference methods*. London, CRC Press, 1999. 247p.
- SONNEVELD, C.; ENDE, J. van den. Soil analysis by means of a 1:2 volume extract. *Plant and Soil*, Dordrecht, v.35, p.505-516, 1971.
- SONNEVELD, C.; ENDE, J. van den.; BESS, S.S. de. Estimating the chemical composition of soil solutions by obtaining saturation extracts or specific 1:2 by volume extracts. *Plant and Soil*, Dordrecht, v.122, p.169-175, 1990.
- U.S. SALINITY LABORATORY STAFF. *Diagnosis and improvement of saline and alkaline soils*. Washington, DC.: U. S. Govt. Print. Office, 1954. (USDA Handbook 60)
- WARNCKE, D.D. Testing artificial growth media and interpreting the results. In: WESTERMAN, R.L. (Ed.). *Soil testing and plant analysis*. 3 .ed. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p. 337-435.

Capítulo 19

DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO INORGÂNICO EM SOLO PELO MÉTODO DA DESTILAÇÃO A VAPOR

Heitor Cantarella

Instituto Agronômico, Centro de Solos e Recursos Agroambientais, Caixa Postal 28, 13001-970 Campinas (SP).

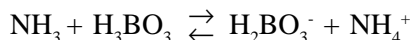
Paulo Cesar O. Trivelin

Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), Caixa Postal 96, 13400-970, Piracicaba (SP).

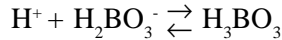
PRINCÍPIOS

As principais formas de N inorgânico presentes em solos (amônio, nitrato e nitrito) podem ser extraídas com diversas soluções de sais ou mesmo com água. Recuperações quantitativas dessas espécies químicas são geralmente obtidas com solução de KCl 2 mol L⁻¹; no entanto, para solos com pouca ou nenhuma argila do tipo 2:1, que fixa amônio, soluções 1 mol L⁻¹ de KCl ou 0,5 mol L⁻¹ de K₂SO₄ também têm sido utilizadas.

No método descrito, o extrato de KCl é destilado após a adição de MgO, empregado para alcalinizar o meio e converter o NH₄⁺ em NH₃, o qual é carregado por arraste de vapor e recolhido em solução de ácido bórico contendo uma mistura de indicadores. Em seguida, o extrato é tratado com liga de Devarda, para reduzir o NO₃⁻ e o NO₂⁻ a NH₃, o qual é também destilado por arraste de vapor e recolhido em um segundo frasco com o ácido bórico e os indicadores:



A quantidade de ácido sulfúrico padronizado usada na retrotitulação do borato de amônio é proporcional ao NH₄⁺ retido na solução de ácido bórico:



O nitrito e o nitrato são determinados ao mesmo tempo pois ambos são reduzidos pela liga de Devarda. Na maior parte dos solos, o teor de nitrito é muito baixo e, às vezes, o teor de nitrato + nitrito é computado apenas como nitrato. No entanto, se a quantificação do nitrito for necessária, esta é feita por diferença, realizando-se uma segunda determinação de nitrato em outra alíquota do extrato de KCl, após a destruição do nitrito com ácido sulfâmico.

A adição de liga de Devarda é facilitada se o frasco de destilação tiver uma saída lateral com tampa esmerilhada (Figura 19.1). Isso permite a rápida colocação da liga, o fechamento do frasco e o prosseguimento da destilação para determinar o nitrato.

O MgO é um alcalinizante brando e, em destilações rápidas (cerca de 3 a 5 minutos) não provoca a liberação de amônia da matéria orgânica dissolvida no extrato de KCl. A destilação com MgO pode ser feita em extrato decantado de KCl, sem filtrar. Porém, não convém guardar esse extrato por mais de um dia, pois podem ocorrer reações de mineralização que provocam a liberação de amônio da matéria orgânica.

O extrato filtrado pode, normalmente, ser mantido por dois ou três dias em geladeira. A maior parte dos papéis de filtro tem pequenas contaminações de amônia, capazes de afetar os resultados. É recomendável que os papéis de filtro sejam lavados com a solução extratora ($\text{KCl } 2 \text{ mol L}^{-1}$) e que a amostra em branco seja filtrada de modo semelhante ao dos extratos de solo.

Cuidado especial deve ser tomado na preservação das amostras de solo para a análise do N inorgânico. As concentrações de N inorgânico de amostras de solo úmidas, mesmo mantidas em geladeira ($T = +5 \text{ }^\circ\text{C}$), se alteram significativamente em poucos dias. A rápida secagem ao ar é eficiente para evitar alterações nos teores de nitrato, especialmente se as amostras secas forem guardadas em geladeira. No entanto, a secagem ao ar não garante boa preservação dos teores de NH_4^+ por mais de uma semana à temperatura ambiente ou por quinze dias em geladeira. Amostras congeladas ($T < -15 \text{ }^\circ\text{C}$), logo após a coleta no campo, podem preservar os teores de N inorgânico por vários meses (MATTOS JUNIOR et al., 1995).

Os procedimentos aqui relatados baseiam-se no método desenvolvido por BREMNER e KEENEY (1966).

EQUIPAMENTOS

1. Destilador de vidro, a vapor (Figura 19.1).
2. Frascos de destilação com braço lateral para a adição de liga de Devarda (Figura 19.1).

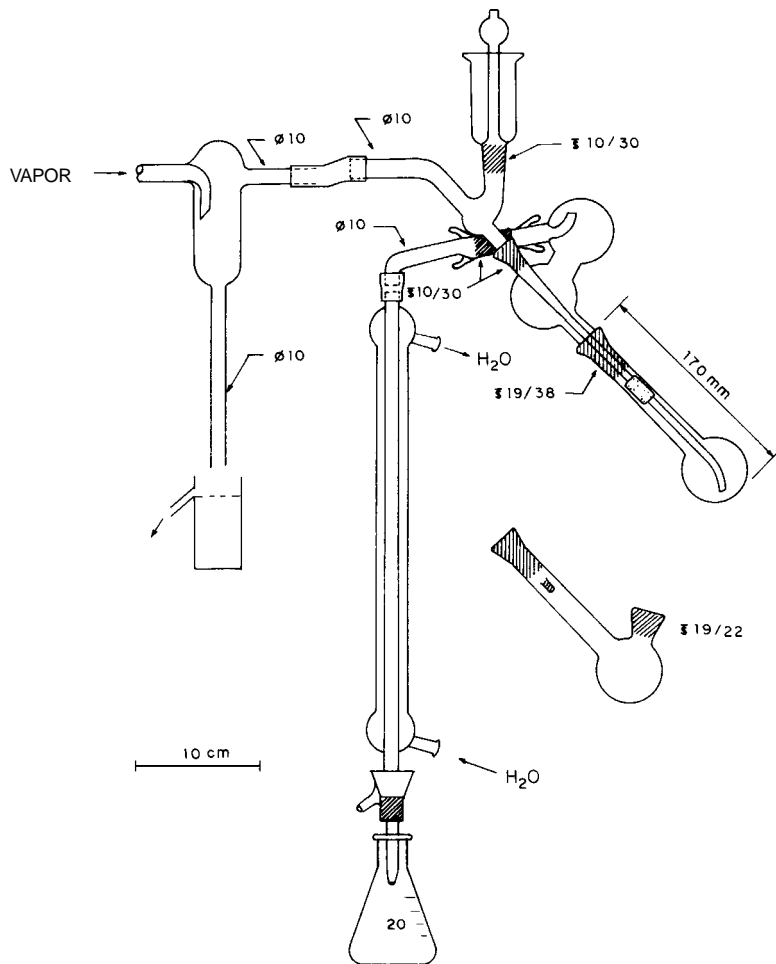


Figura 19.1. Conjunto de destilação de amônia por arraste de vapor. O tubo de destilação com saída lateral destina-se à determinação de nitrato + nitrito em seqüência à determinação de amônio. Modelo modificado por TEDESCO e GIANELLO (1979). Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Reproduzido com permissão.

REAGENTES

1. Solução KCl 1 mol L⁻¹. Dissolver 75 g de KCl com cerca de 700 mL de água desionizada. Completar o volume da solução em balão volumétrico de 1 L.

- *O KCl para extrair N inorgânico deve ser testado antes do uso. Vários lotes de KCl, de diferentes fabricantes, têm apresentado uma contaminação expressiva com amônio, comprometendo a determinação desse íon no solo. Resultados da titulação de destilados de provas em branco (apenas a solução de KCl, sem solo) feitas com produtos de boa qualidade, diferem pouco daqueles obtidos com a destilação de água desionizada.*
- *Para solos contendo argila do tipo 2:1, utilizar solução de KCl 2 mol L⁻¹ (150 g de KCl em 1 L de solução).*

2. Solução ácido-bórico com indicador

2.1 Mistura indicadora. Dissolver separadamente 1,0 g de verde de bromocresol e 0,66 g de vermelho de metila em cerca de 300 mL de etanol. Deixar agitando de um dia para o outro. Utilizar agitador magnético. Em seguida, misturar os dois indicadores e completar o volume para 1 L com etanol. Essa mistura pode ser preservada em geladeira por vários meses. Acondicionar em frasco próprio, identificar e datar.

2.2 Solução ácido bórico-indicador (20 g L⁻¹). Dissolver 100 g de H₃BO₃ em cerca de 3 L de água destilada quente. Acrescentar 100 mL da mistura indicadora (item 2.1) e agitar. Completar o volume a 5 L com água destilada. Em seguida, acrescentar NaOH 0,1 mol L⁻¹ cuidadosamente, gota a gota, sob agitação até que a solução tome uma cor vinho-escuro. Verificar se a solução apresenta uma coloração azul-clara brilhante quando adiciona-se 1 mL de água destilada a 1 mL da solução de H₃BO₃. Acondicionar em frasco de vidro, identificar e datar.

3. Solução de ácido sulfúrico 0,0025 mol L⁻¹. Dissolver 0,7 mL de ácido sulfúrico concentrado em 5 L de água desionizada. Agitar. Padronizar a solução com THAM (tris-hidroximetil amino metano, massa molar = 121,14 g mol⁻¹) usando vermelho de metila como indicador (dissolver 0,2 g de vermelho de metila em 60 mL de etanol e diluir com água a 100 mL). Para a padronização da solução de H₂SO₄ 0,0025 mol L⁻¹, pesar em balança analítica, em béquer de 50 ml, cerca de 0,009 g de THAM. Adicionar cerca de 10 mL de água desionizada para dissolver o reagente, 5 gotas do indicador vermelho de metila e proceder à titulação com H₂SO₄, utilizando

agitador magnético, até o ponto de viragem de amarelo para laranja. Realizar alguns testes, pois a viragem é difícil de visualizar. Efetuar três ou mais repetições, não sendo necessário que a massa do THAM seja exatamente igual para cada uma. Corrigir para a massa de THAM titulada, considerando a pureza do reagente. A padronização da solução de H_2SO_4 é dada por:

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{ (mmol mL}^{-1}\text{)} = \frac{m_{\text{THAM}} \times 0,5}{V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times 0,12114}$$

em que:

m_{THAM} é a massa, em g, de **THAM** usada na padronização do ácido sulfúrico; $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ é o volume, em mL, do ácido sulfúrico gasto na titulação; **0,5** é o fator para a reação do ácido sulfúrico com o THAM (0,5 mmol de H_2SO_4 por mmol de THAM); e **0,12114** é a massa molar do THAM, em g mmol^{-1} .

Expressar a concentração da solução de H_2SO_4 (fator do ácido sulfúrico) em mg N mL^{-1} do ácido gasto na titulação, multiplicando a concentração (em mmol mL^{-1}) do ácido por 28,02 (mg N mmol^{-1} de H_2SO_4). Um ácido 0,0025 mmol mL^{-1} tem um fator de 0,070 mg N mL^{-1} . Identificar e datar o frasco.

4. MgO calcinado. Colocar o MgO em cadinho de porcelana e aquecer a 700 °C em mufla por duas horas. Deixar esfriar em dessecador com KOH. Armazenar em frasco fechado, identificar e datar.

5. Liga de Devarda (liga metálica contendo 50% de Cu, 45% de Al e 5% de Zn). Utilizar a liga peneirada < 200 mesh moendo-a em moinho de bolas, se necessário).

6. Ácido sulfâmico 0,2 mol L^{-1} . Dissolver 2 g de ácido sulfâmico em 100 mL de água desionizada. Manter a solução sob refrigeração, armazenada em frasco de vidro com identificação e data do preparo.

PROCEDIMENTOS

1. Medir 5 cm^3 de solo em frasco de extração e adicionar 50 mL da solução KCl 1 mol L^{-1} . Agitar por 60 min e decantar por outros 30 min. Transferir, com pipeta volumétrica, uma alíquota de 25 mL do sobrenadante para frasco de destilação. Se for necessário preservar o extrato por mais de um dia, filtrar com papel de filtro rápido e guardar o extrato em geladeira.

- *Muitas vezes a determinação de N inorgânico em solos é feita com amostras úmidas, o que torna difícil medir seu volume. Nesse caso, é preferível pesar uma quantidade correspondente a cerca de 5 g de solo seco, determinar o teor de umidade e expressar a concentração em massa de solo seco. Se for conveniente, determinar a densidade global da amostra e converter os valores a volume de solo.*
- *Papéis de filtro geralmente contaminam o extrato com NH_4^+ . Realizar um teste prévio e, se necessário, lixiviar o papel de filtro, já dobrado, com duas ou mais porções de 10 mL de solução extratora de KCl 1 mol L^{-1} , antes de filtrar a suspensão de solo. Filtrar também a prova em branco.*

2. Determinação de N-NH_4^+ . Adicionar 0,2 g de MgO (utilizar medida calibrada) no frasco com o extrato de KCl e destilar por cerca de 4 minutos recolhendo aproximadamente 30 mL de destilado em béquer de 50 mL, com graduação de volume, contendo 5 mL de solução ácido bórico-indicador. A solução passa da cor vinho para azul à medida que se recolhe o líquido destilado.

3. Determinação de $\text{N-(NO}_3^- + \text{NO}_2^-)$. Utilizar o mesmo extrato de KCl no qual se determinou o N-NH_4^+ . Mantendo o frasco de destilação conectado ao destilador, acrescentar, pela saída lateral, 0,2 g de liga de Devarda (usar medida calibrada). Destilar até recolher cerca de 30 mL do destilado em béquer de 50 mL, contendo 5 mL de solução ácido bórico-indicador.

4. Determinação de N-NO_3^- . Após a determinação do N-NH_4^+ (item 2), adicionar 1 mL da solução de ácido sulfâmico ao extrato de KCl e agitar o frasco de destilação por alguns segundos para destruir o N-NO_2^- . Recolocar o frasco no destilador, acrescentar a liga de Devarda e proceder como na determinação do $\text{N-(NO}_3^- + \text{NO}_2^-)$, descrito no item 3.

5. Determinação de N-NO_2^- . O teor de nitrito pode ser obtido por diferença, destilando-se duas alíquotas do extrato de KCl de acordo com os procedimentos descritos nos itens 2 e 3, e 2 e 4 respectivamente.

6. Preparar provas em branco para as determinações de cada fração de N inorgânico analisada. Para isso, destilar 25 mL da solução extratora de KCl , acrescentando os reagentes específicos para cada fração e recolher o destilado em solução de ácido bórico indicador, como nos itens anteriores.

7. Para cada fração de N inorgânico ou prova em branco (itens 2, 3, 4, 5 e 6), titular o conteúdo do destilado recolhido na solução de ácido bórico-indicador, com solução padronizada de H_2SO_4 0,0025 mol L^{-1} . A viragem é de azul (ou verde) para rosa ou lilás-claro.

8. Cálculos dos teores de N-NH_4^+ , $\text{N-(NO}_3^- + \text{NO}_2^-)$, N-NO_3^- e N-NO_2^-

$$\text{N (mg kg}^{-1} \text{ ou mg dm}^{-3}\text{)} = \frac{(\text{V}_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ amostra}} - \text{V}_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ branco}}) \times \text{F}_{\text{ácido}} \times \text{V}_{\text{total}} \times 1.000}{\text{V}_{\text{destilado}} \times \text{m}_{\text{solo}}}$$

nos quais:

$\text{V}_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ amostra}}$ e $\text{V}_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ branco}}$ são os volumes de ácido sulfúrico, em mL, gastos nas titulações das amostras e das provas em branco, respectivamente; $\text{F}_{\text{ácido}}$ é o fator do ácido sulfúrico, em mg N mL⁻¹ de ácido; 1000 (g kg⁻¹) é o fator para converter g para kg (ou cm³ para dm³); V_{total} é o volume, em mL, do extrato de KCl; $\text{V}_{\text{destilado}}$ é o volume, em mL, da alíquota do extrato de KCl destilada e m_{solo} é a massa do solo, em g, ou o volume de solo, em cm³.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BREMNER, J.M.; KEENEY, D.R. Determination and isotope-ratio analysis of different forms of nitrogen in soils: 3. Exchangeable ammonium, nitrate, and nitrite by extraction-distillation methods. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, v.30, p.577-582, 1996.
- MATTOS JUNIOR, D.; CANTARELLA, H.; RAIJ, B. van. Manuseio e conservação de amostras de solo para preservação do nitrogênio inorgânico. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.19, p.423-431, 1995.
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C. Conjunto modulado em vidro para destilação a vapor de amônia pelo método Kjeldahl. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.3, p.61-63, 1979.
